

Лекция 11

«Гравиметрический анализ»

Рассматриваемые вопросы

- Вопрос 1. Сущность и методы гравиметрии
- Вопрос 2. Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости и растворимость
- Вопрос 3. Основные операции весового анализа
- Вопрос 4. Осадки и их свойства. Условия получения кристаллических и аморфных осадков
- Вопрос 5. Виды соосаждения
- Вопрос 6. Вычисления в гравиметрическом анализе

1. Сущность и методы гравиметрии

- **Гравиметрией** называют метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде соединения известного состава или в форме элемента.
- Аналитический сигнал - масса определяемого компонента

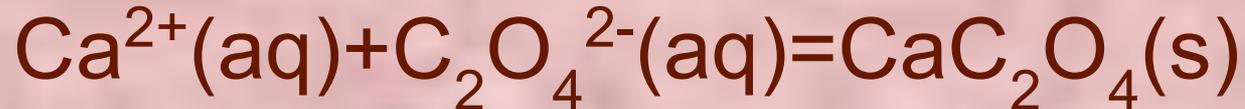
- Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях.
- Это наиболее точный из химических методов анализа. Относительная погрешность составляет 0.1-0.2% и определяется погрешностью взвешивания на аналитических весах.
- Отсутствует необходимость градуировки и стандартизации.
- Метод длителен, трудозатратен, но операционное время значительно меньше, чем время анализа.

- Макрометод: содержание определяемого компонента должно быть не менее 1%.
- Метод рентабелен, когда нужно проанализировать 1-2 образца.
- В гравиметрии используют реакции обмена, замещения, разложения и комплексообразования, а также электрохимические процессы.
- Гравиметрические определения осуществляют различными методами.

Классификация методов

- **1. Метод осаждения** – это метод, при котором навеску анализируемого вещества растворяют в воде и осаждают определяемый элемент в виде малорастворимого соединения, соблюдая необходимые условия осаждения. Полученный осадок отделяют от раствора (чаще всего фильтрованием), промывают, затем высушивают или прокаливают, получая *гравиметрическую* (весовую) форму. Массу определяемого компонента **m_a** рассчитывают по формуле:
 - $m_a = m_v F \cdot 100/a$ (%)
 - где m_a — масса высушенного или прокаленного осадка, г;
 - F — гравиметрический фактор, определяемый по химической формуле гравиметрической формы;
 - a — навеска анализируемого вещества, г.

Например



$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ – **осаждаемая форма**



CaO – **гравиметрическая форма**

Осаждаемая и гравиметрические формы
не совпадают

- **2. Методы выделения** основаны на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и точном взвешивании его.
- Например, при определении содержания золы в растительном материале, сжигают определенное количество (навеску) растения, взвешивают золу и вычисляют процентное содержание ее во взятом образце.

3. Метод отгонки – определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры. Так можно определять аммиачный азот в кормах, почве.

Пример:

Определение гидрокарбоната Na в таблетках antacid проводим в колбе со взвешенной адсорбционной трубкой CO₂ нужно уловить и взвесить.

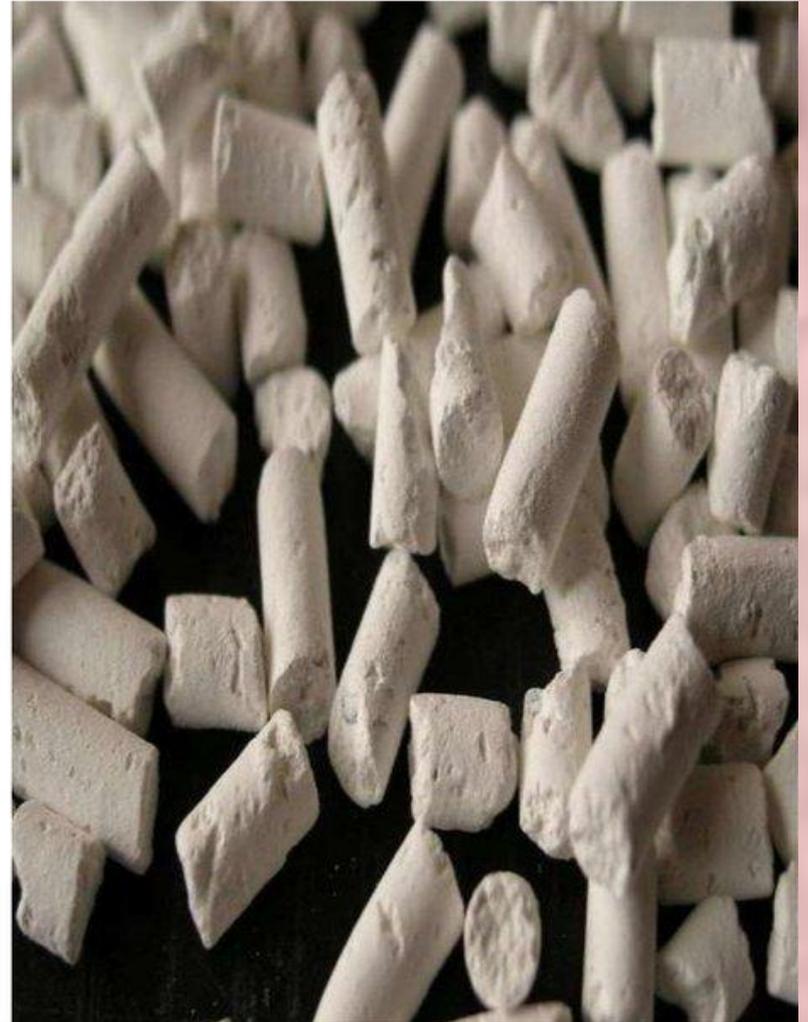


Углекислый газ поглощается адсорбционной трубкой. Для этого используют гидроксид натрия на неволокнистом силикагеле

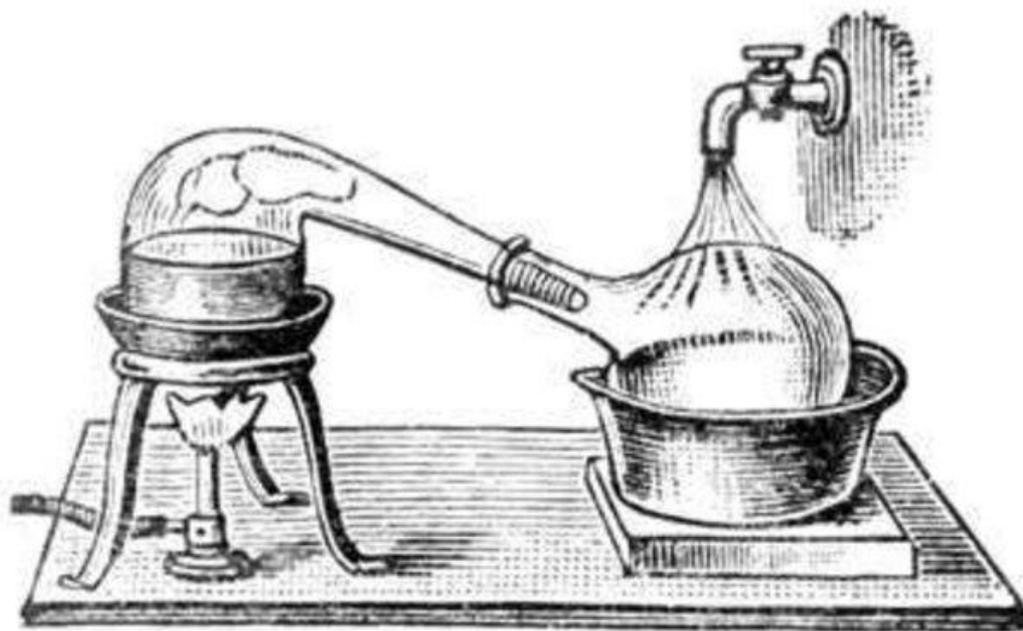


Варианты осуществления метода

- определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения и поглощают поглотителем.
- Расчёт ведут по изменению массы поглотителя



- отгоняемое вещество отгоняют и отгон (дистиллят) взвешивают



- вещество взвешивают, совершают отгон и вновь взвешивают.
- Расчёт производят по уменьшению массы навески.

• **Применение метода гравиметрии**

- В 1914 г. Ричардс получил нобелевскую премию «Гравиметрическое определение относительных атомных масс 27 элементов»
- Гравиметрия широко применяется для определения лактозы в молочных продуктах, гигроскопической влаги в почве, удобрениях, растительном материале, содержание сухого вещества в плодах и овощах, клетчатки, а также «сырой золы» в растительном материале, салицилатов в лекарственных препаратах, углекислого газа, бензальдегида и др.

2. Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости и растворимость

- *ПР количественно характеризует свойство малорастворимого электролита растворяться и называется произведением растворимости.*
- *как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.*

- ✦ В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению



- ✦ Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:

$$ПР(K_n A_m) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n,$$

- ✦ где $[K^{n+}]$ и $[A^{m-}]$ — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита $K_n A_m$;

- ✦ n, m — степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов.

- ✦ Например:

$$ПР(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

- ✦ Численные величины ПР малорастворимых электролитов приводятся в справочниках.

- 3. Основные операции весового анализа
- В ходе гравиметрического определения различают следующие операции:
 - 1) отбор средней пробы вещества и подготовку ее к анализу;
 - 2) взятие навески;
 - 3) растворение;
 - 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);

Основные операции весового анализа

- 5) фильтрование;
- 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания);
- 7) высушивание и прокаливание осадка;
- 8) взвешивание;
- 9) вычисление результатов анализа.

Отбор пробы:

- Способы отбора средних проб зависят от особенностей анализируемого материала, цели определения. Например, в производстве бывает необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала. При этом подготовка вещества к анализу сводится к отбору средней пробы. Она должна быть составлена из большого числа мелких порций, взятых в разных местах исследуемого материала. Если же исследуемый материал однородный, то не нужно брать многочисленные порции из разных мест материала.

Виды проб

- **Первичная** (генеральная) –отбирается большой массой.
- **Лабораторная**- измельченная и пропущенная через сито
- **Аналитическая**



- *Навеской называют количество вещества, необходимое для выполнения анализа.*
- *Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки с массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1—0,3 г.*

Основные этапы метода осаждения

- - взятие навески анализируемого образца,
- перевод её в раствор;
- перевод определяемого вещества в форму
осаждения (осаждение)

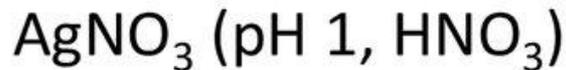
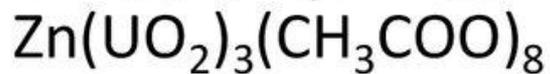
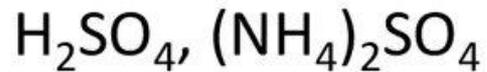


Выбор осадителя

- Осадитель выбирают, исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку:
- Должен быть летучим
- Должен обладать селективностью
- Необходимое количество осадителя вычисляют исходя из содержания осаждаемого иона в растворе и величины навески анализируемого вещества
- Опытным путем установлено, что для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя.

Природа осадителей:

Неорганические:



Природа осадителей

- **Органические:**

8-Оксихинолин – C_9H_6NOH

Диметилглиоксим - $C_4H_6(NO_2)_2$

а-нитрозо-в-нафтол – $C_{10}H_6NO(OH)$

Купферон – $C_6H_5NNO(OH_4)$

Неорганические:

- В качестве неорганических реагентов-осадителей применяют минеральные кислоты и соли аммония, так как их молекулы, адсорбированные на поверхности осадка, могут быть легко удалены при последующем нагревании или прокаливании

Органические:

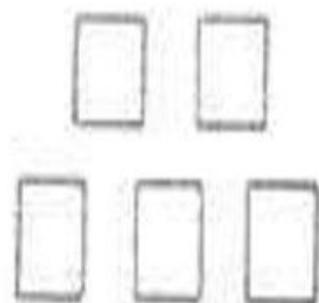
Применение органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, обладают рядом преимуществ по сравнению с использованием типичных неорганических реагентов:

- - внутрикомплексные соединения металлов, как правило, обладают очень незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого иона металла;
- - возможно селективное (специфическое) осаждение катиона какого-либо металла из раствора в присутствии катионов других металлов;
- - осадки с органическими реагентами имеют молекулярную кристаллическую решетку, что уменьшает их загрязнение примесями за счет поверхностной адсорбции.

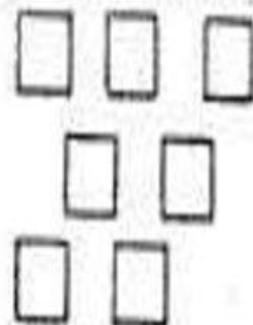
Требования к осаждаемой форме

- Получающийся осадок (осаждаемая форма) должен:
- обладать как можно меньшей растворимостью в воде
- легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей
- при прокаливании полностью превращаться в весовую форму.

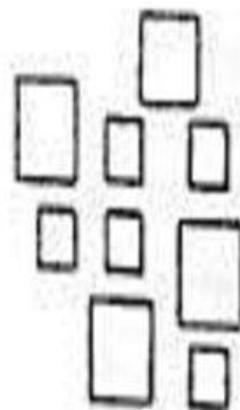
Вот три типа осадков различной дисперсности:



I



II



III

- I - осадок крупнокристаллический, однородный по дисперсности;
II - осадок мелкокристаллический, однородный по дисперсности;
III - осадок состоит из кристаллов различных размеров.

Весовая (гравиметрическая) форма

- должна точно соответствовать определенной химической формуле
- не должна изменять своей массы на воздухе из-за поглощения паров воды и двуокиси углерода или вследствие частичного разложения
- иметь возможно большую молекулярную массу и содержать как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле

Виды осадков

кристаллический

аморфный

Размеры частиц осадка

$10^{-7} - 10^{-4}$ коллоидные суспензии (самопроизвольно не отстаиваются)	10^{-2} крупно-кристаллические осадки (отстаиваются самопроизвольно)
---	--

Размер частиц зависит от:

- растворимости;
- температуры;
- концентрации растворов;
- скорости осаждения;
- перемешивания.

Относительное пересыщение

$$R_s = \frac{Q - S}{S}$$

1925 г. фон Веймарн

где S – растворимость, Q – концентрация в данном месте, в данный момент времени (мгновенная).

Экспериментальный контроль размера частиц

1. Увеличение T

приводит к росту растворимости осадка; R_S уменьшается. Это приводит к увеличению размера частиц.

2 Увеличение концентрации

приводит к росту Q , т.е. к росту R_S и как следствие к уменьшению размера частиц

3. Перемешивание раствора

приводит к уменьшению Q , т.е. R_S уменьшается и размер частиц увеличивается

4. Снижение S ,

тем больше относительное пересыщение R_S , тем меньше размер частиц.

Вопрос 4. Осадки и их свойства. Условия получения кристаллических и аморфных осадков

- ▶ В общем случае малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению



- ▶ Тогда правило произведения растворимости получает такое математическое выражение:
 $ПР(K_n A_m) = [K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n,$
- ▶ где $[K^{n+}]$ и $[A^{m-}]$ — равновесные концентрации катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролита $K_n A_m$;
- ▶ n, m — степени, в которые необходимо возвести концентрации ионов.
- ▶ Например:
- ▶ $ПР(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$
- ▶ Численные величины ПР малорастворимых электролитов приводятся в справочниках.

Механизм образования осадков идет 2-мя путями:

- зародышеобразование (образование центров кристаллизации);
- рост уже образовавшихся кристаллов.

Правила получения кристаллического осадка

Осаждение необходимо проводить

1. из горячих,
2. разбавленных растворов
3. при перемешивании,
4. медленно по каплям добавляя осадитель для получения крупнокристаллического осадка.
5. Кроме того осадок на несколько часов оставляют для старения.

Аморфные осадки

Коллоидные суспензии не используются в гравиметрии. Однако при внешнем воздействии, повышении температуры, добавлении электролита коллоидные частицы объединяются, давая аморфную массу в результате процесса ***коагуляции***

Коагуляция - это агломерация (укрупнение) коллоидных частиц, оседающих под действием силы тяжести (седиментация)

В обычных условиях (без внешнего воздействия) коллоидные растворы устойчивы, т. к. коллоидные частицы заряжены. Частицы с одинаковыми зарядами отталкиваются. Поэтому раствор устойчив во времени. Частицы заряжены из-за наличия двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности, образующийся в результате адсорбции (удерживания на поверхности).



Ионы серебра находятся в первом слое, а второй слой составляют нитрат ионы (адсорбционный слой)

Обратным процессом *коагуляции* является **пептизация**

Пептизация – процесс возвращения к исходному состоянию скоагулированного коллоида (нежелательный процесс).

Пептизацию предотвращают промыванием аморфного осадка раствором летучего электролита. Например для AgCl используют раствор HNO_3

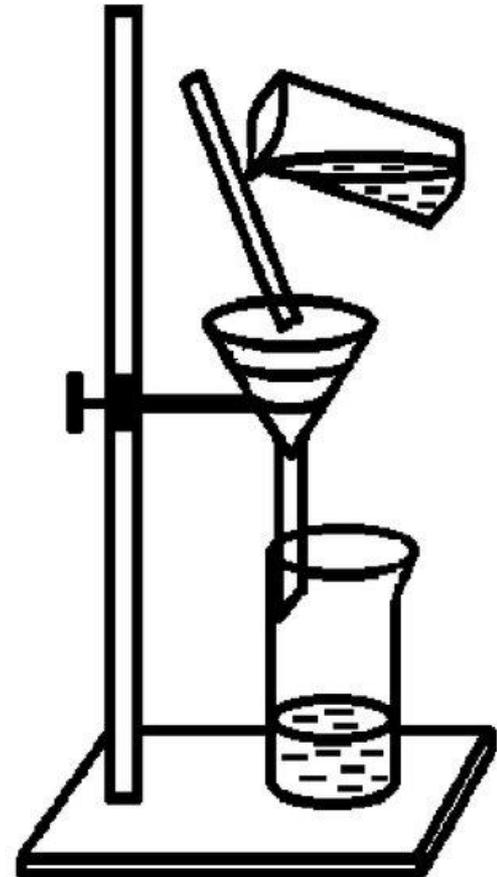
Виды соосаждения

- Окклюзия — процесс захвата примесей микрокомпонента внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента. Устраняется переосаждением
- Изоморфное соосаждение — процесс образования «смешанных кристаллов» с ионами основного компонента и микрокомпонента, имеющими близкие радиусы. Например, осадок сульфата бария может увлекать с собой из раствора примеси перманганата калия, так как эти вещества изоморфны, т.е. образуют совместную пространственную кристаллическую решетку.
- Устраняется введением в раствор электролита-комплексообразователя.

- Соосаждение с образованием химических соединений с осаждаемым веществом и присутствующими в растворе примесями также довольно распространено.
- Соосаждение в результате поверхностной адсорбции примесей осадком особенно часто встречается при осаждении аморфных веществ, имеющих разветвленную поверхность (гидроксиды железа и алюминия, кремневая кислота и т. п.).
- Устраняется длительным промыванием осадка.

Фильтрация осадка

- отделение осадка от раствора (фильтрация) и удаление примесей (промывание)
- неправильно



Беззольные
фильтры

Черная
лента
(самые
крупнопорис-
тые)

Белая лента
(средней
плотности)

Синяя лента
(мелкопорис-
тые)
баритовые



Фильтры обеззоленные
СИНЯЯ ЛЕНТА

ТУ 2642-001-42624157-98

кол-во в пачке 100 шт.
диаметр фильтра 110 мм

масса золы 1ф. **2,647**

ООО «РЕАКОН»
г. Воронеж

дата изготовления **СЕНТЯБРЬ 2018**

тел. 8(473) 2391-193
direktor@reakon-v.ru

БЕРЕЧЬ ОТ ВЛАГИ!



Фильтры обеззоленные
КРАСНАЯ ЛЕНТА

ТУ 2642-001-42624157-98

кол-во в пачке 100 шт.
диаметр фильтра 90 мм

масса золы 1ф. **0,005**

ООО «РЕАКОН»
г. Воронеж

дата изготовления **СЕНТЯБРЬ 2018**

тел. 8(473) 2391-193
direktor@reakon-v.ru

БЕРЕЧЬ ОТ ВЛАГИ!



фильтры обеззоленные
для анализов
(ТУ 2642-001-68085491-2011)

БЕЛАЯ ЛЕНТА
d=15,0 см

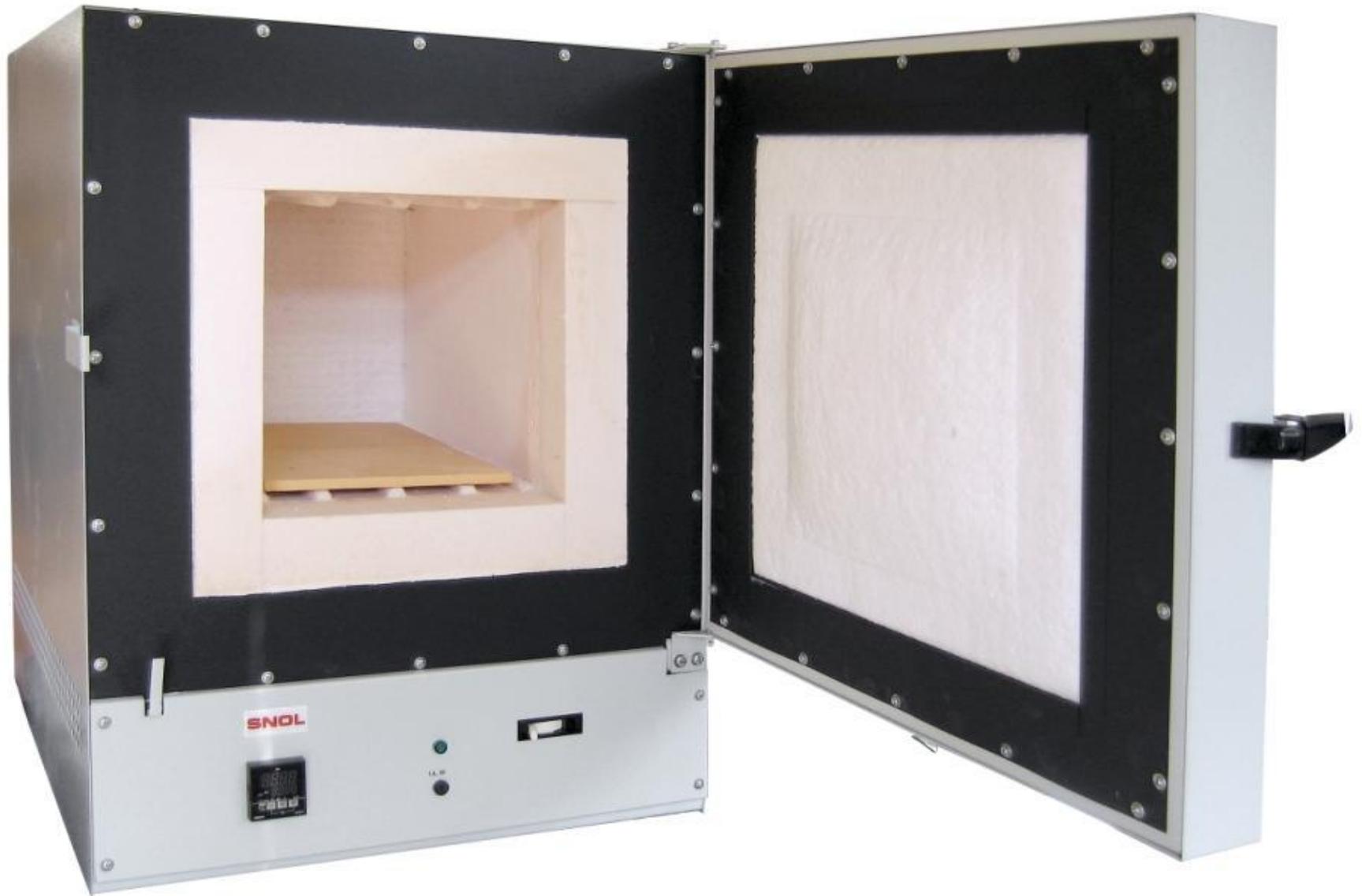
количество – 100 шт.
масса золы одного фильтра – не более 0,00133

ООО «МЕЛИОР XXI»
WWW.FILTRLAB.RU



Прокаливание









- - взвешивание гравиметрической формы на аналитических весах;
- - расчет результатов анализа



Расчеты в гравиметрии

Вычисление результата анализа

- Гравиметрический фактор, F

$$F = aMr \text{ (определяемого в-ва)} / bMr \text{ (г.ф.)}$$

- $m(A) = F \cdot m(\text{г.ф.})$

- $W = F \cdot m \text{ (г.ф.)} / m \text{ (нав.)}$

- Фактор пересчета (F) представляет собой отношение атомной (или молекулярной) массы определяемого вещества к молекулярной массе вещества, находящегося в осадке: