

Гравиметрический анализ (ГА)-

метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества, выделенного либо в чистом состоянии, либо в виде соединения точно известного состава

ГА базируется на:

- Закон сохранения массы:** масса реагентов равна массе продуктов реакции;
- Закон постоянства состава:** количественный состав химически чистых веществ не зависит от способа их получения;
- Закон эквивалентов:** объемы растворов двух разных веществ, реагирующих друг с другом без остатка, обратно пропорциональны нормальностям этих растворов.

<i>Достоинства</i>	<i>Недостатки</i>
Высокая точность (обычно погрешность составляет 0,1—0,2 %)	Длительность проведения анализа
Отсутствие необходимости в предварительной градуировке измерительных приборов и приготовлении серии стандартных растворов	Необходимость проверки качества весовой формы, которая не должна содержать примесей, а ее состав должен быть известен достоверно

Методы гравиметрического анализа

Метод отгонки, когда изучаемый компонент отделяют от анализируемой пробы, переводя его в газообразное состояние, и измеряют массу вещества после отгонки или массу остатка.

Различают :

□ **Прямые** методы: определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения и поглощают поглотителем (либо конденсируют). Расчёт ведут по изменению массы поглотителя.

□ **Косвенные** методы: вещество взвешивают, отгоняют летучее соединение и вновь взвешивают. Расчёт производят по уменьшению массы навески

Метод выделения, когда изучаемый компонент выделяют из раствора, например, электролизом на электроде, который взвешивают до и после проведения погружения в раствор

Термогравиметрический метод, сущность которого заключается в измерении массы определяемого вещества при нагревании. Он требует специального прибора - дериватографа, который способен непрерывно записывать изменение массы вещества в процессе нагрева.



Методы гравиметрического анализа

Метод осаждения – основной метод, общая схема которого довольно проста: изучаемый компонент раствора вступает в реакцию с избытком реагента (осадителем) и образует малорастворимый продукт, который отделяют (фильтруют), промывают, высушивают (или прокаливают) и взвешивают на аналитических весах. Зная массу и состав осадка, вычисляют содержание определяемого компонента в исходном образце.

ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ:

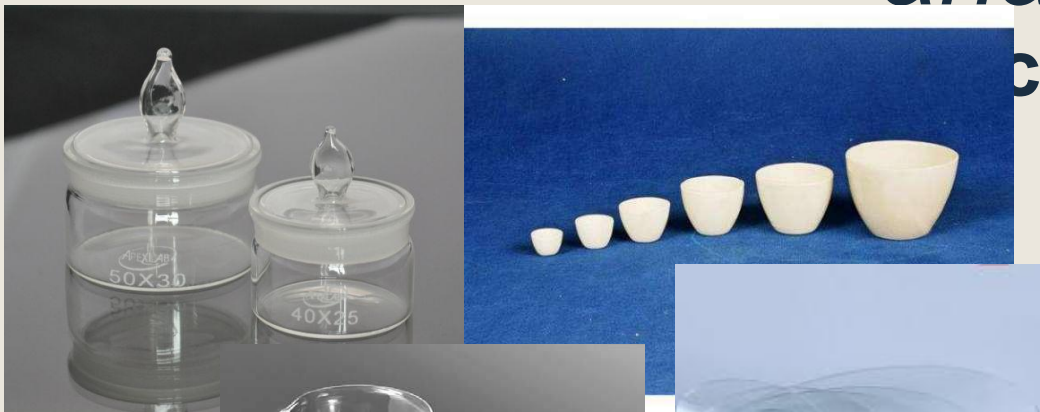
1. Взвешивание	4. Отделение осадка (фильтрование и промывание)
2. Растворение	5. Высушивание и прокаливание
3. Осаждение	6. Расчеты

Инструменты гравиметрического анализа:

Стеклянная посуда:

стеклянный бюкс, для взвешивания твердых и жидких веществ;

- ✓ фарфоровый тигель для озоления фильтров и прокаливания осадков;
- ✓ тонкостенные химические стаканы объемом 100, 200 и 400 мл для осаждения, растворения веществ и т.п.;
- ✓ часовые стекла;
- ✓ стеклянные палочки с резиновыми наконечниками для перенесения жидкостей при фильтровании, для перемешивания, собирания частичек осадка со стенок стакана и т.п.;
- ✓ воронка для фильтрования и промывания осадков;
- ✓ беззольные бумажные фильтры;
- ✓ промывалка с бидистиллированной водой;
- ✓ эксикатор с осушителем для охлаждения и хранения осадков.



Инструменты гравиметрического анализа:

Оборудование:



Средства измерения:

- ✓ технические весы (точность взвешивания 0,01 г);
- ✓ аналитические весы (точность взвешивания 0,0001 г)



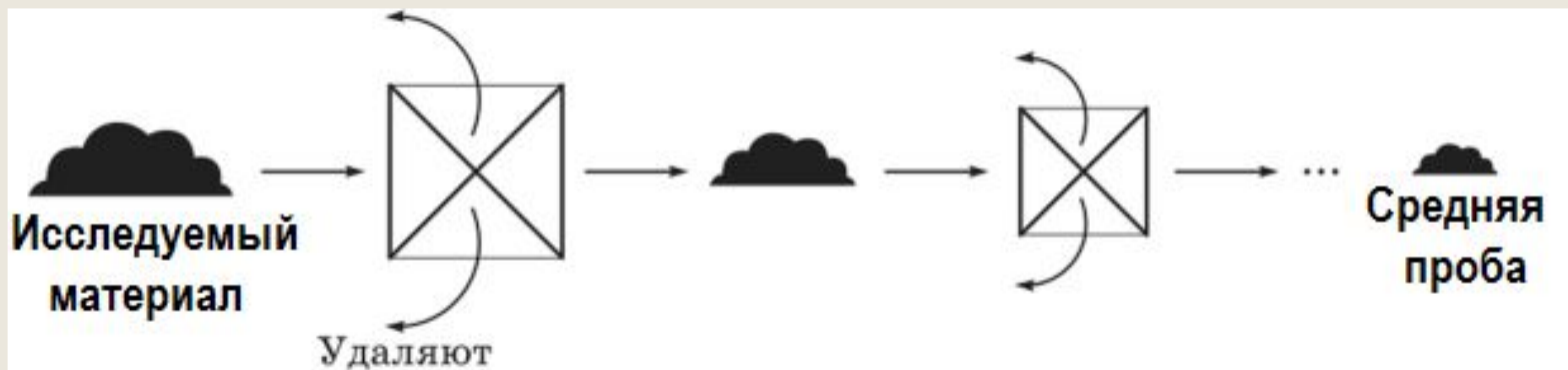
Вспомогательное оборудование:

- ✓ электрическая плитка;
- ✓ сушильный шкаф;
- ✓ муфельная печь для термической обработки, сушки и прокаливания продуктов анализа.



1. Взвешивание

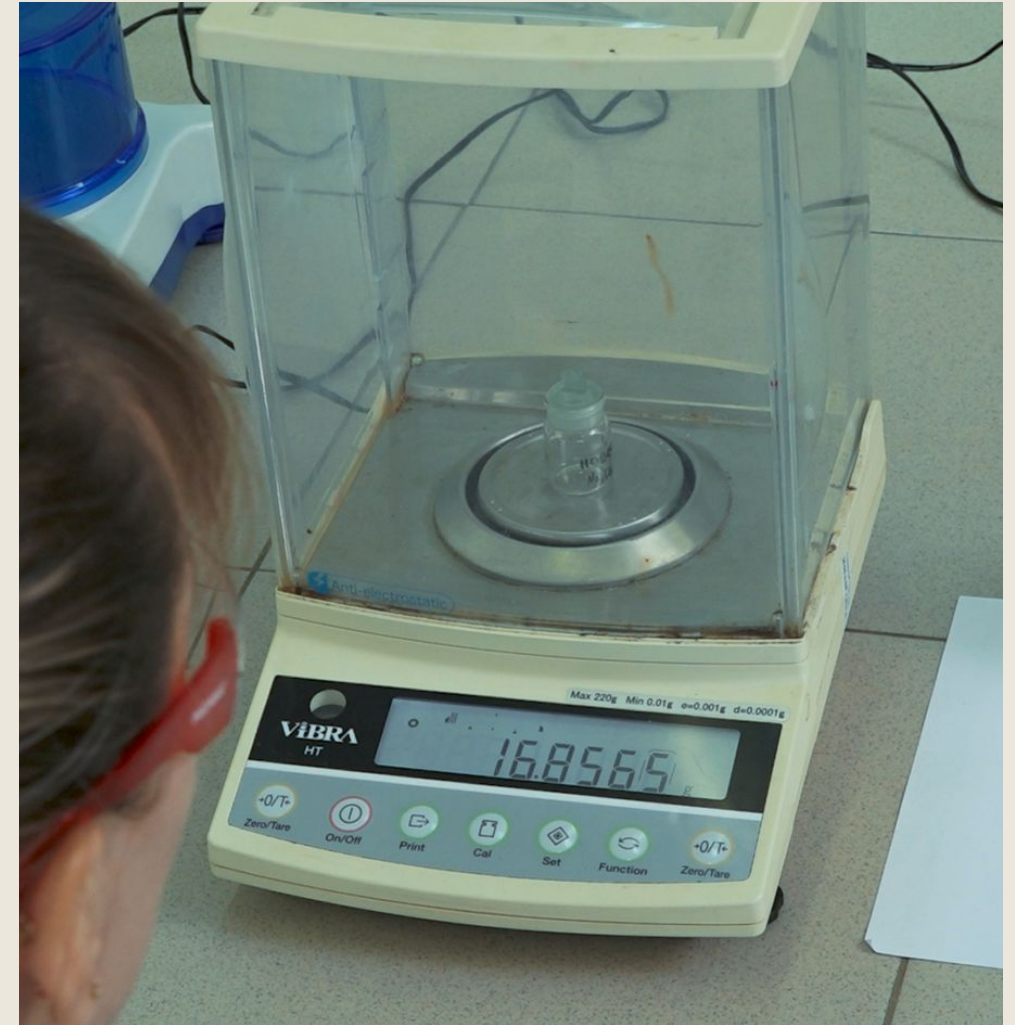
Для взвешивания используются **навески** массой от 0,1 до 0,5 грамм из *средней пробы*, которая составляется из как можно большего числа проб, взятых из случайных точек материала методом квартования: пробы при этом тщательно измельчаются, перемешивают, затем выкладываются в форме квадрата, делятся диагоналями, после чего 2 противоположных треугольника отбрасываются, а другие снова смешиваются, и так до тех пор, пока не останется порядка 25 г вещества.



1. Взвешивание

Техника взвешивания навески:

- 1) Взвесить на аналитических весах чистый сухой бюкс (или другую подходящую химическую посуду), а затем, поместив ее на технические весы, насыпать в него анализируемое вещество с точностью 0,01 г. После этого наполненный бюкс повторно взвесить на аналитических весах. Разница в весовых значениях пустого и полного бюкса даст массу навески. Чтобы перенести исследуемое вещество в стакан, сначала его осторожно высыпают, а затем смывают из промывалки растворителем частицы, оставшиеся на стенках бюкса.
- 2) Пустой и наполненный анализируемым веществом бюкс взвешивают на технических весах. Затем наполненный бюкс взвешивают на аналитических весах. После этого пересыпают вещество в химический стакан или колбу и взвешивают пустой бюкс на аналитических весах. Массу навески находят по разности двух взвешиваний на аналитических весах.

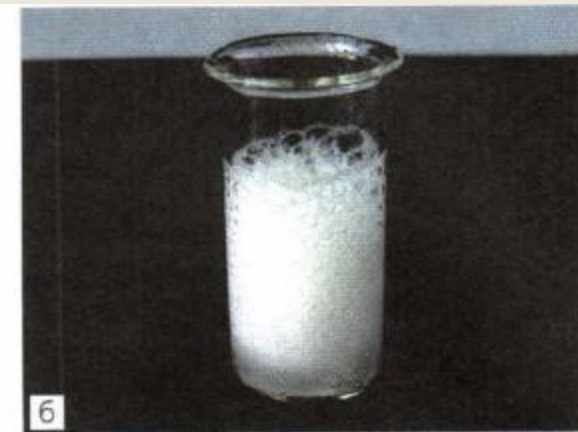


2. Растворение

Основные этапы:

1) Выбор растворителя. Выбор обуславливается максимально возможным растворением навески. Нередко для этих целей применяются вода, неорганические кислоты или их смеси, а также растворы щелочей. Так, металлы и их сплавы, оксиды, сульфиды и другие соли чаще всего растворяют в концентрированных или разбавленных кислотах.

2) Процесс растворения навески ведется в химическом стакане подходящего объема (а,б,в). Важно не допустить потерь вещества, которые могут происходить при разбрызгивании раствора из-за чрезмерно активной реакции или выделения пузырьков газа. Растворитель следует добавлять постепенно, малыми порциями, вливая его по внутренней стенке стакана. Порой для ускорения процесса растворения содержимое стакана нагревают.



3. Осаждение -

количественный перевод в осадок определяемого компонента

Ведется в химическом стакане вместимостью 200-300 мл, при нагревании. Осадитель добавляется из пипетки, бюретки или стаканчика по внутренней стенке стакана при непрерывном перемешивании раствора стеклянной палочкой, не касаясь ею стенок или дна стакана. Когда осадок соберется на дне и жидкость над осадком станет прозрачной, к ней приливаются несколько капель раствора осадителя, чтобы убедиться в полноте осаждения. Если в месте падения капель раствора осадителя не появляется муть, то полнота достигнута.

Процесс образования осадков:

- 1) Зарождение мельчайших частиц осадка - зародышевых или первичных кристаллов, которые растут в трех измерениях. *Время с момента смешивания растворов до появления видимого осадка называют индукционным периодом. Продолжительность его зависит от природы осадка: например, он очень мал для хлорида серебра, на сравнительно велик для сульфата бария;*
- 2) Первичные кристаллы, сталкиваясь в растворе с ионами, растут до макрочастиц за счет химического взаимодействия (агрегация);
- 3) Образование более крупных частиц (агрегатов);
- 4) Выпадение осадка в виде малорастворимого соединения. *Этот процесс может идти двумя путями, которые определяют форму осадка - кристаллического или аморфного.*

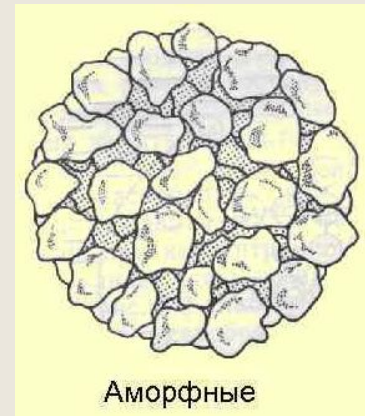
3. Осаждение

Осадок

Кристаллический –

когда при прибавлении в раствор осадителя не появляются новые центры кристаллизации.

Раствор некоторое время остается в перенасыщенном состоянии, а затем выделение вещества из раствора происходит на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут, образуя осадок



Аморфный –

образуется, когда прибавление каждой порции осадителя вызывает быстрое возникновение в растворе большого количества мельчайших зародышевых кристаллов, которые растут в результате их соединения в более крупные агрегаты, оседающие под действием силы тяжести

3. Осаждение

Условия осаждения кристаллических осадков

- Осаждение ведется из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;
- Осадитель прибавляется очень медленно, по каплям (особенно в начале осаждения);
- Непрерывное перемешивание раствора стеклянной палочкой;
- Осаждение из горячего раствора ведется горячим раствором осадителя;
- Необходимо оставить осадок для созревания, которое происходит обычно при нагревании, когда осадок находится в контакте с маточным раствором. Этот процесс приводит к уменьшению общей поверхности осадка и увеличению среднего размера его частиц. В стадии созревания более крупные кристаллы растут за счет растворения мелких кристаллов, что облегчает фильтрование осадка.

Условия осаждения аморфных осадков

- Осаждение ведется из горячего раствора, в присутствии горячего раствора электролита (коагулятора);
- Осаждение ведется из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;
- Осадок не рекомендуется оставлять в соприкосновении с раствором длительное время, так как он легко загрязняется вследствие адсорбции, осадки могут подвергаться необратимым изменениям, что делает невозможным их последующее фильтрование.

3. Осаждение

Загрязнение осадков –

сопряженное осаждение (соосаждение) примесей с выпадающим в осадок малорастворимым соединением, вызываемое следующими явлениями:

Адсорбция. Адсорбция ионов на поверхности твердой фазы характерна для всех осадков, но больше всего она присуща веществам, обладающим относительно большой поверхностью, т. е. аморфным осадкам. В первую очередь на поверхности осадка адсорбируется ион, входящий в состав кристаллической решетки и находящийся в избытке.

Окклюзия. Это вид осаждения, при котором примеси захватываются растущими кристаллами и распределяются по всему осадку неравномерно. Примеси занимают те места, где в кристаллической решетке осадка имеются дефекты. Если при формировании осадка в кристаллах образуются трещины или пустоты, они заполняются растворителем с растворимыми примесями, находившимися в растворе во время осаждения.

Изоморфные включения (образование смешанных кристаллов). Это явление имеет место в том случае, когда в растворе находятся соединения, кристаллизующиеся в одинаковых геометрических формах и имеющие одинаковые размеры кристаллических решеток. Одно из таких изоморфных соединений может частично заместить в кристалле другое, и в результате образуются смешанные кристаллы.

3. Осаждение

При высушивании и прокаливании многие осадки претерпевают химические изменения и часто взвешивают не то соединение, которое было получено при осаждении. Поэтому в гравиметрическом анализе различают две формы: *осаждаемую и гравиметрическую.*

Требования к осаждаемой форме

- Осаждаемая форма должна обладать достаточно малой растворимостью, так как анализируемое вещество практически должно осаждаться полностью.
- Желательно, чтобы структура осадка давала возможность с достаточной скоростью вести его фильтрование и отмывание от примесей.
- Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полностью превращалась в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме

- Точное соответствие состава гравиметрической формы химической формуле.
- Достаточная химическая устойчивость гравиметрической формы (например, она не должна поглощать водяных паров или CO_2 из воздуха, не должно подвергаться окислению или восстановлению, разложению и т.д.).
- Желательно, чтобы содержание определяемого компонента в гравиметрической форме было как можно меньшим, так как уменьшается ошибка при взвешивании, потери от растворимости осадка или от недостаточно полного перенесения его на фильтр и т. д.

4. Отделение осадка

Этот процесс проводится путем **фильтрования** раствора после его созревания, либо после осаждения.

В качестве оборудования и материалов применяются:

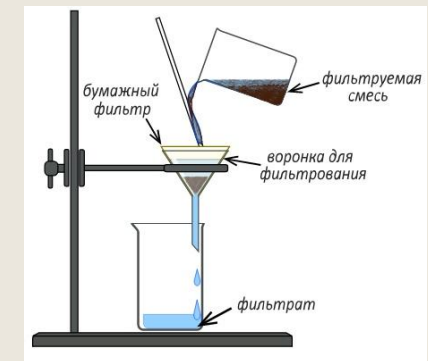
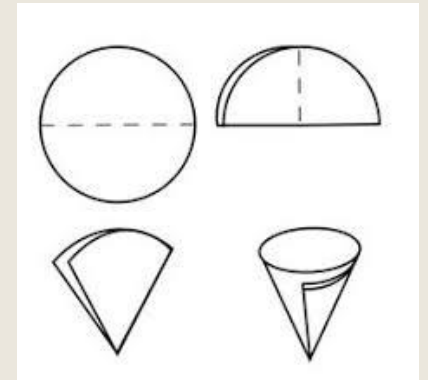
фильтрующие тигли двух типов: фарфоровые и стеклянные. Дно первых неглазурированное и пористое, причем в зависимости от диаметра пор они различаются по номерам. Дно стеклянных фильтров является пористой стеклянной пластинкой с различным размером пор. Обычно промывание тиглей и фильтрование через них осадков проводят с отделением жидкости под вакуумом.

беззольные бумажные фильтры, с удаленными минеральными веществами. Масса золы, образующийся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает настолько мала, что ею пренебрегают. Фильтры различаются по диаметру (6,7,9,11 см.) и по плотности бумаги на:

- ✓ *Черная (или красная) лента* - наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые фильтры; их используют для отделения студенистых аморфных осадков ряда гидроксидов;
- ✓ *Белая лента* - фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства осадков;
- ✓ *Синяя лента* - фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; применяют их для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария и оксалата кальция.

4. Отделение осадка

- 1) Подбирается стеклянная воронка с углом 60° и такого размера, чтобы фильтр не доходил до верхнего края ее на 5-10 мм. Круглый фильтр сначала перегибается по диаметру пополам, затем еще раз складывается вдвое. Затем фильтр раскрывается, вкладывается в воронку, расправляется и смачивается дистиллированной водой. Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр сильно замедляет фильтрование.
- 2) Собирается установка для фильтрования и начинается *декантация*, т.е. осторожное сливание отстоявшейся жидкости с осадка. Жидкость сливается на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно.
- 3) Когда почти весь раствор слит, в стакан наливают некоторое количество *промывной жидкости* из промывалки, взмучивают осадок, дают осадку осесть и вновь сливают жидкость на фильтр. Эту операцию повторяют 2-3 раза, после чего осадок количественно (т.е. полностью без потерь) переносят на фильтр. Для этого осадок размешивают в небольшом объеме промывной жидкости и осторожно сливают по палочке на фильтр.
- 4) После того, как весь осадок переведен на фильтр, его промывают несколько раз на фильтре небольшими порциями промывной жидкости. Каждую последующую порцию промывной жидкости быстро приливают после первого стекания предыдущей.
- 5) После промывания осадка делают *пробу на полноту удаления примесей*. Для этого собирают из воронки в пробирку небольшую порцию фильтрата и прибавляют к нему реактив, дающий характерную реакцию с удаляемым из осадка ионом. Например, выполняя пробу на полноту удаления Cl^- из осадка BaSO_4 берут 1-2 мл фильтрата, подкисляют его азотной кислотой и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают.



5. Высушивание и прокаливание

Высушивание или прокаливание осадка продолжается до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно указывает на полноту удаления летучих примесей – растворителя, адсорбированных солей аммония и т.д. Осадки, полученные в результате реакции с органическими осадителями, как правило, **высушивают**, а осадки неорганических соединений **прокаливают**.

Для этого полученный осадок в воронке помещается на 20-30 мин в сушильный шкаф при температуре 90-105°C или прокаливается в фарфоровых или платиновых тиглях и доводится до постоянной массы.

Техника доведения осадков (тиглей) до постоянной массы:

- Пустой тигель или тигель с осадком берется щипцами за край и помещается в муфельную печь. После 25-30 мин прокаливания его вынимают из печи, переносят в эксикатор и так оставляют на 15-20 мин около весов, после чего приступают к взвешиванию;
- Взвесив пустой тигель или тигель с осадком на аналитических весах, его снова прокаливают 15-20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Масса пустого тигля или тигля с осадком считается постоянной, если результаты нескольких последовательных взвешиваний различаются не более чем на $\pm 0,0002$ г.



6. Расчеты

Результат гравиметрического анализа рассчитывается по формуле:

$$x = m \frac{M(x)}{M(\text{г.ф.})},$$

где x – масса определяемого вещества; m – масса гравиметрической формы, полученной после высушивания или прокаливания осадка; $M(x)$ и $M(\text{г.ф.})$ – соответственно молярные массы определяемого вещества и гравиметрической формы (г/моль).

Отношение $M(x)/M(\text{г.ф.}) = F$ называют *гравиметрическим фактором* (гравиметрическим множителем) или фактором пересчета. Его числовые значения рассчитаны и приведены в справочниках. Следовательно,

$$x = mF$$

При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым.

$$F = \frac{\nu_1 M(x)}{\nu_2 M(\text{г.ф.})}.$$

- Например, если определяемым веществом является Fe_3O_4 , а гравиметрической формой Fe_2O_3 , гравиметрический фактор будет равен:

$$F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

6. Расчеты

Пример 1. Найти массу магния в образце, если масса осадка $Mg_2P_2O_7$ равна 0,3515 г.

Решение:

$$F(Mg/Mg_2P_2O_7) = 2M(Mg) / M(Mg_2P_2O_7) = 2 \cdot 24,31 / 222,62 = 0,2184$$

$$m(Mg) = m_{гр.формы} \cdot F(Mg/Mg_2P_2O_7) = 0,7677 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитать массовую долю бария в образце хлорида бария, если для анализа была взята навеска 0,5082 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, масса прокаленного осадка была равна 0,4846 г.

Решение:

Гравиметрически барий определяют путем его осаждения в виде осадка $BaSO_4$. Сульфат бария является гравиметрической формой бария:

$$F(Ba/BaSO_4) = M(Ba) / M(BaSO_4) = 137,4 / 233,4 = 0,5887$$

$$\omega(Ba) = \frac{m_{гр.формы} \cdot F(Ba / BaSO_4) \cdot 100}{m_{навески}} = \frac{0,4846 \cdot 0,5887 \cdot 100}{0,5082} = 56,11\%$$

6. Расчеты

Пример 3. Сколько граммов железа содержится в образце $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, если при его гравиметрическом определении измеренная масса гравиметрической формы Fe_2O_3 была равна 0,1000 г?

Решение:

Найдем соотношение молярных масс определяемого вещества (Fe), его гравиметрической формы (Fe_2O_3) и анализируемого образца ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$) по их химическим формулам:

В $2M(Fe_3Al_2Si_3O_{12})$ содержится $3M(Fe_2O_3)$, но $6M(Fe)$.

Следовательно, $F(Fe/Fe_2O_3) = 6M(Fe) / 3M(Fe_2O_3) = 0,6988$,

тогда

$$m(Fe) = 0,6988 \cdot 0,1000 = 0,0699 \text{ г}$$