

Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический анализ

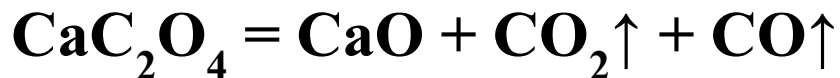
- количественный химический анализ, основанный на измерении массы определяемого вещества или продукта его химического превращения, гравиметрической формы.

Классификация методов гравиметрического анализа

- **Метод осаждения**

Например: $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2(\text{NH}_4)\text{Cl}$,

где CaC_2O_4 будет являться осаждаемой формой, которая при прокаливании изменяет свой состав и переходит в гравиметрическую форму:



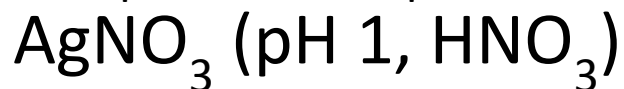
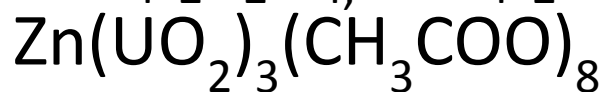
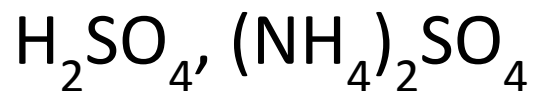
- **Метод выделения** определение золы в твердом топливе
- **Метод отгонки** анализ карбонатов на содержание диоксида углерода, кристаллизационной воды, некоторых нитратов

Схема гравиметрического анализа методом осаждения

- метод основан на довольно простой общей схеме определения, когда навеску анализируемого образца ($m_{\text{нав}}$), содержащего *определяемое вещество* (A), переводят в раствор и добавляют избыток *реагента-осадителя* (B). Образовавшийся осадок (*осаждаемая форма*) отфильтровывают, промывают, высушивают (прокаливают) до постоянной массы (*гравиметрическая форма*) и взвешивают на аналитических весах:
 - *Погрешность взвешивания 0,0002 г*
 - $A + B = AB$

Природа осадителей:

Неорганические:



Природа осадителей

- **Органические:**

8-Осихинолин – C_9H_6NOH

Диметилглиоксим - $C_4H_6(NO)_2$

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:

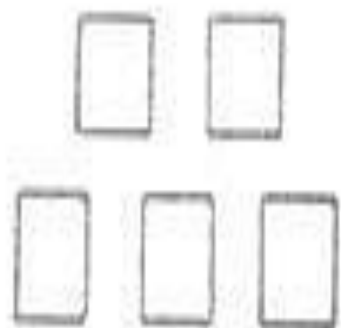
Применение органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, обладают рядом преимуществ по сравнению с использованием типичных неорганических реагентов:

- - 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

1. Осадок должен быть практически нерастворимым.
2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора.
3. Осадок должен легко превращаться в гравиметрическую форму.

Видеть 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.

Требования к гравиметрической форме

1. Точное соответствие ее состава химической формуле.
2. Химическая устойчивость.
3. Содержание определяемого элемента в осадке было как можно меньше.

Прокаливание осадка

- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $t = 110$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ $t = 200$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3$ $t = 500$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$ $t = 1000$

Условия получения кристаллических осадков

- Уменьшение относительного пересыщения

(осаждать из подкисленного, нагретого раствора, при постоянном перемешивании)

- Избегать затравок
- Замедлять осаждение
- Оставлять осадок для старения

Вычисление результата анализа

- Гравиметрический фактор, F

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

- $m(A) = F \cdot m(\text{г.ф.})$

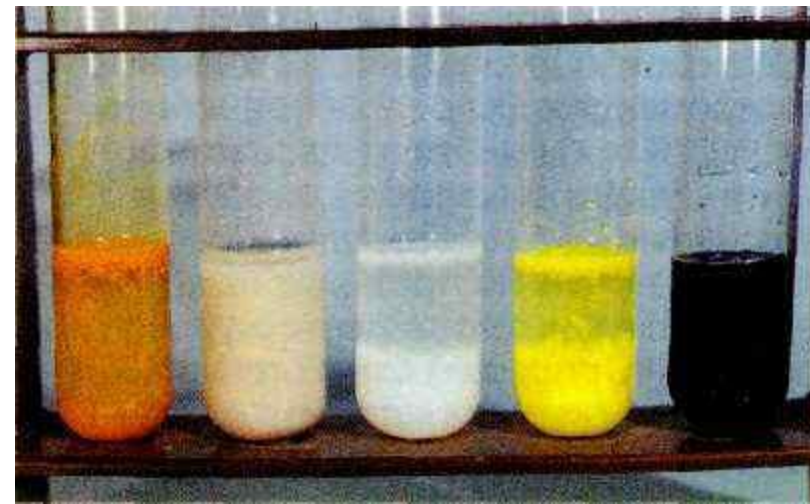
- $W = F \cdot m \text{ (г.ф.)} / m \text{ (нав.)}$

Техника работы в гравиметрии

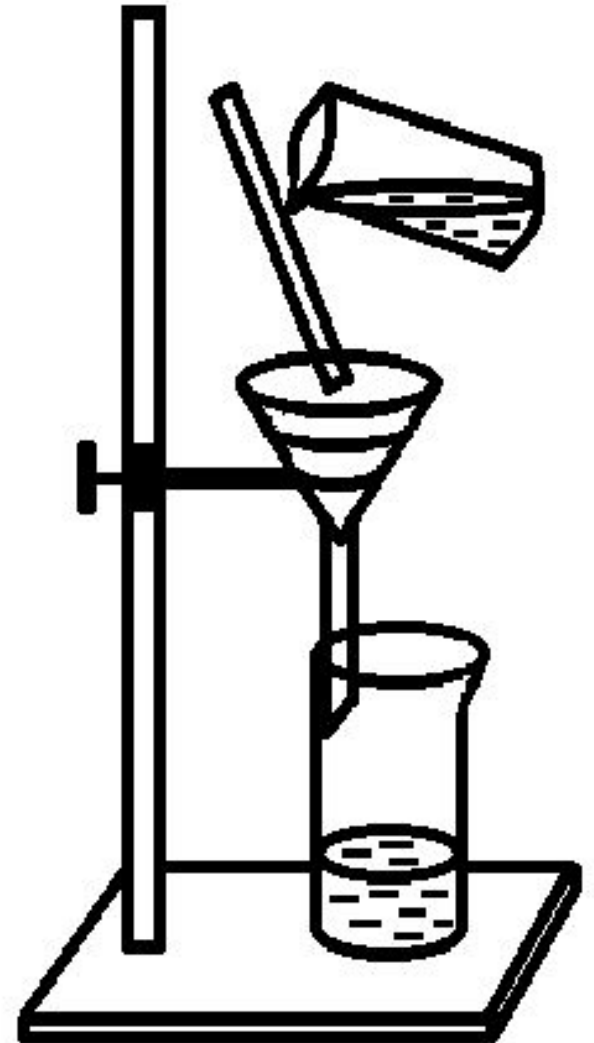
1. Отбор средней пробы и подготовка образца для анализа
2. Взятие точной навески
3. Переведение навески в раствор
4. Осаждение
5. Отфильтровывание и промывание осадка
6. Высушивание/прокаливание осадка
7. Взвешивание
8. Вычисление результатов анализа

Основные этапы метода осаждения

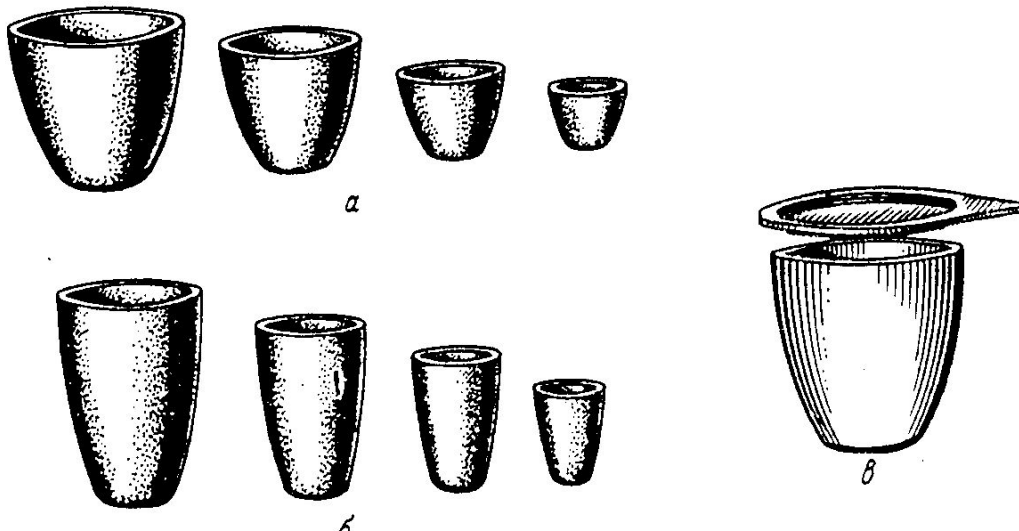
- - взятие навески анализируемого образца, - перевод её в раствор;
- перевод определяемого вещества в форму осаждения (осаждение)



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



- перевод осаждаемой формы в гравиметрическую форму
(для этого используют тигли разного материала и размера)



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

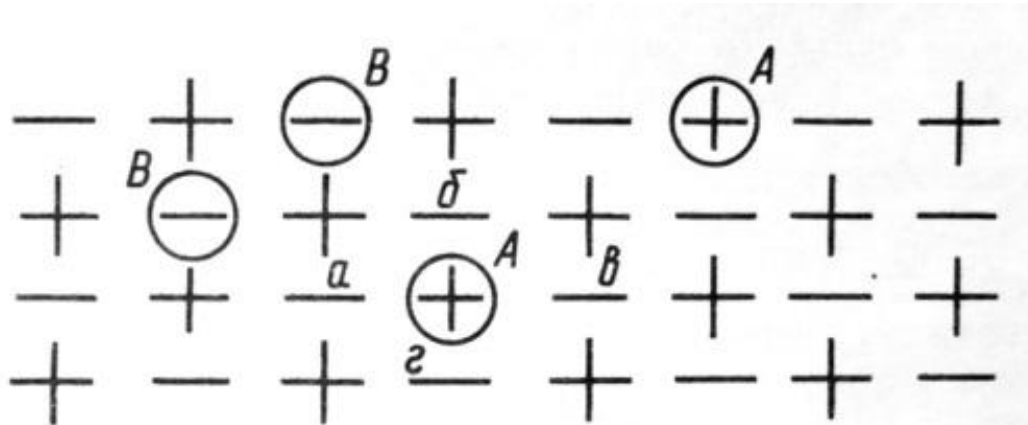


Образование осадков сопровождается соосаждением, то есть увлечением в осадок примесей, растворимых в условиях осаждения (загрязнение осадка).

- Основными видами **соосаждения** являются:
- а) **адсорбция** ионов на поверхности осадка – особенно для амфорных осадков, имеющих большую поверхность;
- б) **окклюзия** – захват примесей вместе с маточным раствором внутрь кристалла во время его роста и формирования за счет дефектов в кристаллической решетке;
- в) изоморфные включения (**инклюзия**) – совместная кристаллизация соединений, имеющих одготипные формулы и кристаллизующихся в одинаковых геометрических формах.

Соосаждение

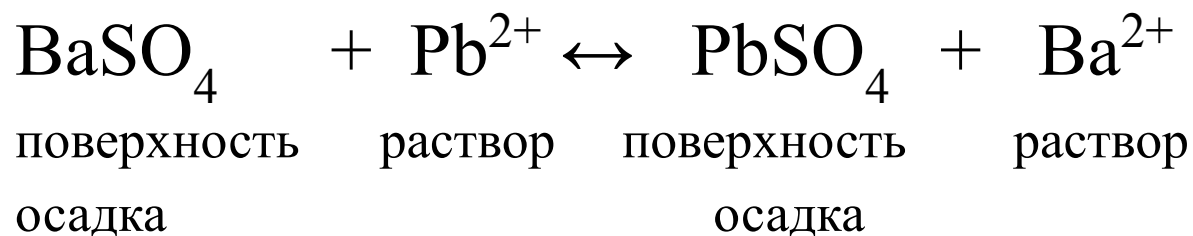
Адсорбция



Разрез кубического кристалла

Обменная адсорбция

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < K_{s,\text{pbso}_4}$$



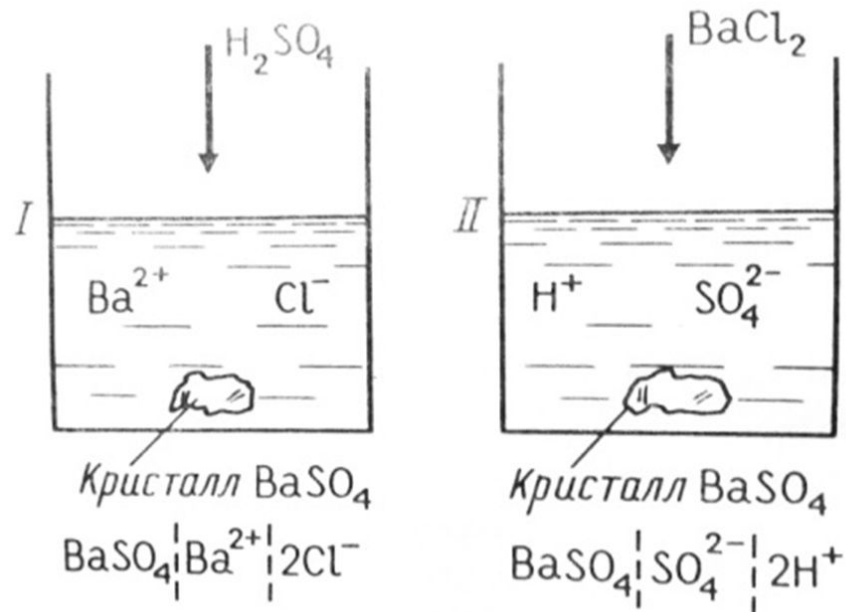
Способы уменьшения адсорбции

- Уменьшение общей поверхности осадка
- Проведение осаждения в присутствии подходящих электролитов
- Переосаждение осадка
- Промывание осадка

Окклюзия

Причины:

1. Механический захват посторонних веществ вместе с маточным раствором
2. Адсорбция в процессе формирования осадка



Способы уменьшения ОККЛЮЗИИ

1. Выбор порядка сливания растворов осадителя и осаждаемого вещества с правилом Панета-Фаянса-Хана
2. Настаивание кристаллических осадков под маточным раствором
3. Переосаждение осадка

Метод выделения

- Основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества и его точном взвешивании.
- Например определение золы в твердом топливе.

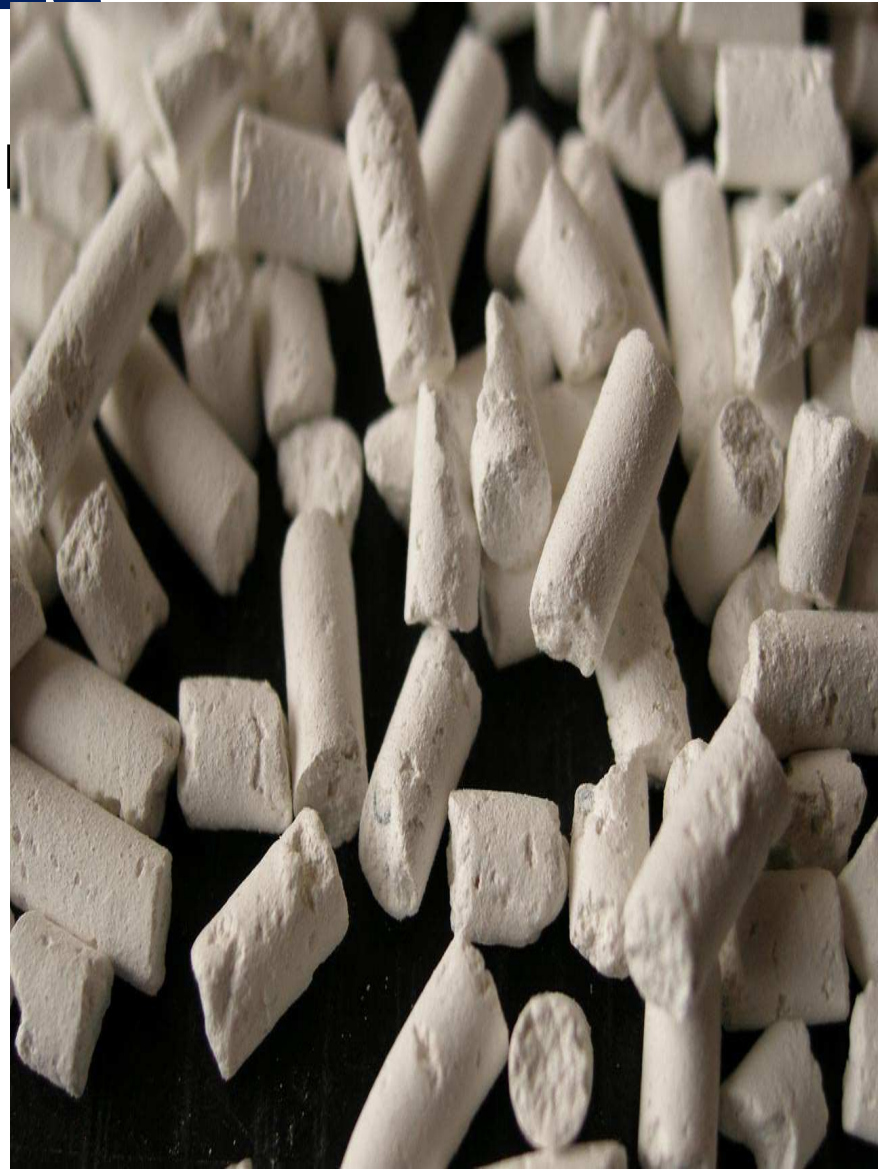
Метод отгонки

- В этом методе определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения действием кислоты или высокой температуры.

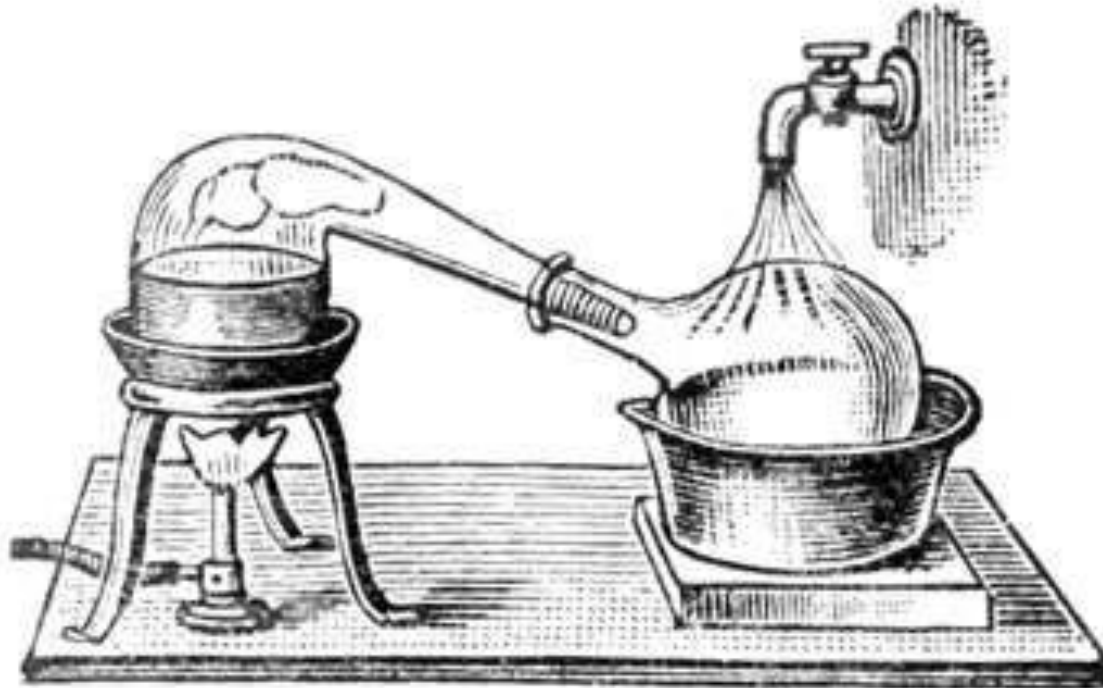


Варианты осуществления метода

- 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.

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**



- По теории образования кристаллических осадков процесс протекает в две стадии – образование первичных (зародышевых) кристаллов и их рост. Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, чтобы скорость образования первичных центров кристаллизации была мала и возникающие зародышевые кристаллы быстро росли. Это достигается при условии малого относительного пересыщения ОП (степени пересыщения Р) раствора, значение величины которого рассчитывается:

$$ОП = \frac{C - S}{S} \quad (3.4)$$

- где: С – концентрация осаждаемого вещества в анализируемом растворе, моль/л;
- S – растворимость образующегося малорастворимого соединения, моль/л

- На величину относительного пересыщения определяющее влияние оказывают условия осаждения, поэтому для получения крупнокристаллического осадка следует подобрать такие условия, при которых C было бы наименьшим, а S относительно большим. Для этого обычно проводят осаждение из разбавленных (C мало) и горячих (S относительно велико) растворов, медленно (по каплям) при интенсивном перемешивании добавляя осадитель – во избежание местных (локальных) пересыщений, а также выстаивают осадок в соприкосновении с маточным раствором в течение некоторого времени (созревание или «старение» осадка), что приводит к росту и реструктуризации относительно крупных кристаллов за счет растворения более мелких. Причиной укрупнения кристаллов при созревании является стремление системы к уменьшению свободной

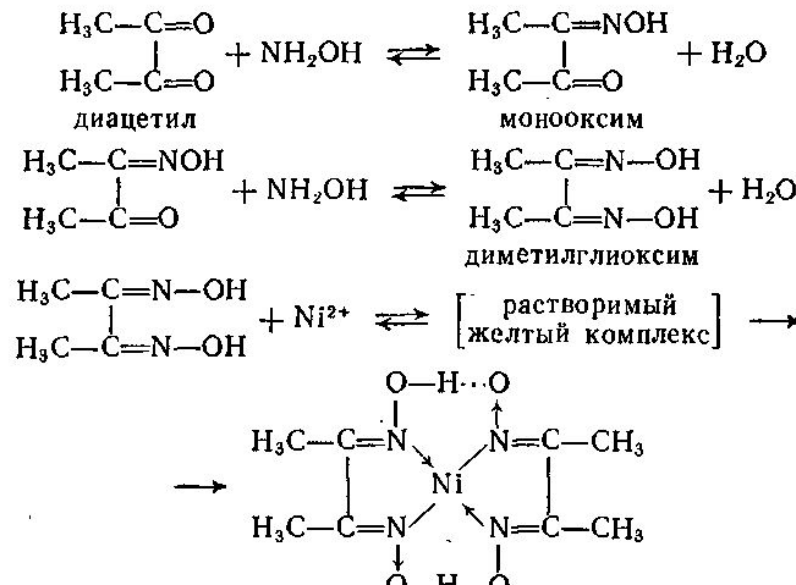
- Для избежания локальных пересыщений в практике гравиметрического анализа, наряду с перемешиванием, применяют **метод возникающих реагентов (осаждение из гомогенного раствора)**. В этом случае реагент-осадитель не добавляется извне, а медленно и равномерно образуется по всему объёму реакционной массы в результате какой-либо химической реакции.

- при осаждении кальция в виде оксалата к подкисленному раствору соли кальция добавляют щавелевую кислоту, мочевины и полученную реакционную смесь нагревают. В результате гидролиза мочевины в растворе образуется аммиак, при взаимодействии которого со щавелевой кислотой возникают оксалат-ионы, осаждающие кальций:
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ (медленно)
- $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4$
- Поскольку лимитирующей стадией является реакция гидролиза мочевины и аммиак выделяется медленно и равномерно во всем объёме раствора, то достигается равномерное незначительное пересыщение, что способствует постепенному образованию крупных кристаллов оксалата кальция.

- Диметилглиоксим может быть синтезирован в анализируемом растворе из диацетила и гидроксилamina. Реагент «возникает» в растворе постепенно в малых концентрациях, что способствует образованию достаточно крупнокристаллического осадка диметилглиок-симата никеля. Образование

соедине
упрощен

щей



- Образование осадка диметилглиоксимата никеля происходит медленно. Время индукционного периода зависит от концентрации

рН	7,9	7,7	7,5	7,3	7,1
Индукционный период, мин	2	4	6	8	12

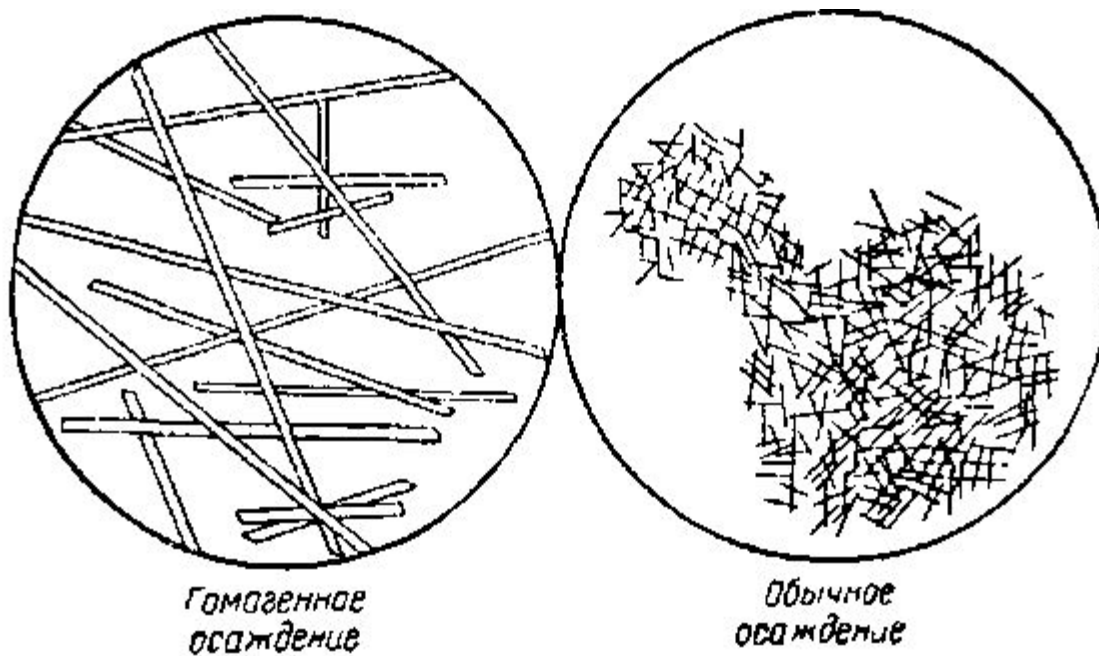


Рис. VI-3. Осадок диметилглиоксимата никеля, полученный методом гомогенного осаждения и обычным методом.

Определение сульфатов

- Метод основан на осаждении сульфат-ионов хлоридом бария с последующим титрованием избытка ионов бария раствором трилона Б.
- Во избежание влияния на результат определения солей жесткости параллельно проводят титриметрическое определение последних.
- Чувствительность метода - 0,5 мг/дм³.
- Диапазон определяемых значений - от 0,5 до 200 мг SO₄²⁻/л.



Рис. 22. Эксикатор и гранитная плита для охлаждения тиглей

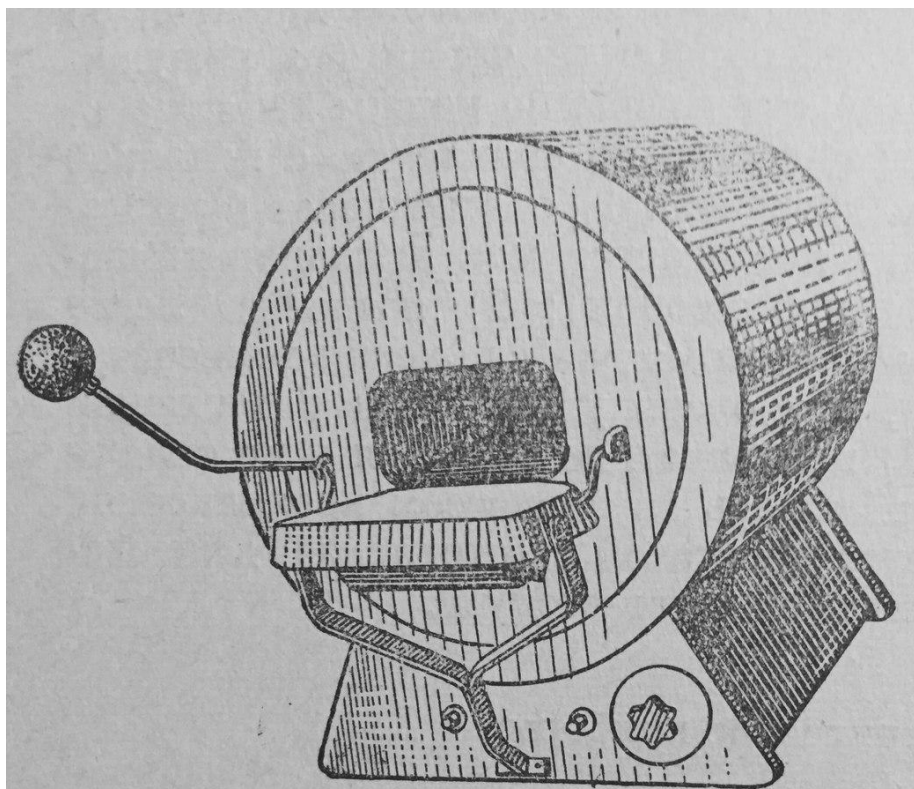


Рис. 7. Муфельная печь типа МП-1

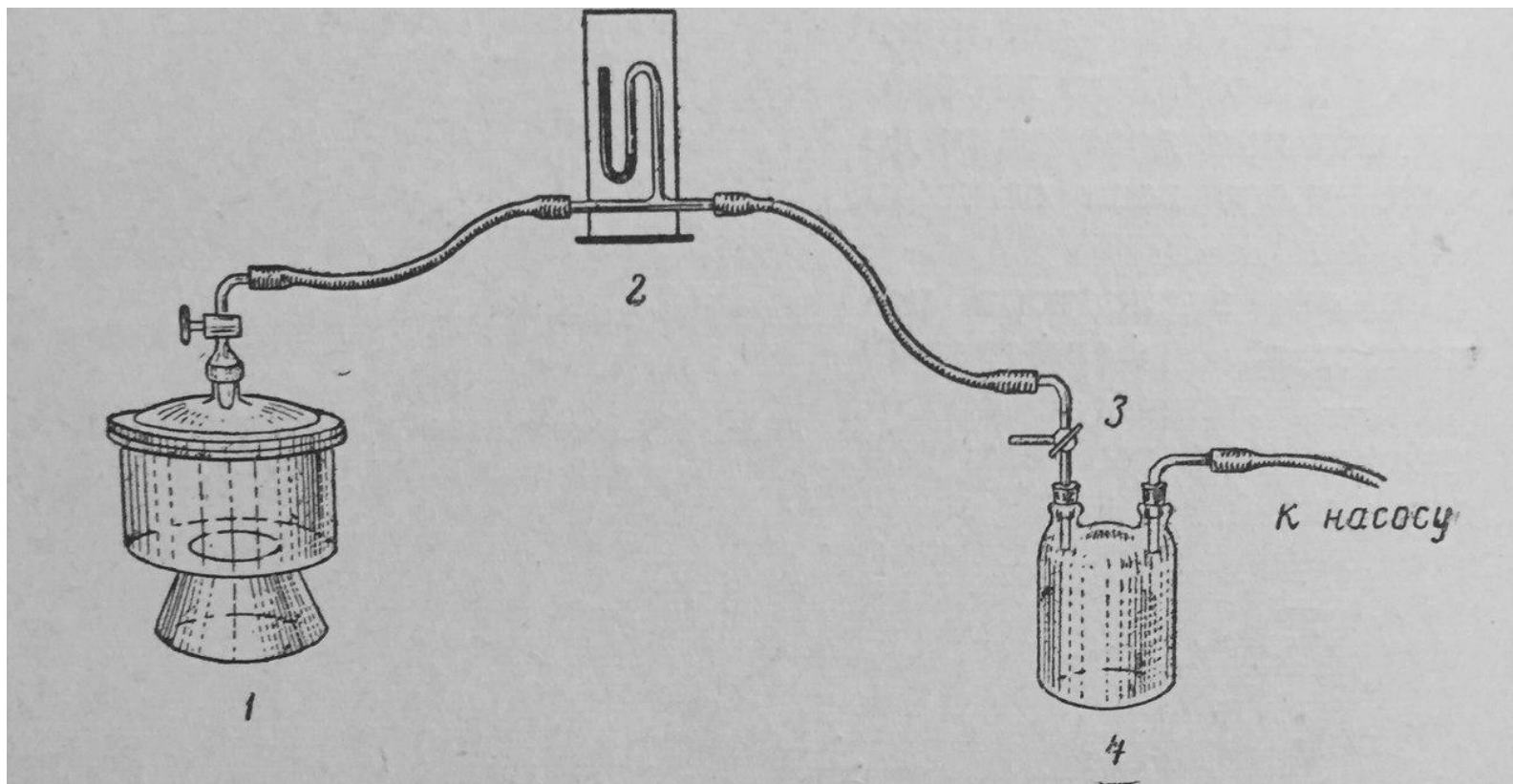


Рис. 25. Схема соединения вакуум-эксикатора с насосом (водоструйным или масляным): 1 — вакуум-эксикатор; 2 — манометр; 3 — трехходовой кран; 4 — предохранительная склянка

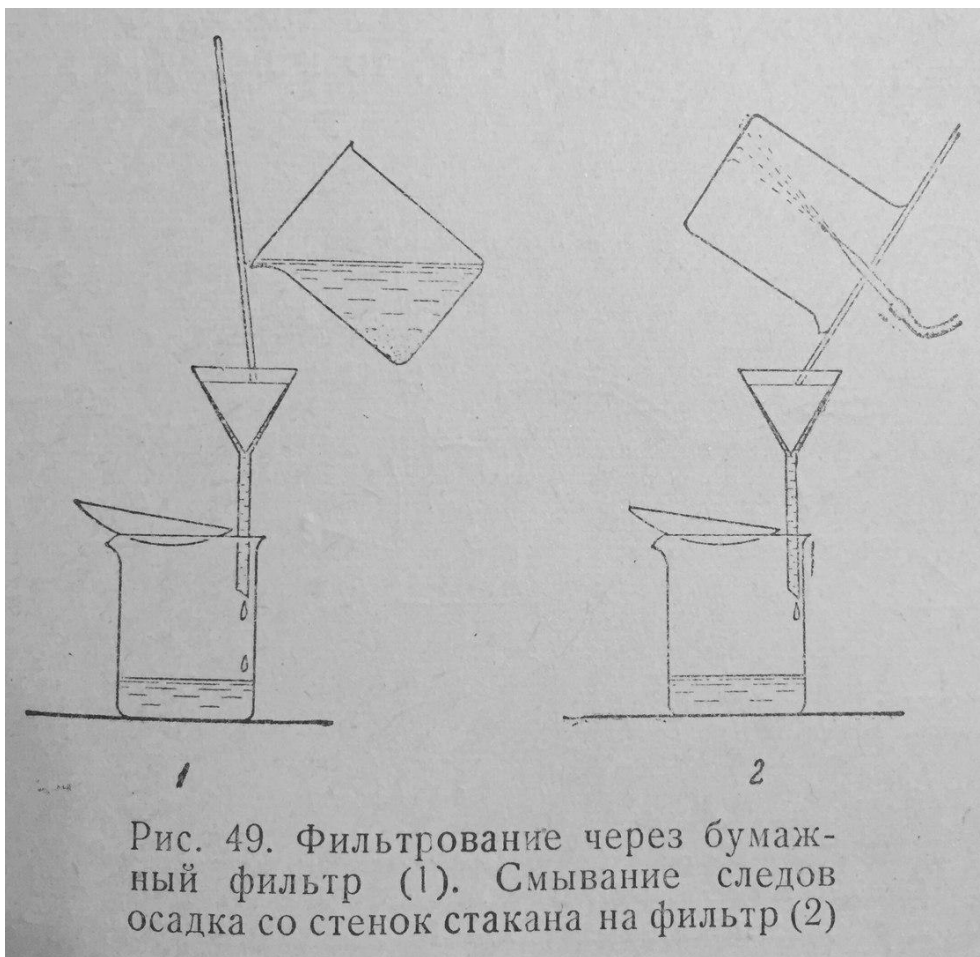


Рис. 49. Фильтрация через бумажный фильтр (1). Смывание следов осадка со стенок стакана на фильтр (2)

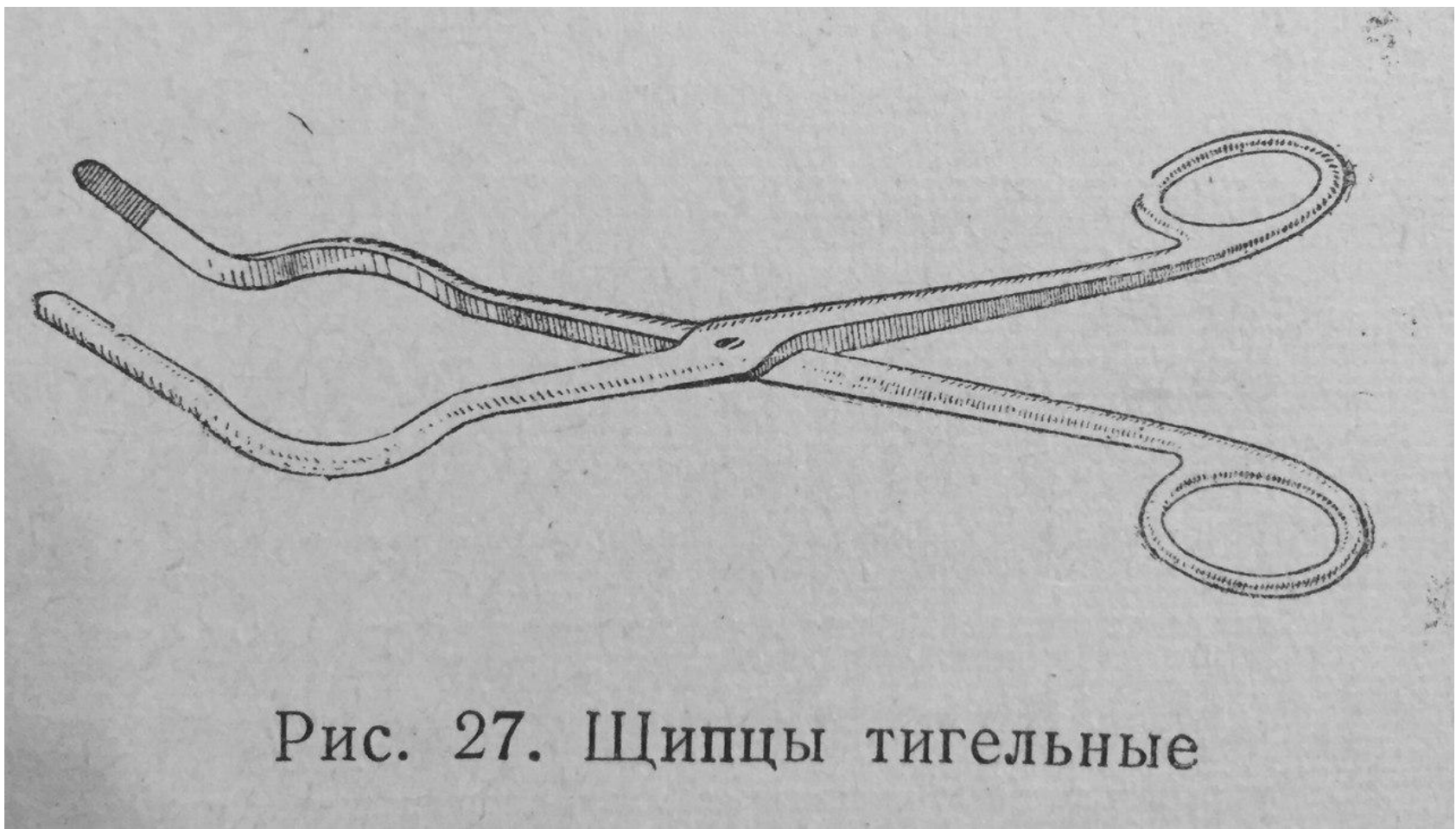


Рис. 27. Щипцы тигельные

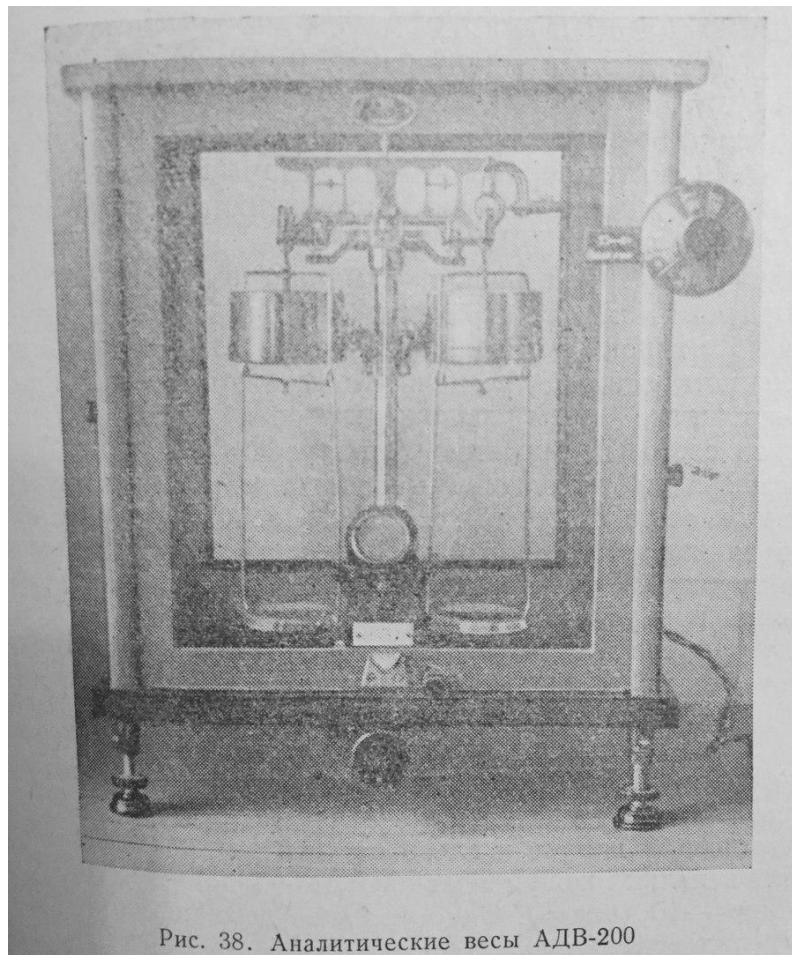


Рис. 38. Аналитические весы АДВ-200

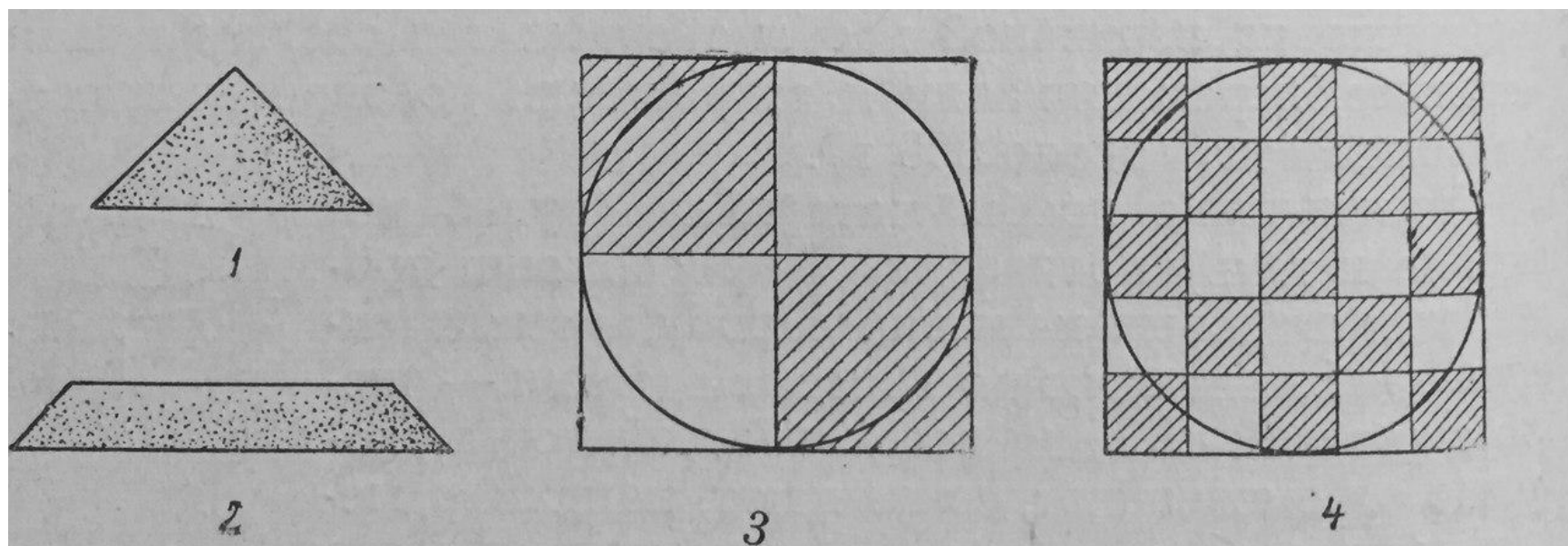
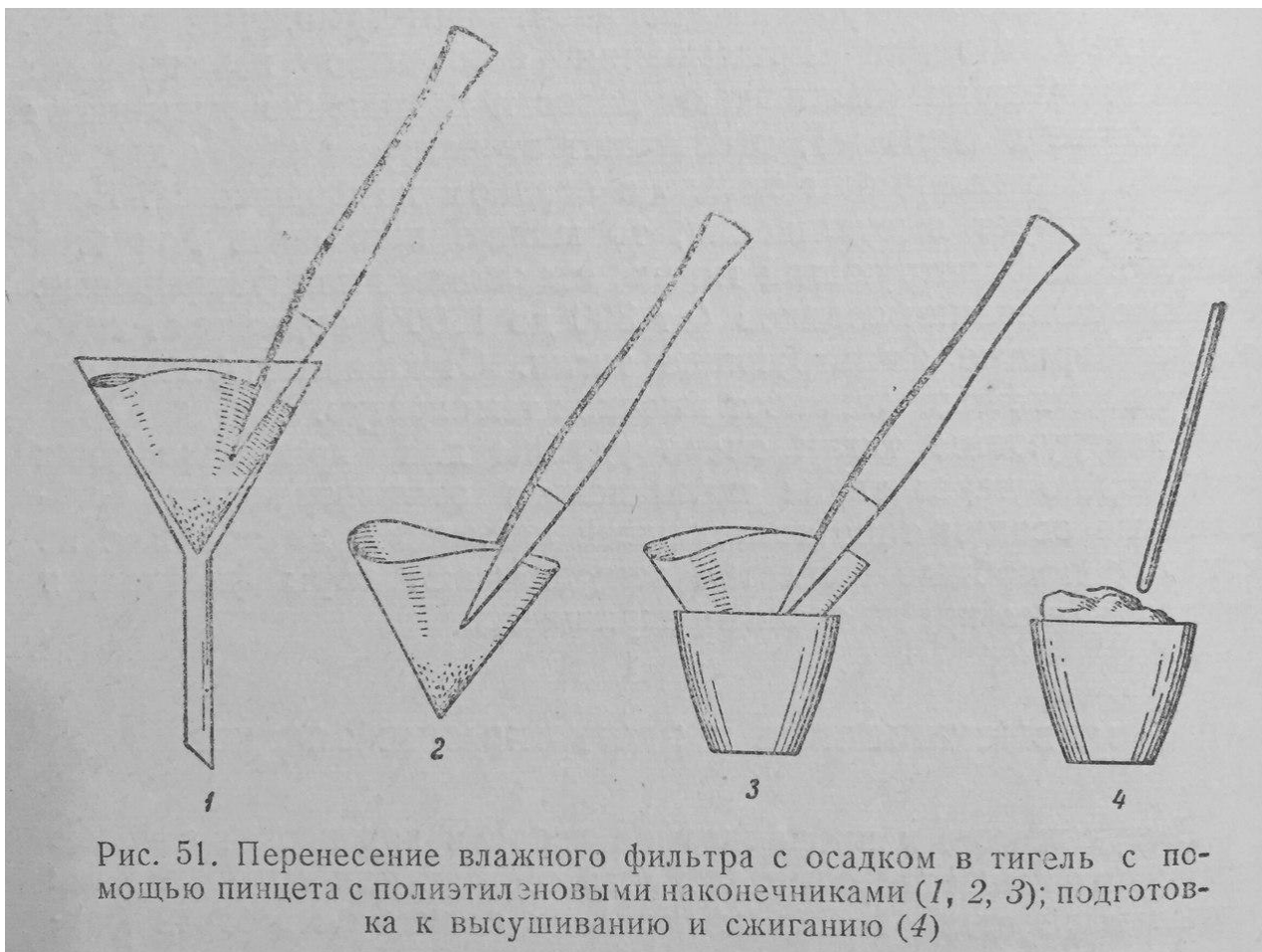


Рис. 44. Схема подготовки первичной пробы: 1 — измельченная перемешанная куча; 2 — куча, подготовленная для квартования; 3 — куча в виде квадрата или круга, разделенная на 4 сектора (квартование); 4 — куча в виде круга или квадрата, разделенная на 25 равных частей для отбора средней пробы



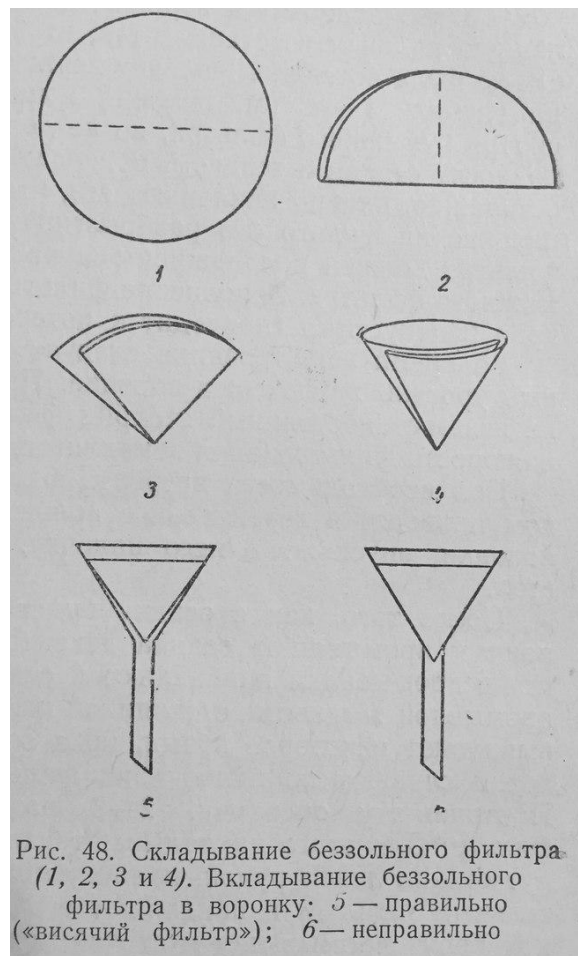


Рис. 48. Складывание беззольного фильтра (1, 2, 3 и 4). Вкладывание беззольного фильтра в воронку: 5 — правильно («висячий фильтр»); 6 — неправильно



Рис. 23. Открывание эксикатора



Рис. 24. Перемещение эксикатора