

Методы анализа

Классификация методов анализа

По характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала методы анализа делят на:

- физические (основаны на физических явлениях и процессах);
- химические + физико-химические методы (базируются на химических и электрохимических реакциях);
- биологические (основаны на явлениях жизни).

В зависимости от способа использования реакции



*определяемое
вещество*

реагент

*продукт
реакции*

методы анализа можно разделить на три
группы

1. Измеряют количество образовавшегося продукта реакции P .

В гравиметрии измеряют массу
образовавшегося осадка.

В фотометрии – интенсивность поглощения
света продуктом реакции.

2. Измеряют количества реагента R , израсходованного на реакцию с определяемым веществом X .

В титриметрии измеряют объем титранта, пошедшего на реакцию с определяемым веществом при условии, что известна концентрация титранта.

3. Фиксируют изменения, происходящие с самим определяемым веществом X в процессе взаимодействия с реагентом R .

Определение содержания CO_2 в смеси газов – измерение его объема до и после пропускания через раствор щелочи, где происходит поглощение CO_2 и объем смеси уменьшается.

По типу химической реакции

1. Методы, основанные на **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ** реакциях;
2. Методы, основанные на реакциях **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ**;
3. Методы, основанные на **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ** реакциях;
4. Методы, основанные на реакциях **ОСАЖДЕНИЯ**.

Гравиметрический метод анализа

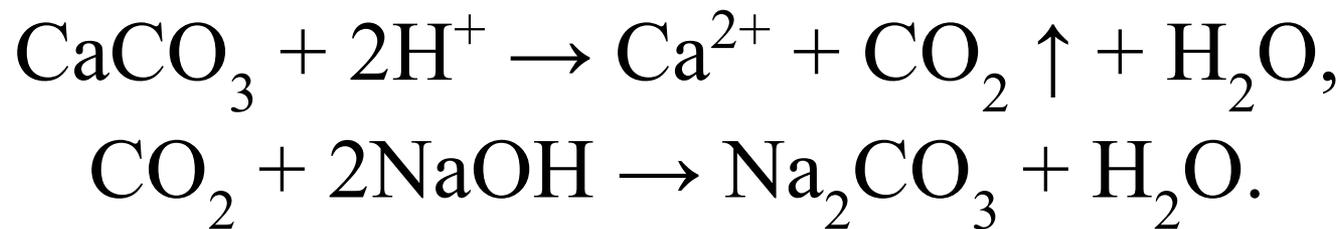
Гравиметрическим анализом

называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений точно известного постоянного состава. Аналитическим сигналом в гравиметрии является *масса*.



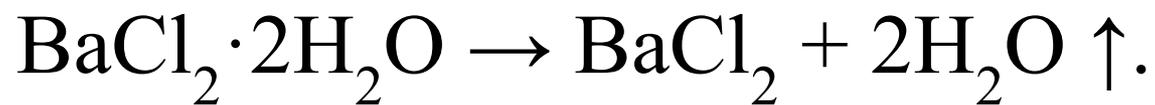
Методы отгонки

Прямые методы – определяется масса отогнанного вещества



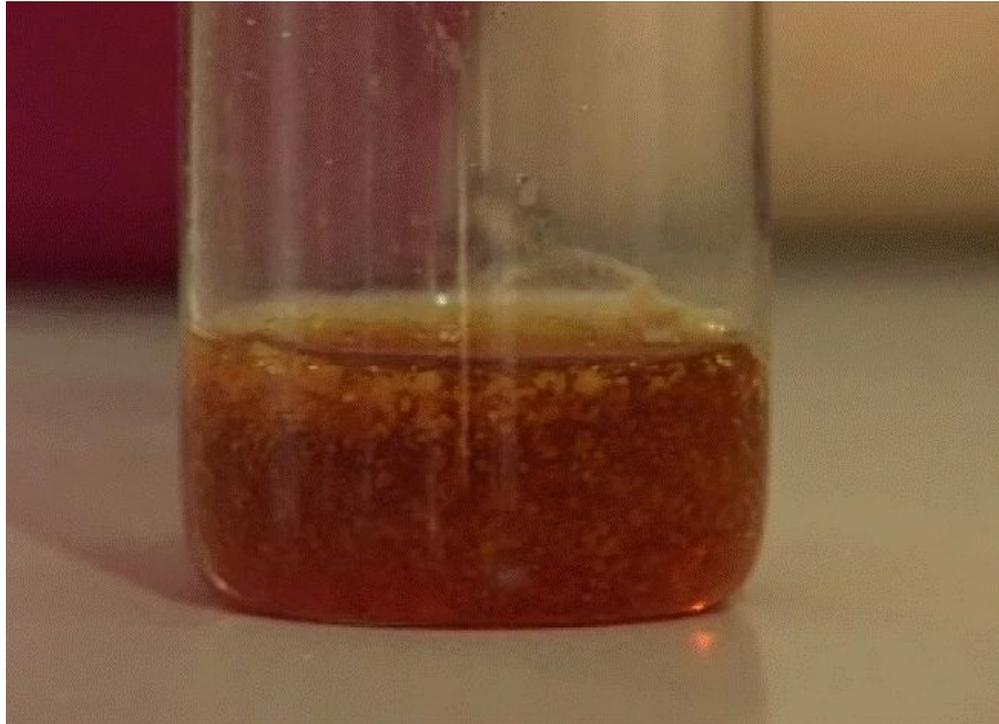
Методы отгонки

Косвенные методы – определяется масса остатка



Этапы гравиметрического определения

2) Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество



Условие полноты осаждения

Чувствительность весов $\pm 0,1$ мг

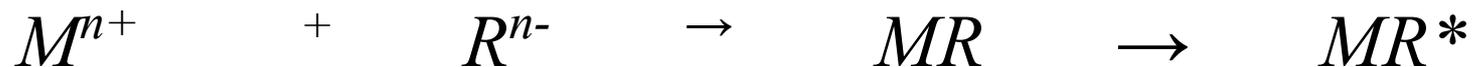
$$s \leq 0,0001 \text{ г/л}$$

$$M_r = 100 \text{ г/моль}$$

$$s = \frac{0,0001 \text{ г/л}}{100 \text{ г/моль}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$K_{S_{MR}}^T = [M] \cdot [R] = 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 1 \cdot 10^{-12}$$

Общая схема гравиметрического метода анализа



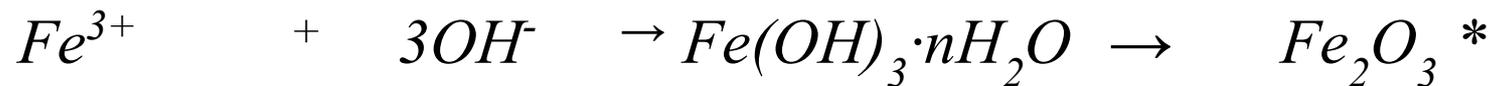
Определяемый
компонент

Реагент-
осадитель

Осаждаемая
форма

Гравиметрическая
форма

Определение железа (III)



Определяемый
компонент

Реагент-
осадитель

Осаждаемая форма

Гравиметрическая
форма

Определение серы



Определяемый
компонент

Реагент-
осадитель

Осаждаемая
форма

Гравиметрическая
форма

Требования к осаждаемой форме

1. Малая растворимость ($s < 10^{-5}$ моль/л), что обеспечивает практически полное выделение определяемого компонента в осадок и сводит к минимуму потерю от растворимости.
2. В осадок должна выделяться только осаждаемая форма.
3. Осаждаемая форма должна быть определенного состава, а также химически чистой. Если осаждаемая и гравиметрическая формы различаются по составу, то осаждаемая форма должна нацело и быстро переходить в гравиметрическую форму.
4. Желательно, чтобы осаждаемая форма имела достаточно хорошую структуру, что обеспечивает меньшее загрязнение осадка.

Требования к гравиметрической форме

1. Строгое соответствие состава химической формуле, т. к. только в этом случае по массе гравиметрической формы можно рассчитать содержание в ней определяемого компонента.

2. Гравиметрическая форма должна быть устойчивой при хранении, т.е. не окисляться кислородом воздуха, не взаимодействовать с углекислым газом, не поглощать влагу.

3. Содержание определяемого компонента в гравиметрической форме должно быть достаточно низким, чтобы обеспечить соответственно низкий фактор пересчета и меньшую ошибку определения.

Требования к осадителю

1. Осадитель должен селективно реагировать с определяемым компонентом с образованием наименее растворимого соединения.

2. Осадитель должен быть по возможности летучим, чтобы легко удаляться с поверхности осадка в ходе последующих операций (промывания осадка, перевода осаждаемой формы в гравиметрическую).

3. Для осаждения кристаллических и аморфных осадков следует брать избыток осадителя (от 30 до 300 %), т.к. растворимость малорастворимого электролита уменьшается в присутствии одноименных ионов.

Механизм образования осадка

Основные параллельно протекающие процессы при образовании осадка:

образование зародышей кристаллов
(центров кристаллизации)

рост кристаллов

объединение (агрегация) хаотично
ориентированных мелких кристаллов

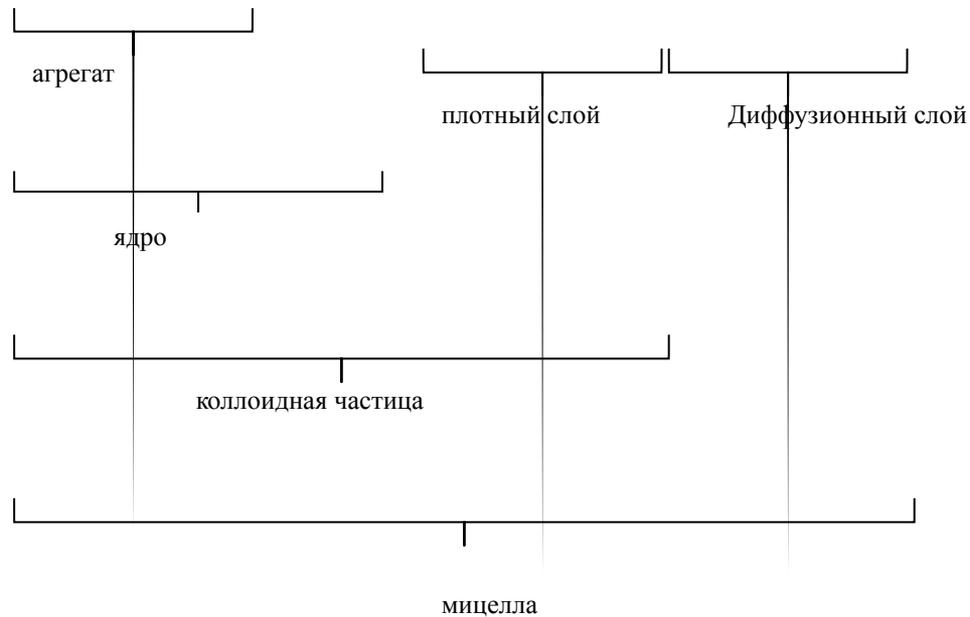
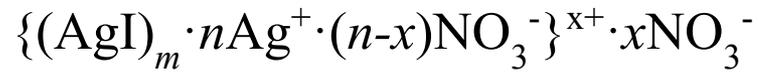
Степень пересыщения

$$P = \frac{\Delta S}{S} = \frac{Q - S}{S}$$

Q – концентрация кристаллизующегося вещества в растворе;

S – растворимость;

ΔS – относительное пересыщение.



Коагуляция

Порог коагуляции

Электролиты-коагуляторы

Пептизация

Условия осаждения аморфных осадков

1. Осаждение ведут в присутствии подходящего электролита-коагулятора.

2. Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя при перемешивании; после осаждения необходимо разбавление (при этом нарушается адсорбционное равновесие, часть адсорбированных ионов переходит в раствор, и осадок становится более чистым).

3. Осаждение ведут из достаточно концентрированного исследуемого раствора концентрированным раствором осадителя.

4. Осадки не требуют времени для созревания, их необходимо фильтровать сразу после разбавления раствора (аморфные осадки нельзя оставлять стоять более, чем несколько минут, т.к. сильное уплотнение их затрудняет последующее отмывание примесей; а также при стоянии увеличивается количество примесей, адсорбированных поверхностью осадка).

Условия осаждения кристаллических осадков

1. Осаждение ведут из достаточно разбавленного исследуемого раствора разбавленным раствором осадителя (концентрации исследуемого вещества и осадителя должны быть примерно одинаковыми).

2. Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой (это предотвращает явление окклюзии).

3. Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя (для предотвращения пептизации).

4. К раствору прибавляют вещества, способствующие повышению растворимости осадка (увеличивают I раствора), а затем понижают его растворимость путем прибавления избытка осадителя.

5. Осадок оставляют на «созревание».

Адсорбция

это соосаждение примесей на поверхности уже сформированного осадка, которое происходит из-за неравноценности электростатического поля ионов внутри кристаллической решетки и на поверхности.

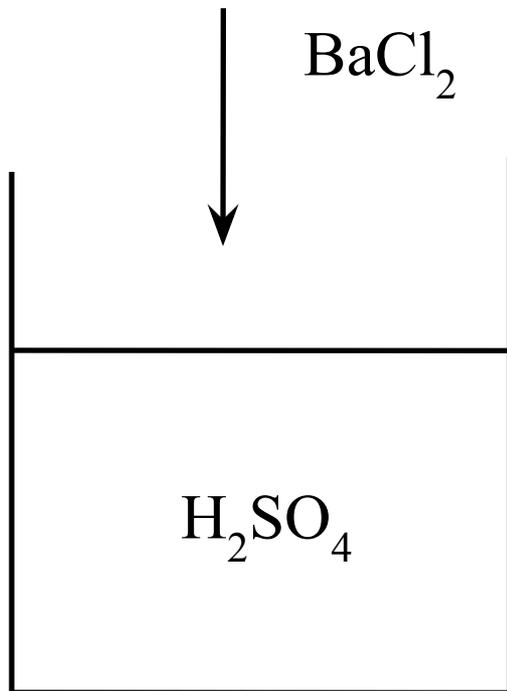
Правила Панета-Фаянса-Гана

а) при одинаковых концентрациях – многозарядные ионы;

б) при одинаковых зарядах – ион, присутствующий в большей концентрации;

в) при одинаковых концентрациях и зарядах – ион, который с ионом решетки образует менее растворимое, менее диссоциирующее соединение или вообще соединение со значительным межионным взаимодействием;.

Адсорбция

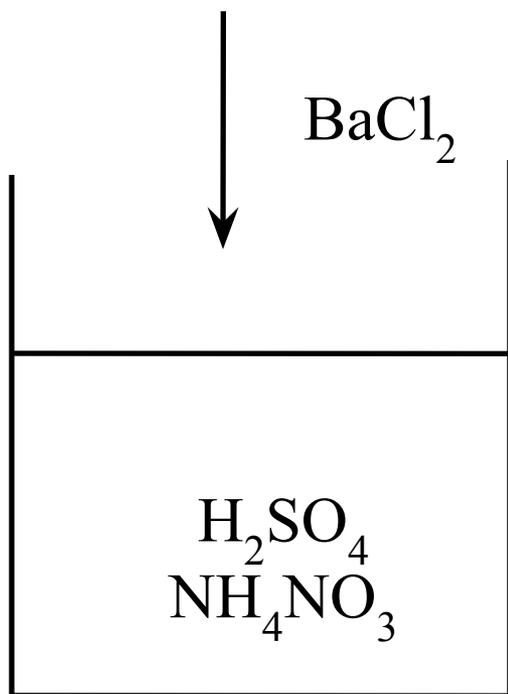


После осаждения система имеет состав:

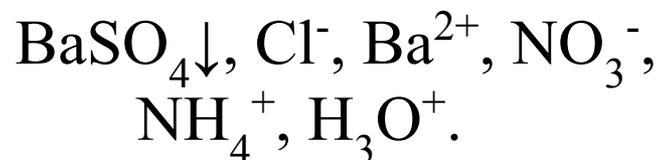


В этих условиях осадок $\text{BaSO}_4\downarrow$ адсорбирует первоначально одноименный ион Ba^{2+} , а в качестве противоиона Cl^- , т.е. загрязняется BaCl_2 .

Адсорбция



После осаждения система имеет состав:



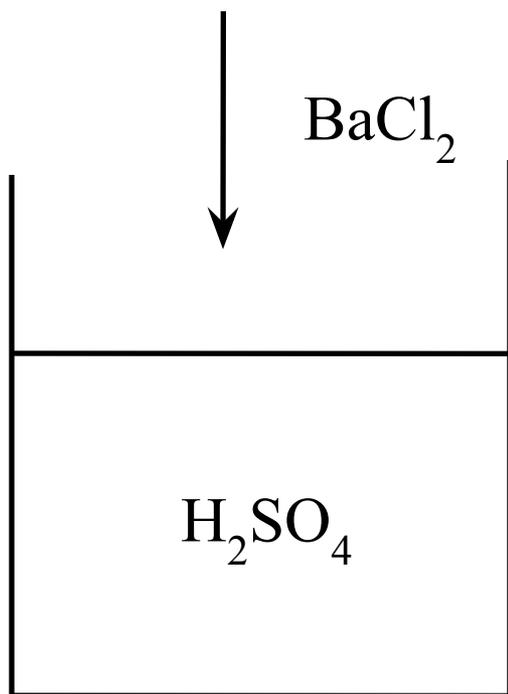
В этих условиях осадок $\text{BaSO}_4\downarrow$ адсорбирует первоначально одноименный ион Ba^{2+} , а в качестве противоиона NO_3^- , т.е. загрязняется $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, т.к. нитрат бария менее растворим, чем хлорид бария.

Окклюзия

Загрязнение осадка в результате захвата примесей внутрь растущих кристаллов осадка основного компонента

Причина окклюзии – адсорбция примесей в процессе формирования осадка

ОККЛЮЗИЯ



В процессе осаждения система имеет состав:



В этих условиях осадок $BaSO_4 \downarrow$ окклюдировывает прежде всего собственный ион SO_4^{2-} , а в качестве противоиона H_3O^+ , т.е. загрязняется H_2SO_4 вследствие адсорбционной ОККЛЮЗИИ.

Изоморфное соосаждение

$ZnCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CdCO_3$ и $CaCO_3$;

$BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$ и $RaSO_4$;

$MgNH_4PO_4$ и $MgKPO_4$;

$MnNH_4PO_4$ и $ZnNH_4PO_4$;

$ZnHg(SCN)_4$, $CoHg(SCN)_4$ и $NiHg(SCN)_4$.

Этапы гравиметрического определения

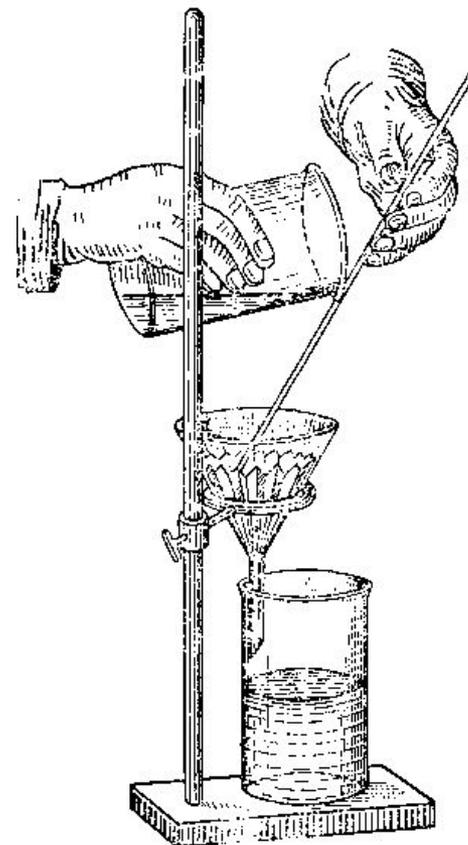
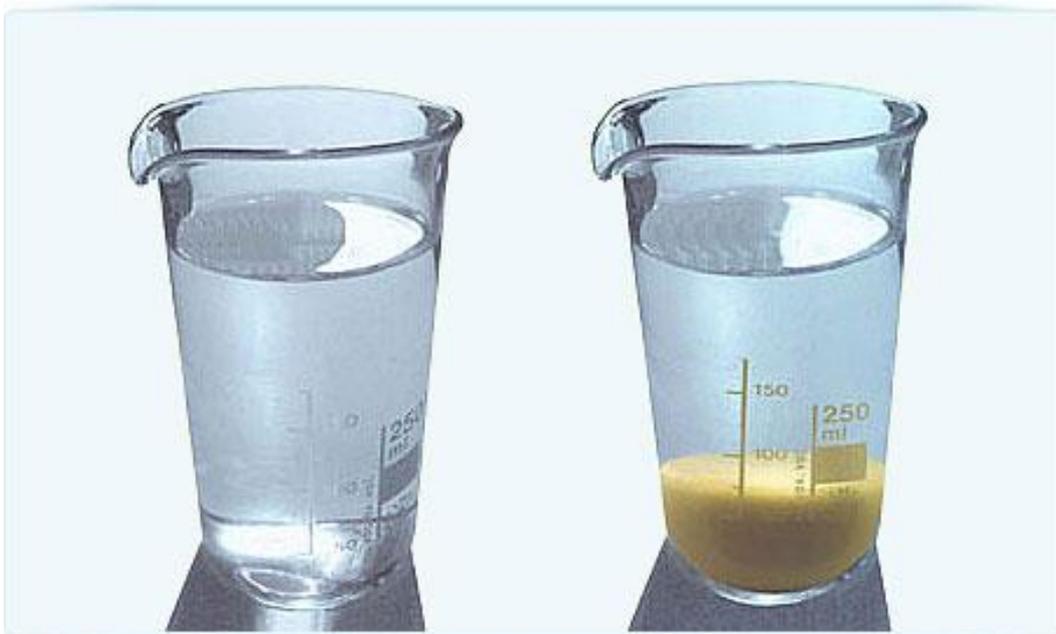
3) Фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости



Фильтрация

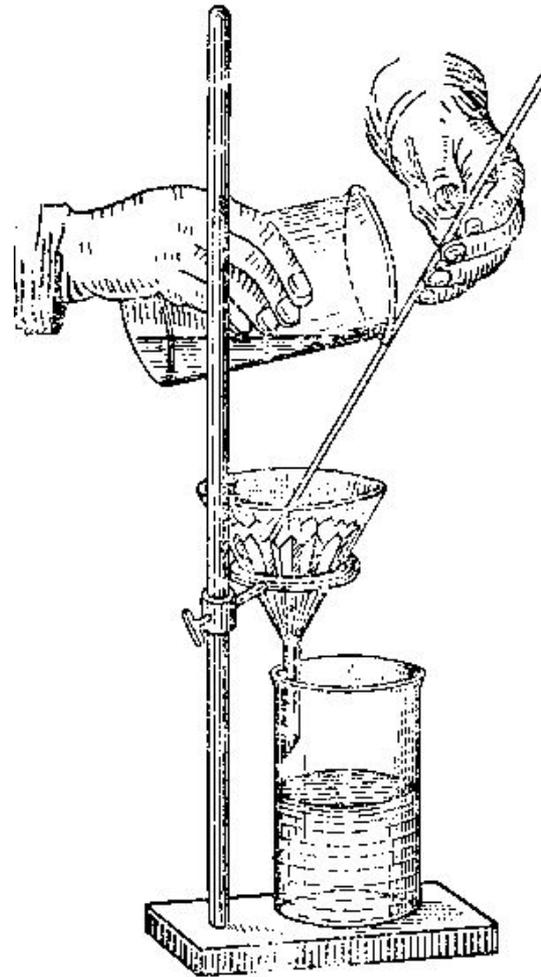


Фильтрация



Этапы гравиметрического определения

4) Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности



Этапы гравиметрического определения

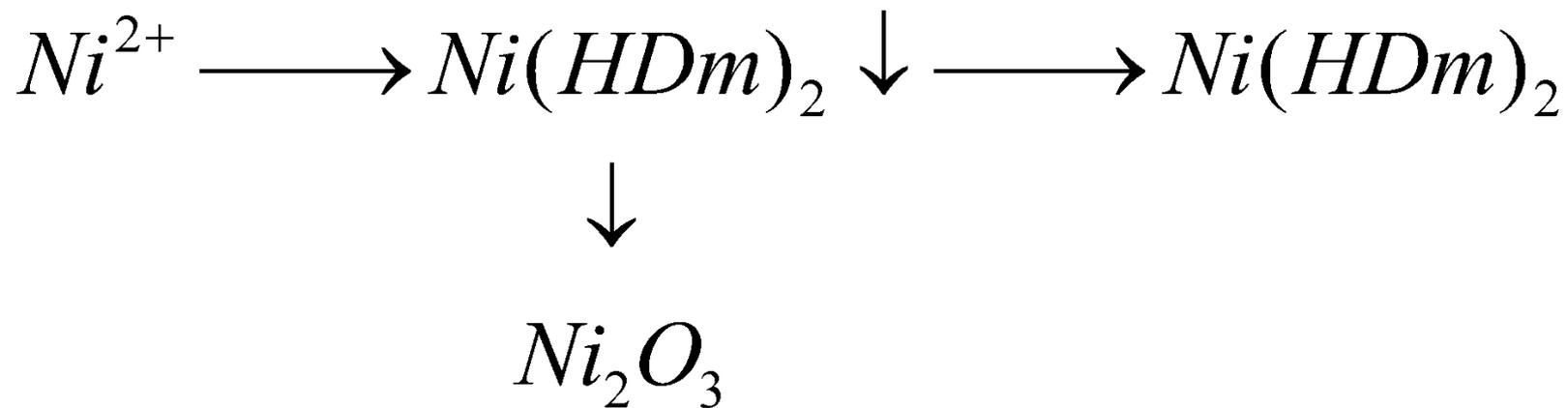
5) Высушивание при относительно низкой температуре для удаления воды или прокаливание при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму



Высушивание или прокаливание



Определение никеля



Гравиметрический фактор

$$F = \frac{a \cdot M_r (\text{определяемое вещество})}{b \cdot M_r (\text{гравиметрическая форма})}$$

Определение магния



$$F = \frac{2 \cdot M_r(Mg^{2+})}{1 \cdot M_r(Mg_2P_2O_7)}$$

Этапы гравиметрического определения

6) Взвешивание
полученного осадка
на аналитических
весах



Результат гравиметрического метода анализа

Результат находится по формуле

$$\omega, \% = \frac{F \cdot m_{\text{сп}}}{m_{\text{H}}} \cdot 100\%$$

ω – содержание определяемого компонента в образце, %;

F – гравиметрический фактор;

$m_{\text{сп}}$ – масса полученного осадка, г;

m_{H} – масса навески, г.