

Гравиметрия

Гравиметрические методы основаны на определении массы (аналитический сигнал).

Разделяют:

- *метод осаждения* и
- *метод отгонки*

Этапы гравиметрического анализа

1. Подготовка раствора.
2. Осаждение.
3. Старение осадка.
4. Фильтрование.
5. Промывание осадка.
6. Высушивание и прокаливание.
7. Взвешивание.
8. расчет содержания аналита.

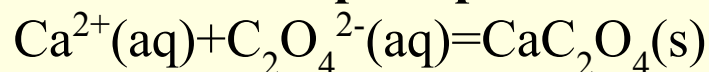
В методе осаждения анализируемый компонент:

1. переводится в малорастворимый осадок;
2. фильтруется;
3. отмывается от примесей;
4. переводится с помощью подходящего теплового воздействия в продукт известного состава;
5. взвешивается.

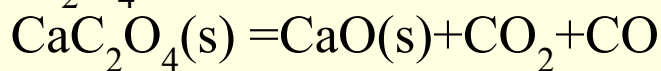
Расчет содержания определяемого компонента проводится из стехиометрических уравнений.

Продукт известного состава называется **гравиметрической формой**

Например



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



CaO – **гравиметрическая форма**

Осаждаемая и гравиметрические формы не совпадают

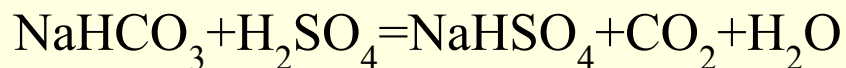
В методе отгонки

1. анализируемый компонент превращается в летучее соединение;
2. улавливается;
3. взвешивается (прямая отгонка).

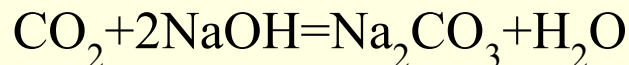
Содержание определяемого компонента может быть определено *косвенно* по убыли массы исходного вещества.

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



Расчеты в гравиметрии

А- определяемый компонент

$$m(A) = m_{\text{грав.ф.}}$$

$$\omega_A = \frac{m(A)}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%$$

$$\omega_A = \frac{m_{\text{грав.ф.}}}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%$$

обычно $m(A) \neq m_{\text{грав.ф.}}$

$$\omega_A = \frac{m_{\text{грав.ф.}} \cdot F}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%$$

где F – гравиметрический фактор,
который рассчитывается как

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_A}{M_{\text{грав.ф.}}}$$

а и b – стехиометрические коэффициенты;
 M_A - молярная масса определяемого компонента;
 $M_{\text{грав.ф.}}$ - молярная масса гравиметрической формы.

определение ионов бария в виде BaSO_4

$$F = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

определяемое вещество	Гравиметрическая форма	Гравиметрический фактор
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$F = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$F = \frac{2M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{3M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$

Физический смысл F :

как относятся молярные массы **определяемого компонента и гравиметрической формы**, такова масса m **определяемого компонента** находится в m **гравиметрической формы**.

Подготовка раствора

- Требуется отделение мешающих компонентов.

- В растворе необходимо создать условия, обеспечивающие малую растворимость осадка и получение его в форме, удобной для фильтрования.

необходимо учитывать

- объем раствора в ходе осаждения,
- диапазон концентраций,
- наличие и состав других компонентов,
- температура,
- рН.

Необходимо при осаждении

- растворимость осадка была как можно ниже,
- осадок по возможности должен быть кристаллическим (удобным для фильтрования и уменьшения количества примесей, захватываемых осадком).

При образовании осадка - установление гетерогенного равновесия

-наступает не мгновенно;

-наступает состояние пересыщения, фаза содержит больше количество растворенных веществ, чем в состоянии равновесия (метостабильное состояние);

-переход к равновесному состоянию начинается с зародышеобразования (нуклеации);

Образование зародыша осадка - соединение необходимого количества частиц растворенных веществ вместе и образование микроскопической частицы твердой фазы.

Свойства осадителя

1. Осадитель должен быть **специфическим** или хотя бы **селективным**.
например, диметилглиоксим является специфическим для ионов никеля
2. Должен **давать осаждаемую форму**, удовлетворяющую ряду требований.
Органические осадители более селективны.

Требования к осаждаемой форме

1. Осаждаемая форма должна быть малорастворима.
2. Хорошо фильтроваться и легко отделяться от примесей.
3. Не должна взаимодействовать с окружающей средой, атмосферой.
4. Осаждаемая форма должна переходить в гравиметрическую форму стехиометрического состава.
5. Если осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают, то осаждаемая форма должна также иметь стехиометрический состав.



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

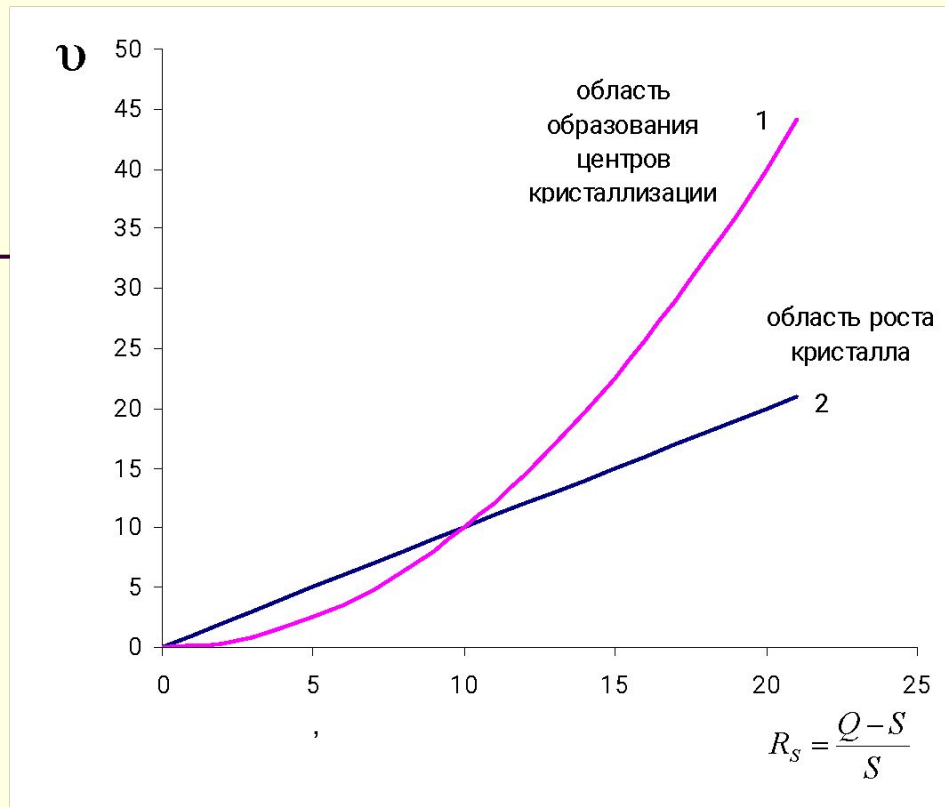
$$R_s = \frac{Q - S}{S}$$

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.



кривая 1 (экспоненциальная кривая) соответствует **скорости образования центров кристаллизации**.

кривая 2 (линейная кривая) характеризует **скорость роста** уже образовавшегося кристалла.

При маленьком перемешивании скорость образования центров маленькая. Чем меньше R_s , тем больше кристаллы.

пусть **v_1** – скорость зародышеобразования,
$$v_1 = k_1 \cdot \left[\frac{Q-S}{S} \right]^n$$
, где $k_2 > k_1$

v_2 – скорость роста кристалла

$$v_2 = k_2 \cdot \frac{Q-S}{S}$$

Механизм образования осадков идет 2-мя путями:

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

Правила получения кристаллического осадка

Осаждение необходимо проводить

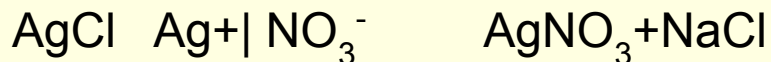
1. из горячих,
2. разбавленных растворов
3. при перемешивании,
4. медленно по каплям добавляя осадитель для получения крупнокристаллического осадка.
5. Кроме того осадок на несколько часов оставляют для старения.

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

Соосаждение

является причиной загрязнения осадка

Соосаждение - осаждение растворимых компонентов вместе с осадком.

Возможны 4 типа соосаждения:

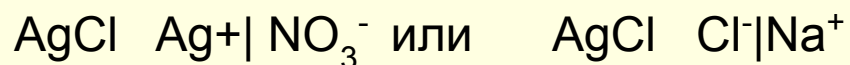
1. адсорбция;
2. Образование смешанного кристалла (изоморфизм);
3. Окклюзия;
4. Инклюзия.

Адсорбция практически не встречается как загрязнение кристаллических осадков. Имеет значение только для аморфных осадков. Различные ионы могут адсорбироваться осадком.

Правила адсорбции

1. Правило Панета-Фаянса-Гана.

В первую очередь адсорбируются не ионы, которые сильно притягиваются кристаллической решеткой, а собственные ионы осадка.



2. В первую очередь адсорбируется тот ион, концентрация которого больше, то есть до осаждения - осаждаемый ион, после осаждения – осадителя;

3. лучше адсорбируются те ионы, которые имеют близкий размер с ионами кристаллической решетки;

4. многозарядные ионы адсорбируются в первую очередь.

Адсорбция – поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого адсорбента.

При $T=\text{const}$ адсорбция увеличивается с ростом C или P газа.

*Зависимость количества поглощенного вещества n от C или P газа при $T=\text{const}$ называется **изотермой адсорбции**.*

Существует несколько типов изотерм адсорбции: изотермы Генри и Ленгмюра.

Последняя предполагает мономолекулярную адсорбцию и математически может быть описана как

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc} \quad (1)$$

, где n – количество адсорбированного вещества в состоянии равновесия;

n_{∞} - максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте;

b – постоянная; c – концентрация.

В области небольших концентраций изотерма линейна, действительно при $bc \ll 1$ знаменатель равен 1 и уравнение (1) может быть переписано как

$$n = n_{\infty} bc = \Gamma c \quad (2)$$

Это уравнение **Генри**.

При высокой концентрации $bc \gg 1$ и уравнение (2) принимает вид

$$n = n_{\infty}$$

, что соответствует насыщению. Изотерма адсорбции выходит на прямую, параллельную оси абсцисс.

Окклюзия – вид соосаждения, при котором происходит захват примесей из растворителя внутрь кристалла.

одной из причин окклюзии является неравновесная адсорбция, когда скорость роста частиц осадка превышает скорость установления адсорбционного равновесия. Причиной окклюзии также может быть механический захват примесей или растворителя внутрь кристалла при образовании осадка.

Изоморфизм – вид соосаждения, при котором ионы примеси замещают ионы кристаллической решетки вещества, образующей осадок.

инклюзия – механический захват макроскопических объемов раствора.

В зарубежной литературе инклюзией называется встраивание в кристаллическую структуру осадка отдельных ионов, как правило.

Того же заряда, что и один из ионов осадка, и близких ему по размеру. Примером может служить изоморфная инклюзия ионов K^+ при осаждении NH_4MgPO_4

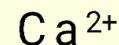
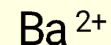
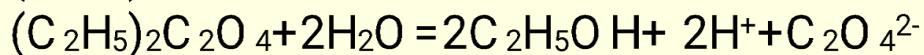
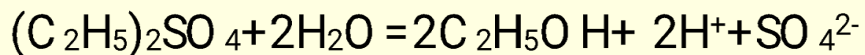
Гомогенное осаждение или метод возникающих реагентов

В этом методе осадитель генерируется в растворе осаждаемого компонента

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

Q уменьшается

Пример: гидролиз диэтилсульфата.



Критическое рассмотрение Гравиметрического метода

1. Точный метод (относительная погрешность 0.1-0.2%).
Погрешность определяется погрешностью взвешивания на аналитических весах.
2. Отсутствие необходимости градуировки и стандартизации.
3. Метод длителен, трудозатратен, но операционное время значительно меньше, чем время анализа.
4. Макрометод: содержание определяемого компонента должно быть не менее 1%.
5. Метод рентабелен, когда нужно проанализировать 1-2 образца.

Применение метода гравиметрии

В 1914 г. Ричардс получил нобелевскую премию
«Гравиметрическое определение относительных атомных масс
27 элементов»

Гравиметрия широко применяется для определения воды, определения лактозы для молочных продуктов, никотин пестицидах, салицилаты в лекарственных препаратах, углекислый газ, бензальдегид и др.