

8 Гравіметричний аналіз

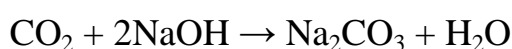
Гравіметричним аналізом називають метод кількісного визначення, який оснований на точному вимірюванні маси визначуваного компонента, виділеного в елементарному стані або у вигляді сполуки сталого складу. Кількісною характеристикою аналітичного сигналу в гравіметрії є маса, а сигналом – сама речовина, яка утворюється при перебігу реакції осадження.

В гравіметричному аналізі розрізняють **метод видалення летких компонентів** (відгонки) та **метод осадження**.

В методах видалення летких компонентів (відгонки) визначувану складову частину досліджуваного об'єкта відганяють. Методи відгонки можуть бути прямими і опосередкованими (непрямими).

Прямий метод – коли безпосередньо вимірюють масу відігнутого продукту.

Приклад: визначення карбон (IV) оксиду в карбонатних породах. При цьому на наважку проби, наприклад CaCO_3 , діють кислотою, вуглекислий газ, який при цьому виділяється, поглинають натронним вапном (суміш CaO і NaOH) або трубкою з NaOH . При цьому перебігають такі реакції:



Кількість леткого компонента визначають за збільшенням маси вбирача.

Непрямий (опосередкований) метод - леткий компонент відганяють із наважки досліджуваної речовини і за зменшенням її маси судять про вміст леткого компоненту. Так можна визначити процентний вміст кристалізаційної води в солях, висушуючи наважку солі при фіксованій температурі.



Методи осадження застосовують частіше ніж методи відгонки.

Метод осадження складається з наступних етапів:

- 1) наважку аналізованої речовини тим чи іншим способом переводять в розчин;
- 2) визначуваний елемент осаджують у вигляді малорозчинної сполуки (осаджувана форма).

Осаджувана форма – це сполука у вигляді якої визначуваний компонент осаджують із розчину.

3) осад відокремлюють фільтруванням від розчину;

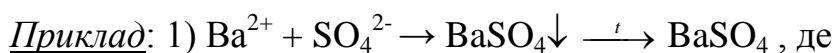
4) осад промивають для видалення адсорбованих домішок з його поверхні;

5) осад висушують або прожарюють для отримання форми зручної для зважування (вагова форма)

Гравіметрична (вагова) форма – сполука, у вигляді якої проводять зважування.

б) зважування отриманого осаду. За масою осаду і його хімічною формулою обчислюють вміст визначуваних компонентів і їх відсоткове відношення до наважки.

Осаджувана форма може як співпадати з гравіметричною формою, так і відрізнитись від неї.

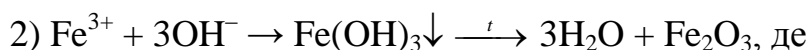


Ba^{2+} - визначуваний компонент;

SO_4^{2-} - осаджувач;

$\text{BaSO}_4\downarrow$ - осаджувана форма;

BaSO_4 – гравіметрична форма.

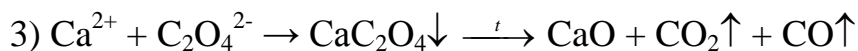


Fe^{3+} - визначуваний компонент;

OH^- - осаджувач;

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ - осаджувана форма;

Fe_2O_3 – гравіметрична форма.



Ca^{2+} - визначуваний компонент;

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - осаджувач;

$\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ - осаджувана форма;

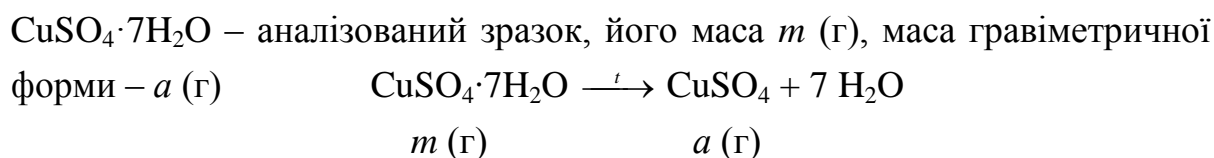
CaO – гравіметрична форма.

Як ми бачимо у прикладі 1 осаджувана і гравіметрична форми співпадають, а в прикладах 2 і 3 – відрізняються. Аналітичним сигналом у гравіметричному аналізі є гравіметрична форма, її масу ми вимірюємо і розраховуємо вміст визначуваного компонента.

8.1. Розрахунки в гравіметричному аналізі

Метод видалення летких компонентів:

1) Розрахунок відсоткового вмісту летких речовин у зразку.



$$\omega = \frac{(m-a) \cdot 100}{m}, \%$$

2) Розрахунок кількості молекул H_2O у кристалогідраті - $\nu(\text{H}_2\text{O})$.

$$\nu(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m-a}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2\text{O}) / \nu(\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$$

Метод осадження:

1) Розрахунок гравіметричного фактора:

$$F = \frac{x \cdot M(A)}{M(A_x B_y)},$$

де $M(A)$ – молярна маса визначуваної речовини, $M(A_x B_y)$ – молярна маса гравіметричної форми, x і y – стехіометричні коефіцієнти при елементі, що визначається, в гравіметричній формі і визначуваній речовині відповідно.

Фізичний зміст F – це вміст або відповідність маси визначуваного компонента 1г гравіметричної форми.

2) Розрахунок маси визначуваної речовини:

$$m = a \cdot F$$

де m – маса визначуваної речовини, a – маса гравіметричної форми; F – гравіметричний фактор.

Наприклад: визначення Феруму у розчині:



a (г)

$$m(\text{Fe}) = a \cdot F = \frac{a \cdot 2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

або якщо необхідно визначити масу FeSO_4

$$m(\text{FeSO}_4) = \frac{a \cdot 2M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

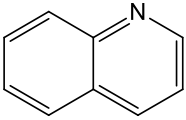
3) Розрахунок вмісту (%) визначуваного компонента:

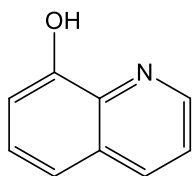
наважка речовини, яка містить залізо, - m (г), маса гравіметричної форми Fe_2O_3 – a (г). Масову частку феруму в аналізованому зразку – ω (Fe) знаходять за формулою:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{a \cdot F}{m} \cdot 100\% = \frac{a \cdot 2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot m} \cdot 100\%,$$

8.2. Вимоги до осаджувачів, осаджуваної та гравіметричної форм

Найчастіше в гравіметрії використовують метод осадження. Як осаджувачі використовують органічні та неорганічні речовини: луги, кислоти, амоніак, фосфати, оксалати лужних металів, солі барію, диметилгліоксим ($C_4N_2H_8O_2$),

оксалатну кислоту $H_2C_2O_4$, піридин C_5H_5N , хінолін , оксихінолін



, натрій діетилдитіокарбамінат  та інші.

Органічні осаджувачі мають переваги над неорганічними: вони в більшості є неелектролітами, їх осадки менше забруднюються, мають велику молярну масу, що зменшує помилку при визначенні.

Нариклад, при визначенні Ni^{2+} з диметилгліоксимом гравіметричною формою може бути нікель диметилгліоксимат або оксид: $NiDm_2$ або NiO . Так як у $NiDm_2$ молекулярна маса значно більша, ніж у NiO , відносна похибка буде значно нижчою у випадку $NiDm_2$ при однаковому вмісті нікелю.

Основною вимогою до осаджувачів є вибірковість, тобто щоб осаджувач реагував тільки з визначуваним іоном.

Вимоги до осаджуваної форми:

- 1) мала розчинність ($ДР < 1 \cdot 10^{-8}$);
- 2) легко відокремлюватись від розчину;
- 3) легко перетворюватись в гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна:

- 1) відповідати хімічній формулі;
- 2) не поглинати вологу та CO_2 з повітря;
- 3) по можливості мати велику молярну масу.

8.3. Чутливість та точність гравіметричного методу аналізу

Кожен метод аналізу характеризують чутливістю та точністю. Чутливість гравіметрії визначається точністю вимірювання маси на аналітичних терезах – 0,0001 – 0,0002 г. Якщо візьмемо середню молярну масу гравіметричної форми $M = 100$ г/моль, одержимо мінімальну концентрацію C_H :

$$C_H = \frac{10^{-4} \text{ г}}{100 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Осади можуть існувати в аморфному стані або у кристалічному стані. Процес формування осадів залежить від ступеня пересичення розчинів. Відносне пересичення – $\frac{Q-S}{S}$, де Q – концентрація пересиченого розчину, S – розчинність.

Від пересичення та співвідношення швидкостей агрегування V_{agr} та орієнтації V_{op} залежить утворення центрів кристалізації (кристалічний осад) або колоїдних частинок (аморфний осад).

$$V_{agr} = K_1 \cdot \left[\frac{Q-S}{S} \right]^n, \quad n = 4, \quad V_{op} = K_2 \cdot \frac{Q-S}{S}$$

Речовини, які схильні до існування в колоїдному стані, утворюють аморфні осади. Для них характерна більша швидкість агрегування іонів, молекул, ніж швидкість їх орієнтації. Структуру колоїдної частинки можна показати схемою:



Колоїдні розчини досить стійкі за рахунок заряду міцели. Якщо ж швидкість орієнтації іонів, які утворюють молекулу, більша швидкості агрегації, то утворюються кристалічні осади: BaCl₂, CaC₂O₄. Такі осади характерні для речовин, в молекулах яких переважає іонний зв'язок.

8.4.1. Правила одержання кристалічних та аморфних осадів

Для одержання кристалічних осадів :

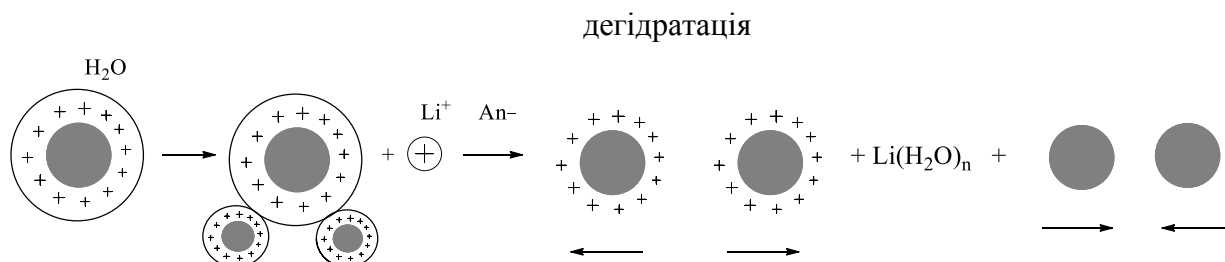
- а) повільно зливають розведені розчини;
- б) необхідне перемішування;
- в) якщо можна – підкислення, нагрівання аналізованого розчину;
- г) відфільтровують розчин тільки після охолодження.

Усі ці дії приводять до зниження пересичення та утворення невеликої кількості дрібних кристалів, які при повільному додаванні розчину осаджувача виростають у великі кристали.

Перед фільтруванням треба витримати осад у розчині декілька годин, а потім фільтрувати. При відстоюванні осад перекристалізовується, кристали зростають за рахунок розчинення дрібних кристалів, поверхня осаду при цьому зменшується, також спостерігається зменшення забруднення. Взагалі, кристалічні

осади забруднюються сторонніми іонами менше, ніж аморфні, які мають значно більшу поверхню.

Аморфні осади одержують за наступними правилами: зливають досить швидко концентровані гарячі розчини аналізованої речовини та осаджувача. Необхідна присутність у розчині інертного електроліту для нейтралізації заряду колоїдних частинок та їх злипання (коагуляції) з утворенням осаду. Для коагуляції гідрофобних колоїдів з них знімають (нейтралізують) заряд, з гідрофільних - заряд і воду:



Таким чином, при одержанні аморфних осадів необхідне пересичення розчину.

Одразу ж після осадження розчин з аморфним осадом розводять гарячою водою. Розведення сприяє частковій десорбції забруднювачів, крім цього в гарячих розчинах сорбція менша, ніж у холодних. Після розведення необхідно одразу фільтрувати осад, щоб не дати йому переходити в розчин у вигляді колоїдних частинок (процес пептизації).

Промивати осади на фільтрі необхідно: аморфні – розведеними розчинами осаджувачів, щоб попередити пептизацію, кристалічні – водою, а при значній розчинності теж розведеним розчином осаджувача.

8.5. Забруднення осадів

У процесі осадження осади забруднюються іонами (однойменними та сторонніми), які співосаджуються з ними. Співосадженням називають захват осадом, який формується, частинок, що самі в цих умовах не здатні самотійно утворювати тверду фазу. Співосадження є складним процесом, який включає адсорбцію поверхнею і абсорбцію всім об'ємом (оклюзія).

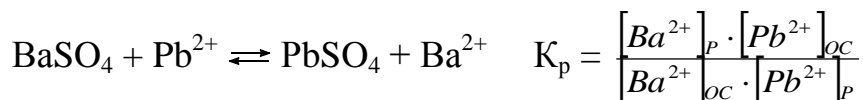
Типи адсорбції:

1. *Адсорбція потенціалвизначуваних іонів.* Перш за все, це іони, однойменні з осадом. За їх рахунок іде побудова кристалічної ґратки. Наприклад, осад AgCl буде адсорбувати іони Ag^+ або Cl^- залежно від їх надлишку. Адсорбція

підкоряється рівнянню $\Gamma = K \ln C$, де Γ – кількість сорбованих осадом іонів, C – їх концентрація у розчині.

2. *Адсорбція протиіонів для компенсації заряду осаду.* На адсорбцію протиіонів впливають заряд поверхні та концентрація і заряд іонів, які адсорбуються. При рівних зарядах сорбуються іони з більшою концентрацією, при різних – першими адсорбуються іони з більшим зарядом.

3. Обмінна адсорбція на поверхні осаду: іони осаду можуть обмінюватись з іонами розчину



осад розчин осад розчин

Обмінна адсорбція залежить від величини поверхні осаду, від концентрації і зарядів іонів домішок. Кристалічні осади мають значно меншу поверхню, ніж аморфні. Наприклад:

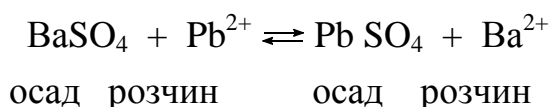
Осади BaSO_4 H_2SiO_3 мають різні величини поверхні
 $S, \text{ м}^2/\text{г}$ 0,5 – 4 50 – 100

З підвищенням температури сорбція зменшується, а зі збільшенням часу кількість сорбованої речовини зростає.

Крім захвату сторонніх іонів поверхнею осаду у процесі його формування спостерігається об'ємна сорбція, яку називають оклюзією.

Оклюзія об'єднує декілька процесів:

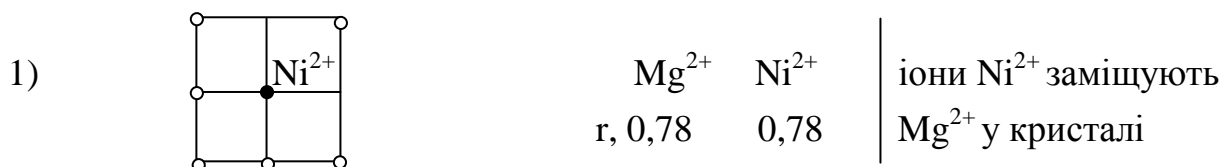
1. Обмінна сорбція в об'ємі осаду



2. Захват домішок з плівкою маточного розчину, яка огортає незавершений кристал, що формується. При подальшому рості кристалу ця плівка вкривається новим шаром осаду, особливо в місцях дефектів.

3. Утворення твердих розчинів за рахунок ізоморфізму, тобто близьких розмірів, зарядів іонів домішок та параметрів кристалічних решіток.

Приклади: Mg^{2+} і Ni^{2+} мають близькі розміри і можуть заміщувати один одного в кристалічній решітці.



2) Осад комплексної сполуки $K_2[Zn(SCN)_4]$ має біле забарвлення, але навіть невеликі домішки іонів Me^{2+} , які утворюють забарвлені в різний колір осад з аніонами SCN^- , змінюють забарвлення цього осаду, за рахунок заміщення частини іонів Zn^{2+} на іони Me^{2+} . Нижче наведені розміри іонних радіусів Me^{2+} і забарвлення осадів, що утворюються.

Me^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
r, Å	0,82	0,83	0,78	0,91
$K_2[Me(SCN)_4]$	синій	білий	зелений	жовто-зелений
$K_2[(Zn_{(1-n)}Me_n)(SCN)_4]$	голубий	-	зелений	фіолетовий

Розподіл домішок в об'ємі осаду буває рівномірним та нерівномірним.

Рівномірний розподіл спостерігається при повільній кристалізації і описується рівнянням Хлопіна.

Нерівномірний розподіл мікродомішок спостерігається при швидкій кристалізації, він був обґрунтований Дернером – Хопкінсом

8.6. Способи очищення осадів у гравіметрії

У гравіметричному аналізі співосадження відіграє негативний вплив на точність аналізу. Але при виконанні спеціальних засобів цей вплив можна звести до мінімуму. Перш за все необхідно дотримуватись правил осадження кристалічних та аморфних осадів, правил промивання осадів при відокремленні від розчину. Для зменшення поверхні кристалічних осадів рекомендується залишати осад під маточним розчином. При цьому маленькі кристалики розчиняються, а великі зростають.

Такі способи дозволяють очистити осад від адсорбованих домішок, а частково і оклюдованих. Важче очистити осад від домішок, захвачених у результаті утворення твердих розчинів. В цих випадках необхідне переосадження.

Співосадження має і позитивну роль – воно використовується для концентрування мікродомішок речовин при їх визначенні. Наприклад, при визначенні Cu^{2+} у природних водах можна застосувати два способи концентрування:

1л природної води, в якій присутні мікродомішки іонів Cu^{2+} можна випарувати до 50 мл, що відповідає концентруванню в 20 разів, а можна провести концентрування співосадженням іонів міді з $Mg(OH)_2$ ($Mg^{2+} + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2Na^+$), осад розчиняється в 10 мл, маємо концентрування в 100 разів.