

## ЛЕКЦИЯ 8

### ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основные понятия и определения

Расчет результата анализа в гравиметрии

Физические свойства осадков

Механизм образования осадков

Гомогенное осаждение

Старение осадков

Загрязнение осадков

- ❖ *Гравиметрия – абсолютный метод анализа.*
- ❖ *Интенсивность аналитического сигнала (масса весовой формы осадка) позволяет рассчитать количество определяемого компонента.*
- ❖ *Гравиметрия является наиболее простым, точным, хотя и продолжительным методом анализа.*
- ❖ *При анализе макрокомпонентов точность гравиметрического анализа редко удается превзойти с помощью других методов.*

❖ *Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и методы осаждения.*

❖ *В методах отгонки определяемый компонент выделяют из пробы в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямое определение) или массы остатка (косвенное определение).*

❖ *Методы отгонки не универсальны и малочисленны ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ).*

- ❖ *В методах осаждения определяемый компонент выделяют в виде малорастворимого соединения определенного состава (или в виде элемента), которое после соответствующей обработки взвешивают.*
- ❖ *Различают осаждаемую и весовую формы осадка.*
- ❖ *Для получения весовой формы осадок высушивают или прокаливают до постоянной массы.*
- ❖ *Состав осаждаемой и весовой форм может быть одинаковым ( $BaSO_4$ ) или разным ( $Fe(OH)_3$  и  $Fe_2O_3$ ).*

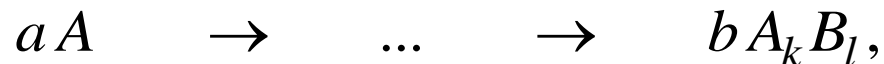
## *Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:*

- низкая растворимость осадка (потери вещества за счет растворимости должны быть меньше погрешности взвешивания аналитических весов);*
- хорошая физическая форма осадка, позволяющая легко отделить его от раствора и промыть (крупнокристаллический или в случае аморфности хорошо скоагулированный осадок, состоящий из частиц одинакового размера);*
- осадок должен быть чистым.*

*Требования, предъявляемые к весовой форме осадка:*

- постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле;*
- химическая устойчивость;*
- малое значение гравиметрического фактора  $F$ .*

**Расчеты в гравиметрии базируются на законе сохранения стехиометрического состава:**



*a и b – целые числа, которые уравнивают число атомов определяемого компонента в левой и правой частях схемы гравиметрического анализа ( $a = b k$ ).*

$$v_{\text{в.ф.}} = \frac{m_{\text{в.ф.}}}{M_{\text{в.ф.}}}, \quad v_A = \frac{m_A}{M_A}.$$

$$\frac{v_A}{v_{\text{в.ф.}}} = \frac{a}{b}, \quad \frac{m_A}{M_A} \frac{M_{\text{в.ф.}}}{m_{\text{в.ф.}}} = \frac{a}{b}.$$

$$m_A = \frac{a M_A}{b M_{\text{в.ф.}}} m_{\text{в.ф.}} = F m_{\text{в.ф.}},$$

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

$$c_A = \frac{m_A}{M_A V} = \frac{a m_{\text{в.ф.}}}{b M_{\text{в.ф.}} V}.$$

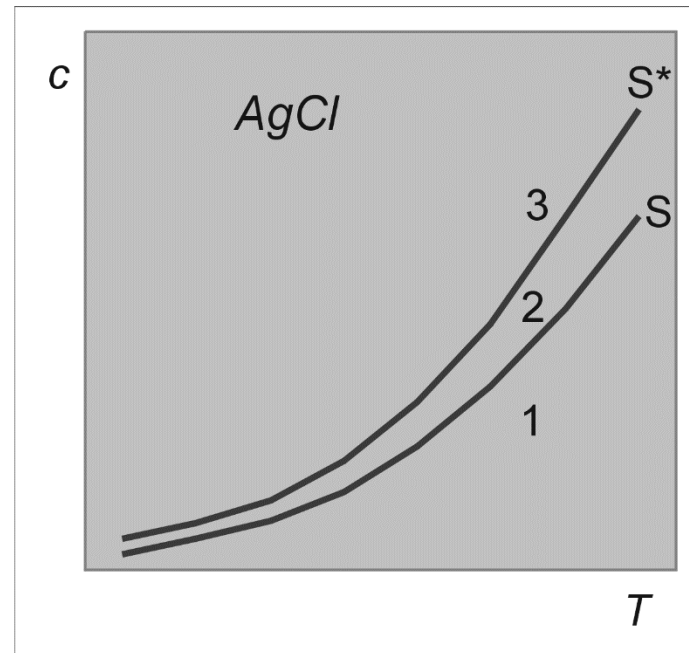
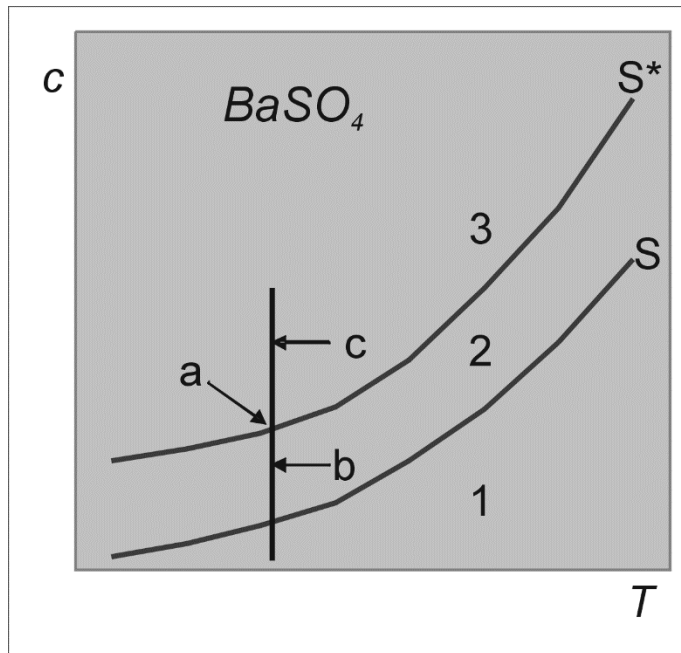
*Гравиметрическое определение по методу осаждения включает ряд последовательно выполняемых операций:*

- отбор средней пробы и подготовка образца для анализа,*
- осаждение,*
- старение осадка,*
- отделение осадка от раствора фильтрованием,*
- промывание осадка,*
- прокаливание (высушивание) осадка до постоянной массы,*
- взвешивание осадка,*
- вычисление результатов анализа.*



- ❖ *Кристаллическая суспензия – неустойчивая во времени система, состоящая из распределенных в жидкой фазе частиц диаметром нескольких десятых миллиметра. Частицы в такой системе быстро осаждаются на дно и легко отфильтровываются.*
- ❖ *Коллоидная система состоит из частиц диаметром  $10^{-7} - 10^{-4}$  см. Такие частицы не осаждаются из раствора и не задерживаются обычными фильтрами. Для укрупнения частиц коллоидных систем вводят соли аммония. Во избежание пептизации аморфные осадки промывают растворами солей аммония.*
- ❖ *При переходе от коллоида к типичному кристаллу нет резкого изменения физических свойств осадков.*

- ❖ На физические свойства осадков влияют способ осаждения и специфические особенности осаждаемого соединения.
- ❖  $S^*$  (сверхрастворимость) – предельная концентрация, выше которой система становится неустойчивой, в ней появляются мельчайшие твердые частицы (зародыши) и гомогенная система переходит в гетерогенную.



- 1 - ненасыщенный раствор
- 2 - пересыщенный раствор (область метастабильности)
- 3 - насыщенный раствор с осадком (область лабильности)

❖ *Образование осадка происходит из пересыщенного раствора по истечении индукционного периода и включает следующие стадии:*

- *гомогенное или гетерогенное образование центров кристаллизации (зародышей),*
- *рост кристаллов,*
- *старение кристаллов.*

❖ *Для получения осадка хорошего качества должно поддерживаться на низком уровне относительное пересыщение:*

$$(Q-s)/s,$$

*где Q – концентрация растворенного вещества, s – равновесная растворимость при температуре T.*

❖ Гомогенное осаждение позволяет сохранять относительное пересыщение на низком уровне.

- Генерирование осадителя по реакции, происходящей в растворе:



- Медленное увеличение концентрации осадителя, обладающего свойствами слабой кислоты, путем постепенного повышения значения pH:



❖ Для уменьшения  $Q$  следует:

- разбавить раствор осаждаемого вещества,
- разбавить раствор осадителя,
- осадитель добавлять медленно при интенсивном перемешивании.

❖ Для увеличения  $s$  следует проводить осаждение из нагретых, подкисленных растворов.

❖ Для снижения растворимости осадитель вводят с небольшим избытком и после осаждения растворы охлаждают до комнатной температуры.

Старение осадка (по Кольтгофу) – это «все необратимые структурные изменения в осадке, происходящие с момента его образования»:

- *рекристаллизация первичных частиц,*
- *термическое старение (улучшение структуры осадка за счет теплового движения ионов),*
- *агломерация частиц,*
- *превращение метастабильной модификации в более устойчивую,*
- *химическое старение (изменение состава осадка).*

## Загрязнение осадков (по Кольтгофу)

- ❖ *Соосаждение – захват примесей растворимых веществ:*
  - *адсорбция на поверхности осадка,*
  - *окклюзия (внутренняя адсорбция или изоморфизм) – захват капелек раствора, в результате примеси распределяются внутри кристалла или участвуют в построении кристаллической решетки.*
- ❖ *Послеосаждение (из пересыщенного раствора).*
- ❖ *Совместное осаждение.*