Лекція. 6.

Тема. Предмет і задачі кількісного аналізу. Гравіметричний аналіз.

Мета. Ознайомити студентів з предметом та задачами кількісного аналізу, методами кількісного аналізу, класифікацією гравіметричних методів аналізу.

Вступ. Аналітична хімія – наука про методи визначення хімічного складу речовини. Метою кількісного аналізу – є визначення кількісних співвідношень між складовими частинами різноманітних речовин або матеріалів. Задачею цього розділу курсу є вивчення теоретичних основ і практичних прийомів кількісного аналізу. Науково-дослідна робота в галузі хімії і хімічної технології, біології. харчової промисловості, геохімії і мінералогії, агрохімії і біохімії рослин, медицини, фармакології, металургії, електронної і атомної техніки неможлива без застосування аналізу. Тому спеціалісти, які працюють в усіх галузях хімічної, біологічної науки та виробництва, повинні знати методи і вміти правильно виконувати основні операції кількісного аналізу.

План.

1. Предмет і задачі кількісного аналізу.

2. Класифікація методів кількісного аналізу.

3. Гравіметричний метод аналізу.

3.1. Методи відгонки.

3.2. Метод виділення.

3.3. Метод осадження.

3.4. Хімічний гравіметричний аналіз.

3.5. Техніка гравіметричного аналізу.

3.6. Електрогравіметрія.

3.7. Термогравіметричні методи.

3.8. Помилки гравіметричного аналізу.

3.9. Застосування гравіметричного аналізу.

3.10. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу.

Ключові слова і терміни

|  |  |
| --- | --- |
| Гравіметрія | Оклюзія |
| Методи відгонки (прямої та непрямої) | Співосадження |
| Метод осадження | Визрівання осаду |
| Метод виділення | Колоїдний розчин |
| Електрогравіметрія | Коагуляція |
| Термогравіметрія | Пептизація |
| Термогравіметрична крива | Електроліт-коагулянт |
| Термогравіграма | Добуток розчинності (К$) |
| Дериватограма | Маточний розчин |
| Осаджена форма | Аналітичні терези |
| Гравіметрична форма | Ваги, важки |
| Ексикатор | Прожарювання |
| Тигель, тигельні щипці | Висушування |
| Бюкс | Озолення |
| Осаджувач | Муфельна піч |
| Промивна рідина | Сушильна шафа |
| Кристалічний осад | Стала маса |
| Аморфний осад | Адсорбція |
| Гравіметричний (аналітичний) фактор | Мінімальна маса |

Зміст лекції.

1. Предмет і задачі кількісного аналізу.

Кількісний аналіз – це сукупність експериментальних методів, що дозволяють визначати в зразку досліджуваного матеріалу кількісний вміст (концентрацію) окремих складових та домішок.

Метою кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, йонів або елементів, які входять до складу зразків досліджуваних речовин.

Кількісний аналіз вирішує різні питання сучасної науки та виробництва. За допомогою кількісного аналізу визначають оптимальні умови проведення різних хіміко-технологічних процесів, контролюють якість сировини, ступінь чистоти готової продукції, в тому числі і лікарських препаратів, встановлюють вміст компонентів у сумішах, зв’язок між хімічним складом і фізичними властивостями речовини.

**2. Класифікація методів кількісного аналізу.**

Методи кількісного аналізу поділяють на три групи:

* хімічні;
* фізичні;
* фізико-хімічні.

**Хімічні методи** основані на використанні різних типів хімічних реакцій, які кількісно відбуваються в розчинах, розплавах, твердих тілах або газах. Ці методи поділяють на:

* гравіметричні (вагові) методи аналізу, які полягають у точному вимірюванні маси компонента, який аналізують, у досліджуваній речовині;
* титриметричні (об’ємні) методи аналізу, в яких кількісний склад досліджуваної проби визначають шляхом точного вимірювання об’єму розчину реагенту відомої концентрації (титранту), який взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, яку визначають;
* газовий аналіз, оснований на вимірюванні об’єму газу, який утворюється або поглинається внаслідок хімічної реакції.

Хімічні методи аналізу часто називають класичними методами. Це найбільш розроблені методи аналізу, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають спеціальної апаратури. Але їх застосування іноді пов’язане з деякими труднощами (виділення компонентів зі складних сумішей тощо) та порівняно невеликою межею чутливості.

**Фізичні методи** аналізу ґрунтуються на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них відносять методи, основані на вимірюванні величин показника заломлення (рефрактометрія), оптичного обертання (поляриметрія), інтенсивності флуоресценції (флуориметрія) та інші. Фізичні методи дослідження ґрунтуються на вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових та інших фізичних властивостей речовин. До них належать такі: спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектроскопічний, ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронного парамагнітного резонансу (ПМР) та ін.

Фізичним методам притаманні експресність, низька межа визначення, об’єктивність результатів, можливість автоматизації процесу. Але вони не завжди специфічні, тому що на фізичну величину впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин та домішок. Використання цих методів можливе тільки у спеціалізованих лабораторіях, оскільки потребує складного і дорогого обладнання.

**Фізико-хімічні** методи кількісного аналізу основані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваної системи, які з’являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій: кольору аналізованої системи, інтенсивності забарвлення, значення теплової або електричної провідності, прозорості. Ці методи характеризуються низькою межею виявлення та швидкістю виконання. До них належать електрохімічні, оптичні та хроматографічні методи.

У сучасних лабораторіях все ширше застосовують фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, які відзначаються достатньою точністю, чутливістю, відтворюваністю та швидкістю отримання результатів. Вибираючи метод кількісного визначення, враховують необхідну точність результатів, швидкість виконання аналізу, а в разі масових визначень – доступність і вартість застосовуваних реактивів. У зв’язку з цим у практиці контрольно-аналітичних і заводських лабораторій ще широко використовують класичні хімічні методи, зокрема титриметричний метод аналізу. У фізико-хімічних методах також за допомогою фізичної індикації визначають точку еквівалентності (кінець реакції).

Результати кількісного аналізу повинні бути точними, правильними і відтворюваними. З цією метою використовують відповідні аналітичні реакції або фізичні властивості речовини, правильно виконують всі аналітичні операції та застосовують надійні способи вимірювання результатів аналізу.

Реакції, застосовувані у кількісному аналізі, повинні відповідати таким вимогам:

* реакція повинна бути стехіометричною, і результат реакції повинен залежати лише від кількості досліджуваної речовини;
* реакція повинна мати чітко виражений і стійкий аналітичний ефект;
* кінець реакції повинен визначатися легко і точно.

Перед проведенням аналізу спочатку необхідно провести калібрування мірного посуду і приладів.

Результати кількісного визначення підлягають математичній обробці.

Фізичні і фізико-хімічні методи називають також інструментальними методами, тому що вони потребують застосування певних приладів.

**3. Гравіметричний метод аналізу.**

**Гравіметричний** аналіз – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на точному визначенні маси речовини або її складових частин, виділених у вигляді сполуки певного складу.

При гравіметричному (від лат. gravitas – вага) аналізі з наважки речовини або матеріалу отримують осад або залишок, який зважують. Гравіметричні методи базуються на законах збереження маси і сталості складу речовин.

Гравіметрія – класичний метод кількісного хімічного аналізу, один із найстаріших та найбільш розроблених методів кількісного аналізу.

Гравіметрія є фармакопейним методом, який відрізняється високою точністю та відтворюваністю результатів, простотою виконання, але потребує великих затрат праці і часу.

Класифікація гравіметричних методів аналізу:

* метод осадження;
* методи відгонки;
* метод виділення.

**3.1.** **Методи відгонки**

Методом відгонки визначають леткі речовини, і його застосовують у кількох варіантах:

* досліджуваний компонент видаляють з проби (відганяють із суміші) у вигляді газоподібної сполуки, відгін збирають та зважують масу цієї речовини (пряма відгонка);
* досліджувану речовину відганяютьіз точної наважки, поглинаючи її при цьому розчином реагенту (адсорбентом), зважують розчин реагенту (або адсорбент) до і після закінчення процесу. За збільшенням маси поглинаючого об’єкта розраховують масу відгону або визначають масу залишку (непряма відгонка).

Так, під час визначення вмісту СО2 в кальцій карбонаті СаСО3 методом прямої відгонки наважку СаСО3 розчиняють у кислоті:

СаСО3 + 2НСl = СO2↑+ СаСl2 + H2О.

Карбон(ІV) оксид кількісно поглинають та визначають його масу за збільшенням загальної маси поглинаючого пристрою.

Пряму відгонку можна застосовувати для визначення вмісту води в лікарських препаратах. Для цього в скляну колбу ємністю 250-500 см3, сполучену зі зворотним холодильником та градуйованим приймальником для збору рідкого конденсату, вносять наважку проби масою 10-20 г, додають 100 см3 сухого толуену або ксилену та доводять до кипіння. Вода поступово випаровується і конденсується за допомогою зворотного холодильника, збігаючи краплями у приймальник. Після закінчення відгонки і охолодження приймальника до кімнатної температури, вимірюють об’єм зібраної води та, враховуючи її густину, обчислюють масову частку вологи у препараті.

Метод непрямої відгонки зручніший для визначення вологи не тільки в лікарських препаратах, айв лікарській рослинній сировині.

Сутність його полягає у тому, що масу речовини визначають до і після висушування у сушильній шафі або прожарювання у муфельній печі згідно з конкретною методикою визначення.

Зазвичай для проведення аналізу наважку зразка (0,5-1,0 г) зважують на аналітичних терезах, поміщують у попередньо доведений до сталої маси бюкс або тигель, вносять у сушильну шафу (термостат) і витримують протягом 1-2 год. за температури 100-110°С (згідно з методикою визначення). При цьому відбувається видалення слабко звʼязаної води або летких речовин. Після цього бюкс (тигель) швидко переносять в ексикатор, охолоджують (35-40 хв.) і зважують на аналітичних терезах. Зазначену операцію повторюють, поміщуючи зразок знову у термостат на менш тривалий термін (15-30 хвилин) до одержання сталої маси бюкса (тигля) з досліджуваною речовиною.

Розрахунки відігнаної вологи проводять за формулою:

,

де m1 – маса бюкса (тигля) з наважкою речовини до висушування, г;

m2 – маса бюкса (тигля) з наважкою речовини після висушування, г;

m – маса наважки досліджуваної речовини, г.

Визначення вологи у лікарських препаратах та рослинній сировині є обовʼязковою складовою частиною аналітичної нормативної документації (АНД) на лікарські препарати.

3.2. Метод виділення

У гравіметричних методах виділення досліджувану речовину або компонент суміші кількісно виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

Метод виділення застосовують, наприклад, для встановлення доброякісності лікарських препаратів шляхом визначення в них вмісту речовини. Прожарюванням наважки препарату, який попередньо зважили на аналітичних терезах у платиновому або фарфоровому тиглі, встановлюють загальну золу. Після обробки цього залишку хлоридною кислотою визначають золу, нерозчинну в хлоридній кислоті. Крім цього, визначають також сульфатну золу, отриману після нагрівання і прожарювання наважки проби, яку попередньо обробили концентрованою сульфатною кислотою.

**3.3. Метод осадження**

Метод осадження оснований на хімічній реакції компонента, що визначається, з реагентом-осаджувачем з утворенням малорозчинної сполуки, яку відокремлюють, промивають, висушують (або прожарюють), а потім зважують на аналітичних терезах.

За методом, який застосовують для одержання осаду, розрізняють:

* хімічні гравіметричні методи, де осад отримують за допомогою хімічної реакції;
* електрогравіметричні методи, які використовують осадження речовини на електроді, з наступним зважуванням разом з електродом;
* термогравіметричні методи, які реєструють зміни маси зразка при його нагріванні.

**3.4. Хімічний гравіметричний аналіз**

***Етапи гравіметричних визначень за методом осадження:***

* розрахунок маси наважки проби, яку аналізують, та об’єму осаджувача;
* відбір середньої проби;
* зважування наважки (як правило, на аналітичних вагах);
* розчинення наважки;
* осадження (одержання **осадженої форми** компонента, який визначають);
* видалення осаду з маточного розчину;
* промивання осаду;
* відокремлення осаду від рідкої фази фільтруванням;
* висушування або прожарювання осаду до сталої маси (одержання гравіметричної форми);
* зважування гравіметричної форми;
* обчислення результатів аналізу, їх статистична обробка.

Для проведення гравіметричного аналізу необхідно, щоб осадження перебігало вибірково і кількісно і щоб осад мав стехіометричний склад. Якщо ця умова не виконується, первинну осаджувану форму необхідно перевести за допомогою висушування або прожарювання у вагову форму. Вагова форма повинна бути стехіометричною.

Хімічні формули осаджуваної і гравіметричної форм можуть бути однаковими або відрізнятися.

Наприклад, під час гравіметричного визначення йонів Ва2+ в розчинах солей як осаджувач використовують сульфатну кислоту. В результаті реакції утворюється білий кристалічний осад ВаSO4 – осаджена форма (І):

Ва2+ + SO42 –  ВаSO4↓ ВаSO4. (1)

(I) (II)

Після проведення ряду аналітичних операцій, що включають прожарювання цього осаду, утворюється так звана гравіметрична форма (II), яка повністю співпадає у даному випадку з осадженою формою.

Під час визначення йонів С*а*2+ осаджувачем може бути оксалатна кислота:

Са2+ + Н2С2О4  СаС2О4*↓* + 2*Н*+. (2)

Після аналітичної обробки осаду осаджена форма (СаС2О4) перетворюється у гравіметричну форму (СаО):

СаС2О4  СаО + СО2↑ + СО↑.

Таким чином, осаджена форма може як співпадати (1), так і відрізнятися (2) від гравіметричної форми за хімічною формулою.

Осаджувані і гравіметричні форми для деяких йонів наведені в табл. 1.

Йони, що заважають, необхідно усувати до проведення осадження. Інколи селективність осадження можна підвищити вибором умов реакції, наприклад, значенням pH. Для усунення перешкод, створених іонами важких металів, часто використовують маскування через реакції комплексоутворення.

3.5. Техніка гравіметричного аналізу

**1. Розрахунок маси наважки проби, яку аналізують, та об’єму осаджувача**.Аналіз починається з узяття точної наважки досліджуваної речовини. Через те що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за схемою перетворень, наприклад:

2FeSО4 → Fe2(SО4)3 → Fe(OH)3↓ → Fe2О3

досліджувана речовина осаджувана форма гравіметрична форма

Розрахунки маси наважки. При розрахунках оптимальної маси наважки речовини, яку аналізують, враховують можливу масову частку компонента в пробі і в гравіметричній формі, масу гравіметричної форми, абсолютну помилку зважування на аналітичних терезах (± 0,0002 г), агрегатний стан одержаного осаду – аморфний, дрібнокристалічний або крупнокристалічний. Відносна помилка гравіметричного аналізу не повинна перевищувати ± 0,2%. Їй дорівнює відносна помилка зважування на аналітичних терезах (А), яка пов’язана з абсолютною помилкою (Δт)рівнянням:

,

де: Δ*m* – абсолютна помилка зважування, г;

т – наважка речовини, яку аналізують, г;

А – відносна помилка зважування на аналітичних терезах:

.

Таблиця 1

Осаджувана та гравіметрична форми деяких йонів, речовини та йони, присутність яких у розчині впливає на результати їх гравіметричного визначення

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Йон | Осаджувана форма | Гравіметрична форма | Речовини та йони, присутність яких у розчині впливає на масу осаду |
| Ag+ | AgCl | AgCl | Hg22+ |
| M=Zn2+, Mg2+ | MNH4PO4·6H2O M(оксихінолят)2·2H2O | M2P2O7  M(оксихінолят)2 | Усі метали, крім Na, K |
| Ca2+ | CaC2O4·H2O | CaO | Усі метали,  крім Na, K, Mg |
| M=Al3+, Fe3+ | M(OH)3 | M2O3 | Важкі метали |
| M=Ba2+, Pb2+ | MSO4, МСrO4 | MSO4, МСrO4 | Ca2+, Sr2+ |
| РО43– | MgNH4PO4·6H2O | M2P2O7 | CO32 – |
| SО42– | BaSО4 | BaSО4 | CO32 –, РО43– |
| Cl– | AgCl | AgCl | Br–, I–, CN–, SCN– |
| Ni2+ | Ni (діацетилдіоксимат) | Ni(діацетилдіоксимат) | – |

У методі осадження зважують не тільки наважку речовини, що визначають, але й наважку гравіметричної форми, маса якої не повинна бути менше 0,1 г. На практиці під час розрахунків оптимальної маси наважки вихідної речовини припускають, що маса гравіметричної форми не повинна бути меншою, ніж 0,1 г.

Із практичного досвіду гравіметричного аналізу відомо, що оптимальною масою гравіметричної форми вважають масу для об’ємних аморфних осадів ~ 0,1-0,2 г; для кристалічних осадів – від 0,1 до 0,5 г (для легких осадів – 0,1-0,2 г, для важких – 0,4-0,5 г). Наважка однієї і тієї ж досліджуваної речовини може бути різною залежно від вибраного методу аналізу.

Знаючи потрібну масу гравіметричної форми, її склад, а також приблизний вміст компонента, який визначають, можна обчислити масу вихідної наважки у кожному окремому випадку.

Для цього буде потрібне значення гравіметричного фактора (*F*) – фактора .перерахунку (аналітичного множника). Гравіметричний фактор *F* чисельно дорівнює масі компонента, який визначають (у г), яка відповідає одному граму гравіметричної форми. Гравіметричний фактор розраховують як відношення молярної маси М(Х) компонента, який визначають, до молярної маси гравіметричної форми М(гр.ф.) помножене на кількість моль (n) компонента, який визначають, з якого утворюється один моль гравіметричної форми:

.

**Приклад**. Обчисліть масу вихідної наважки під час гравіметричному визначенні ферум(ІІІ) хлориду гексагідрату FеСl3·6Н2O при осадженні його розчином амоніаку; (Fе(ОН)3 – осаджена форма; Fе2O3 – гравіметрична форма). Приблизна масова частка досліджуваної речовини ω ≈ 60%.

FеСl3 + 3NH4OH → Fе(ОН)3↓ +3NH4Cl, (3)

2Fе(ОН)3  Fе2O3↓+ 3H2O. (4)

Ферум(ІІІ) гідроксид – аморфний осад, тому масу гравіметричної форми (Fе2О3) приймаємо рівною 0,1 г. Виходячи з рівнянь (3) і (4), обчислюємо гравіметричний фактор (F):

=0,6994.

Маса вихідної наважки ***m*** (FеСl3·6Н2O)буде дорівнювати:

m (FеСl3·6Н2O) =  = 0,1166 г ≈ 0,12 г.

Розрахунки об’єму осаджувача

**Приклад**. Обчисліть об’єм розчину осаджувача 10%-го водного розчину амоніаку (ρ = 0,958 г/см3), необхідний для гравіметричного визначення феруму у вигляді Fе2O3(гравіметрична форма). Осаджена форма – аморфний осад Fе(ОН)3. Маса феруму(ІІІ) в досліджуваному розчині **т**(Fе) приблизно дорівнює ~ 0,07 г.

Fе3+ +3NH3·H2O →Fе(ОН)3↓+ 3NH4+ (5)

2Fе(ОН)3  Fе2O3↓+ 3H2O. (6)

гравіметрична форма Fе2O3.

Приблизна кількість речовини **n**(Fе) у розчині:

n(Fе) = =1,25·10–3 моль.

Обчислюємо стехіометричну кількість осаджувача ***n***(*NH*3), виходячи з рівняння реакції (5):

*n*(*NH*3) = 3n(Fе) = 3·1,25·10–3 = 3,76·10–3 моль.

Стехіометрична маса (**m**) осаджувача дорівнює:

*m*(*NH*3) = *n*(*NH*3)·M(*NH*3) *=* 3,76·10–3·17,03 = 0,0639 г (~ 0,06 г).

Стехіометрична маса (**m**) розчину осаджувача з масовою часткою амоніаку 10 % дорівнює:

 = 0,639 ≈ 0,64 г

Стехіометричний обʼєм (V) осаджувача з густиною ρ = 0,958 г/см3 дорівнює:

 = 0,67 см.

Якщо осаджувач – летка речовина і видаляється при висушуванні або прожарюванні осаду, беруть подвійний або потрійний надлишок розчину (1,35 – 2,0 см3) відносно стехіометричного.

**2. Відбір проби**. Розрізняють декілька видів проб речовин або матеріалів:

* первинну, або генеральну пробу відбирають на першому етапі від великої маси матеріалу;
* лабораторну, або паспортну пробу отримують після зменшення генеральної проби до маси, необхідної для проведення повністю всього аналізу;
* аналітичну пробу відбирають від лабораторної для проведення одиничного визначення. Аналізованих речовин у пробі може бути кілька.

Перед відбором генеральної проби необхідно визначити її репре­зентативність, а при отриманні лабораторної, крім того, обчислити масу проби для проведення всього аналізу.

Під репрезентативністю мають на увазі відповідність складу проби середньому складу досліджуваного матеріалу. Якщо матеріал неоднорідний, отриманню репрезентативної проби необхідно приділяти особливу увагу, щоб результати аналізу відповідали справжньому складу матеріалу. Методи відбору репрезентативної проби залежать від характеру матеріалу.

Якщо аналізують рідину з великої місткості, то її досить перемішати. Якщо рідкі матеріали розфасовані (наприклад, розчини в ампулах або флаконах), із певного числа упаковок кожної серії відбирають необхідну кількість ампул або флаконів, вміст яких об’єднують і перемішують. Рідини з осадом перед відбором проб ретельно перемішують для того, щоб осад рівномірно розподілився у всьому об’ємі рідини, і швидко відбирають пробу.

Проби твердих і сипких матеріалів відбирають з різних місць упаковки таким чином, щоб були охоплені зовнішні і внутрішні компоненти матеріалів в упаковці. Якщо аналізують біологічний матеріал, наприклад, рослинний, то середня проба складається з усіх частин рослин, які повинні бути рівномірно представлені в пробі.

Відібравши репрезентативну первинну пробу сухих матеріалів, п подрібнюють, перемішують і зменшують до розмірів лабораторної проби методом квартування (рис. 1.).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) | b) |
|  |  |
| c) | d) |

Рис.1. Відбір середньої проби методом квартування

При квартуванні подрібнену пробу висипають на рівну поверхню (а), перемішують, розрівнюють (b) і ділять по діагоналі на чотири частини (с, d). Дві протилежні частини відкидають, а з залишком повторюють квартування до отримання необхідної лабораторної проби. Маса лабораторної проби залежить від вмісту досліджуваної речовини, чутливості використовуваних методик аналізу та об’єму аналізу в цілому. Аналітичну пробу відбирають від лабораторної для проведення одного визначення, зважують на технічних або аналітичних вагах і піддають наступній аналітичній обробці.

3. Зважування

Терези і техніка зважування. У гравіметричному методі аналізу використовують терези як основний прилад.

Зважування з точністю до ± 0,01 г проводять на аптечних (ручних) або технохімічних терезах. Зважування з точністю до ±  0,0001-0,0002 г здійснюють на аналітичних терезах, а з точністю ± 0,00001 г – на мікротерезах.

Під час зважування на технохімічних або технічних терезах досліджуваний предмет поміщають на ліву шальку аретованих терезів, а врівноважуючі важки – на праву. Процес зважування закінчують при встановленні стрілки терезів у середньому положенні після вільного загасання коливань коромисла.

У процесі зважування на аптечних терезах центральне кільце тримають великим і вказівним пальцями лівої руки, ліктем спираючись на лабораторний стіл.

Загасання коливань коромисла під час зважування на аптечних терезах може бути прискорене легким доторканням дна шальок терезів до поверхні столу.

В основі класичних ваг лежить принцип важеля першого роду.

Основною деталлю ваг є коромисло, що спирається на ребро тригранної призми.

**Правила установки аналітичних ваг**

1. Аналітичні ваги поміщають в окремих відведених лабораторних приміщеннях (вагових кімнатах).
2. Аналітичні терези встановлюють на спеціальних монолітних полицях-підставках. Для кожних аналітичних ваг повинна бути встановлена поличка на кронштейнах, укріплених на стіні.
3. На цю полицю, крім аналітичних ваг. не можна нічого ставити; не можна спиратися ліктем на неї.
4. Перед кожним зважуванням перевіряють стан терезів і встановлюють нульову точку.
5. Температуру речовин, що підлягають зважуванню, доводять до температури терезів у ваговій кімнаті протягом 20 хвилин;
6. Не можна ставити нагріті до високої температури предмети.
7. Зліва від полиці для аналітичних ваг рекомендується укріпити іншу полицю, на яку ставлять ексикатор зі зважуючим предметом.
8. Речовини, що зважують, поміщують у спеціальну тару (бюкс, годинникове скельце, тигель, пробірку).
9. Терези не слід навантажувати понад встановлене граничне навантаження.
10. Якщо аналітичні ваги знаходяться в будівлі, що піддається деяким струсів, використовують масивні мармурові плити, які кладуть на прокладки з гуми або пінопласту.
11. Повітря ваговій кімнати повинен бути абсолютно чистим.
12. Для запобігання впливу коливань повітря, пилу та вологи терези захищають спеціальними скляними футлярами.
13. Аналітичні ваги встановлюють стаціонарно, і переносити їх з місця на місце не рекомендується. Дія оберігання ваг від пилу їх корисно закривати поверх футляра чохлами з щільної тканини.

Наважку твердих речовин беруть звичайно у бюксах, скляних стаканчиках або на годинникових скельцях. Бюксом користуються обов’язково при зважуванні гігроскопічних і летких речовин.

Існують два основні методи взяття точної наважки:

* зважують на аналітичних вагах (з точністю до 0,0001 г) чистий сухий бюкс (стаканчик, годинникове скельце). Потім ставлять його на технічні ваги, насипають у нього і зважують (з точністю до 0,01 г) досліджувану речовину. Після цього бюкс з речовиною зважують на аналітичних вагах (з точністю до 0,0001 г). Різниця двох зважувань на аналітичних вагах становить масу взятої наважки. Зважену речовину обережно пересипають у хімічний стакан (або через суху лійку в колбу) і змивають водою (розчинником) із промивалки у стакан залишені у бюксі (лійці) частинки речовини. Цей спосіб називається «прямим зважуванням»;
* спочатку на технічних вагах зважують пустий бюкс, а потім - із досліджуваною речовиною. Ставлять бюкс з речовиною на аналітичні ваги і зважують (з точністю до 0,0001 г). Обережно пересипають речовину у стакан (або через суху лійку в колбу). Бюкс із залишком частинок речовини знову зважують на аналітичних вагах. За різницею між двома зважуваннями на аналітичних вагах знаходять масу наважки. Цей спосіб називається «зважуванням за різницею». Він найчастіше використовується у гравіметрії.

Рідини для аналізу також беруть за різницею, завжди використовуючи для цього бюкси.

Зважування вихідної наважки речовини, яку аналізують, проводять на аналітичних терезах з абсолютною помилкою ± 0,0002 г в бюксі (скляному або металічному) або у тиглі, попередньо доведеному до сталої маси. Різниця маси бюкса (тигля) з наважкою і порожнього бюкса (тигля) дає точну масу наважки речовини. Термін «доведення до сталої маси» означає, що різниця двох останніх зважувань предмета (Δm) не перевищує ± 0,0005 г.

Наважку речовини розчиняють у відповідному розчиннику. Найчастіше це дистильована вода. Оптимальний об’єм розчинника – 100-150 см3.

***Демпферні терези і зважування на них***. Демпферні терези (рис. 2.а) системи АДТ-200 (аналітичні демпферні терези з граничним навантаженням 200 г) дають можливість значно прискорити зважування порівняно зі звичайними аналітичними терезами. Вони обладнані повітряними заспокоювачами (демпферами), які швидко припиняють коливання стрілки терезів, пристроєм для навішування на планку коромисла дрібних кільцевих важків (десятих і сотих часток грама) та вейтографом, що показує тисячні й десятитисячні частки грама. Це прискорює процес зважування.

Кожний демпфер складається з двох алюмінієвих циліндрів – зовнішнього і внутрішнього. Зовнішній циліндр нерухомо закріплений на вертикальній колонці терезів, внутрішній підвішений на гачку до «сережки» терезів. Отже, демпфери знаходяться над шальками терезів. Вони створюють повітряне гальмування і після двох-трьох коливань стрілка коромисла зупиняється біля позначки шкали, що відповідає точці рівноваги.

До правого плеча коромисла прикріплена горизонтальна планка для навішування міліграмових важків, що мають форму кілець, масою від 10 до 990 мг. Для навішування їх на правому боці терезів є система важелів, сполучена з ручкою, що являє собою два диски, які обертаються за годинниковою стрілкою і проти неї. На диски нанесені цифри, які показують масу важків. Повертанням великого диска на планку навішують важки масою від 100 до 900 мг. Повертаючи менший диск, на планку навішують дрібніші важки – від 10 до 90 мг (0,01-0,09 г). Загальну мису важків, навішених на планку, тобто на праву шальку терезів, визначають за нерухомим покажчиком у вигляді стрілки, розміщеної біля дисків.

*Приклад відліку*. Якщо проти покажчика на великому диску стоїть цифра «5», а на малому – «8», то це означає, що на планку навішено важки масою 580 мг (58 г). Нижній кінець стрілки терезів рухається по мікрошкалі, каліброваній у міліграмах та їх десятих частках (тисячних і десятитисячних частках грама). Відхилення стрілки і шкалу спостерігають за допомогою *вейтографа –* оптичного пристрою зі світловим екраном. Екран освітлюється спеціальним освітлювачем, що міститься на задній стінні терезів, який автоматично вмикається в електромережу, якщо повернути аретир. Терези відрегульовані так, що без навантаження зображення нульової поділки на мікрошкалі збігається з вертикальною лінією посередині екрана. Кожна поділка шкали, позначена цифрою, відповідає 1 мг, дрібні поділки – 0,1 мг.

Правила зважування на демпферних терезах.

1. Умикають освітлювач у мережу за допомогою штепсельної вилки.

2. Встановлюють нульову точку терезів, обережно повертаючи диск аретира до упору. Коли стрілка зупиниться, нуль шкали має збігатися з вертикальною лінією на екрані вейтографа. Якщо такого збігу немає, його досягають регулюванням за допомогою спеціального гвинта, що знаходиться над диском аретира.

3. Наважку або предмет, заздалегідь зважені на технохімічних терезах, кладуть на ліву шальку терезів. На праву шальку кладуть важки, маса яких відповідає цілому числу грамів.

4. Закривають дверцята шафи і підбирають десяті й соті частки грама. Повертаючи великий і малий диски, навішують потрібну кількість кільцевих важків на планку, з’єднану з дисками. Накладаючи або знімаючи будь-які важки, терези слід попередньо аретиру вати.

5. Встановивши масу предмета чи наважки з точністю до 0,01 г, повертають до упору диск аретира і після припинення коливань стрілки знімають покази тисячних і десятитисячних часток грама за положенням вертикальної лінії на шкалі екрана вейтографа.

6. Закінчивши зважування, з шальок терезів знімають предмет і важки, які складають у футляр. Щоб зняти дрібні важки, суміщають нульові поділки обох дисків з нерухомим покажчиком і вимикають освітлювач.

Аналітичні терези системи ТЛР-200

Зважування на терезах цієї моделі дає змогу визначити масу предмета з точністю до 0,00005 г. Будова цих терезів (рис. 2.б) дещо відрізняється від будови терезів АДТ-200.

За допомогою гирьового механізму спеціальною ручкою здійснюють накладання або знімання вмонтованих важків на планку правої «сережки». Таким чином навішують важки масою в сотні міліграмів, тобто десяті частки грама. Лімб гирьового механізму призначений для зважування з точністю до міліграмів (від 100 до 900 мг).

Оптичний пристрій призначений для проектування шкали на екран. Для зняття показів на екрані є відлікова позначка. На шкалі нанесено цифри: 00, 01, 02, 03, ..., 100.

Ділильний пристрій дає змогу знімати покази на терезах з точністю до 0,05 мг. Диск ділильного пристрою поділено на 20 частин, які позначені цифрами від 00 до 95 через 5 одиниць.

Повний оберт диска відповідає зміні показів на шкалі на одну риску, тобто на 1 мг.

На екрані знімають покази за лімбом гирьового механізму в лівому вікні, за шкалою в центральному і за диском ділильного механізму – в правому вікні.

Перед початком зважування спеціальною ручкою встановлюють диск ділильного пристрою на позначку «00», другою ручкою суміщають нульову позначку шкали з відліковою позначкою екрана.

Предмет кладуть на ліву шальку терезів. Спочатку підбирають важки зі скриньки, далі вмонтовані важки. Підбирають важки доти, поки на екрані не з’явиться зображення шкали.

Записують результати зважування. Наприклад, на праву шальку терезів покладем гирки 5 г, 2 г і 1 г, у лівому вікні екрана встановилась цифра «2». У центральному вікні – позначка на шкалі «15» і у вікні ділильного пристрою число «35».

Отже, маса зважуваного предмета становить 8,21535 г.

У сучасних аналітичних лабораторіях часто використовуються електронні ваги з різною точністю зважування (рис. 2.г).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | |  | |
| а) Демпферні терези системи АДТ-200 | | б)Аналітичнітерези системи ТЛР-200 | |
|  | |  | |
| в) Аналітичні демпферні ваги АДВ-200 | | г) Електронні ваги | |
|  | 1 – система важелів; 2 – малий лімб;  3 – великий лімб; 4 – стрілка ваг;  5 - світловий екран; 6 – чашки ваг;  7 – установочні гвинти;  8 – регулювальний гвинт; 9 – аретир;  10 – базисна дошка; 11- демпфери;  12 – ліва дверцята | |
| ґ) Будова аналітичних ваг | | |
|  | | |
| д) аналітичні важки | | |

Рис. 2. Основні прилади для зважування у гравіметричному методі аналізу

4. Розчинення наважки

Якщо досліджувана речовина водорозчинна, наважку у хімічному стакані (колбі) розчиняють у дистильованій воді. У деяких випадках (при повільному розчиненні) стакан підігрівають на металевій сітці або на водяній чи піщаній бані.

Якщо речовина не розчиняється у воді, застосовують інші розчинники (розчини хлоридної, сульфатної, нітратної кислот або їх суміші, рідше – розчини гідроксидів лужних металів).

Якщо речовину неможливо перевести у розчин за допомогою рідких реагентів, її сплавляють з безводними натрію або калію карбонатом, гідрогенсульфатом, тобто речовинами кислотного або основного характеру залежно від складу досліджуваного матеріалу, з наступним розчиненням у воді. В отриманому розчині осаджують речовини, які заважають аналізу, і відфільтровують. Осад промивають водою до повного вимивання досліджуваної речовини. Фільтрати об’єднують.

5. Осадження

Обираючи осаджувач, враховують можливий вміст компонента, який аналізують, у пробі. Для збільшення повноти видалення осаду використовують помірний надлишок осаджувача.

Осаджувач повинен відповідати наступним вимогам:

* специфічність, селективність відносно іона, який визначають;
* леткість (осаджувач повинен легко видалятися при висушуванні або прожарюванні гравіметричної форми).

Із неорганічних осаджувачів найбільш поширені розчини НСl; Н2SO4; H3PO4; NаОН; NH3·Н2О; AgNO3; ВаСl2;(*NH*4)2*С*2*O*4 тощо. Серед органічних осаджувачів перевагу надають розчинам діацетилдіоксиму, 1-нітрозо-2 нафтолу, 8-гідроксихіноліну, оксалатній кислоті, що утворюють з йонами металів стійкі внутрішньокомплексні сполуки, які мають цілий ряд переваг:

* комплексні сполуки з металами, як правило, мають незначну розчинність у воді, що забезпечує повноту осадження йонів металу;
* адсорбційна здатність внутрішньокомплексних осадів (молекулярна кристалічна ґратка) нижча за адсорбційну здатність неорганічних осадів з йонною будовою, що дає можливість отримати чистіший осад;
* можливість селективного або специфічного осадження йонів металу в присутності інших катіонів;
* завдяки відносно великій молекулярній масі гравіметричної форми зменшується відносна помилка визначення порівняно з використанням неорганічних осаджувачів з невеликою молярною масою.

Процес осадження – один із найважливіших у гравіметричному методі осадження. При одержанні осадженої форми необхідно мінімізувати витрати за рахунок розчинності осаду у маточному розчині, зменшити процеси адсорбції, оклюзії, співосадження; отримати достатньо великі частки осаду, які б не проходили крізь пори фільтра.

Вимоги до осадженої форми:

* компонент, який визначають, повинен кількісно переходити в осад – *Кs* ≥ 10–8;
* осад не повинен розчинятися у надлишку осаджувача з утворенням розчинних комплексних сполук;
* осад не повинен містити сторонніх домішок та бути стійким відносно зовнішнього середовища;
* осаджена форма повинна якомога повніше перетворюватись у гравіметричну при висушуванні або прожарюванні досліджуваної речовини;
* агрегатний стан осаду повинен забезпечувати оптимальні умови його фільтрування та промивання.

Перевагу віддають кристалічним осадам, які містять крупніші частки, мають меншу абсорбційну здатність, легше фільтруються, не забиваючи пори фільтра.

Умови одержання кристалічних осадів:

* осадження проводять із розведеного розчину досліджуваної речовини розведеним розчином осаджувача;
* розчин осаджувача додають повільно, краплями при обережному перемішуванні;
* осадження проводять з гарячого розчину досліджуваної речовини гарячим розчинником;
* у деяких випадках осадження проводять за наявності сполук (наприклад, невеликої кількості кислоти), які трохи підвищують розчинність осаду, але не утворюють з ним розчинних комплексних сполук;
* осад, що утворився, залишають у вихідному розчині на деякий час, протягом якого відбувається «визрівання осаду».

У випадках, коли осаджена форма утворюється у вигляді аморфного осаду, його намагаються отримати густішим, щоб покращити процес фільтрування та зменшити витрати під час його промивання.

Таблиця 2

Правила утворення осадів (за Н.А.Тананаєвим)

|  |  |
| --- | --- |
| Кристалічні осади | Аморфні осади |
| Осадження проводять із гарячих розведених розчинів. Це зменшує пересичення в момент утворення осадів і можливість утворення дрібних кристалів. Підвищення температури сприяє формуванню стійкої кристалічної структури, росту кристалів і зменшенню співосадження | Осадження проводять з гарячих концентрованих розчинів з наступним розведенням. Підвищення температури сприяє зменшенню адсорбції на поверхні осаду та запобігає утворенню колоїдних розчинів |
| Розчин осаджувана додають повільно в невеликому надлишку і при доброму перемішуванні, щоб запобігти локальному пересиченню розчину і зменшити швидкість агрегації | Розчин осаджувана додають швидко в невеликому надлишку і при доброму перемішуванні, щоб прискорити ріст кристалів та прискорення агрегації |
| Після осадження кристалічний осад залишають на деякий час (від 1 до 12 годин) у маточному розчині для «старіння». При «старінні» відбувається процес, подібний до перекристалізації: утворюються кристали правильнішої форми, крупніші й однорідніші частинки, що призводить до зменшення співосадження | Аморфні осади не потребують тривалого часу для дозрівання, їх відфільтровують з гарячих розчинів через декілька хвилин після осадження і повної коагуляції. Це зменшує забруднення осаду |

Умови одержання аморфних осадів:

* до гарячого концентрованого розчину досліджуваної речовини додають гарячий концентрований розчин осаджувача, що сприяє коагуляції колоїдних часток, і осад стає густішим;
* гарячий розчин осаджувача додають швидко, що зменшує вірогідність утворення колоїдних розчинів;
* у разі потреби у досліджуваний розчин вводять електроліт-коагулянт;
* запобігають довгому витримуванню осаду разом з маточним розчином.

Забруднення осадів

Осад, що виділяється, в більшій або меншій мірі забруднюється сторонніми речовинами; це може бути наслідком різних причин: спільного осадження, послідовного осадження та співосадження.

Спільне осадження – це виділення у тверду фазу декількох речовин, для яких в умовах осадження досягнені їхні величини добутку розчинності.

Послідовне осадження – виділення домішки на поверхні вже сформованого осаду. В цьому випадку домішка та початковий осад – однотипні сполуки, які значно відрізняються за величиною добутку розчинності. При осадженні виділяється основний компонент з меншим значенням добутку розчинності, а через деякий час на межі розділу фаз на поверхні осаду відбувається поступове виділення домішки. Слід зазначити, що і у випадку послідовного осадження домішка виділяється в осад при досягненні величини добутку розчинності цієї сполуки.

Співосадження – забруднення осаду речовинами, як правило, добре розчинними, які при відсутності цього осаду самостійно не осаджуються, оскільки розчин у відношенні до них є ненасиченим.

Співосадження сторонніх речовин з осадом може бути наслідком різних причин – адсорбції, оклюзії, ізоморфного осадження.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) | b) |
|  | |
| c) | |

Рис. 3. Приклади забруднення осадів домішками внаслідок:

а – хімічної чи фізичної сорбції у кристалічну ґратку. К і А – пари «катіон-аніон» досліджуваної речовини в осаді, Д – домішка (забруднення);

b – оклюзії шляхом захоплення домішок з-над осадової рідини;

с – поверхневої адсорбції надлишку К.

Адсорбція речовин на поверхні осаду відбувається внаслідок нерівномірного електростатичного поля йонів всередині і на поверхні кристалічної ґратки. Адсорбуються на поверхні з розчину пере важно ті іони, які входять до складу осаду, а як протийони – сторонні йони. Для повного осадження досліджуваних іонів вводять звичайно надлишок осаджувана, тому маточний розчин після осадження містить електроліт з однойменним з осадом йоном – він і адсорбується першим. Адсорбція йонів підлягає закономірності, відповідно до якої переважно адсорбуються:

* при однакових концентраціях – багатозарядні йони;
* при однакових зарядах – йон, присутній у більшій концентрації;
* при однакових концентраціях і зарядах – йон, який з іоном ґратки утворює менш розчинну (але не малорозчинну), менш дисоційовану сполуку, або сполуку зі значною міжіонною взаємодією (правило Панета-Фаянса-Гана).

У кислому середовищі співосадження катіонів зменшується внаслідок конкурентної адсорбції Н3О+.

Кількість адсорбованої домішки залежить від величини поверхні осаду, концентрації домішки, що адсорбується, і температури, причому із збільшенням поверхні осаду і підвищенням концентрації домішки адсорбція зростає, а з підвищенням температури – знижується, оскільки процес адсорбції – екзотермічний.

**Оклюзія** – забруднення осадів домішками, які знаходяться всередині твердої фази. За механізмом захоплення домішки та її розподілу всередині твердої фази розрізняють внутрішню адсорбцію, або адсорбційну оклюзію, і механічну оклюзію, або іноклюзію. Механічна оклюзія, або іноклюзія, – це захоплення маточного розчину всередину твердої фази внаслідок порушення кристалічної структури, вона особливо виражена при швидкій кристалізації і при виділенні аморфних безструктурних осадів.

Адсорбційна оклюзія виникає при досить швидкому рості криста­лів, коли адсорбовані на їх поверхні іони заростають або обростають речовиною, що кристалізується. Адсорбційна оклюзія підлягає тим же закономірностям, що й поверхнева адсорбція, з тою лише різницею, що відбувається не після осадження, а у процесі виділення твердої фази і, відповідно, визначається складом системи, який вона мала під час осадження.

Загальне правило зниження адсорбційної та механічної оклюзії для кристалічних осадів – сповільнення процесу виділення твердої фази, тобто осадження при малому пересиченні.

Для аморфних осадів у деяких випадках добрі результати дає використання методу Тананаєва – осадження при великому пересиченні, коли процес утворення осаду випереджає оклюзію та іноклюзію.

Ізоморфне співосадження характерне тільки для речовин, що ізоморфно кристалізуються і можуть утворювати змішані кристали. У цьому випадку домішка бере безпосередню участь у побудові кристалічної ґратки основної речовини, що кристалізується. Йони, що ізоморфно кристалізуються, мають однакові координаційні числа, близькі йонні радіуси, тому можуть заміщати один одного у кристалічній ґратці.

**6. Промивання**

Одержані осади можуть забруднюватися іншими присутніми у розчині речовинами. Види забруднень осадів та їх причини наведені вище. З метою видалення домішок з поверхні осаду його промивають 1-3%-ним розчином реагенту-осаджувача (якщо він леткий) або сполуки з однойменними йонами. Спочатку осад промивають декілька разів безпосередньо у стакані, в якому проводили осадження, зливаючи на фільтр промивну рідину після відстоювання (метод декантації) (рис. 4), а потім кількісно переносять на фільтр увесь осад. На фільтрі осад також промивають кількома порціями промивної рідини. Щоб уникнути пептизації, аморфні осади часто промивають гарячим 2-3%-ним розчином амоній нітрату, який як електроліт перешкоджає пептизації. Наприкінці промивання промивну рідину перевіряють на повноту видалення йонів, які можуть заважати гравіметричному визначенню.

**7. Фільтрування**.

Осади відфільтровують через скляні або паперові беззольні фільтри. Скляні фільтри застосовують при фільтруванні крупно кристалічних осадів, паперові – при фільтруванні дрібнокристалічних і аморфних осадів. Беззольні фільтри розрізняють за діаметром і за щільністю.

Паперові фільтри мають різну щільність та розміри пор, що позначається різним кольором написів на упаковках фільтрів або різним кольором смужки на пачці з фільтрами. Найменш щільні фільтри мають на обгортці чорну або червону стрічку, середньої щільності – білу стрічку, щільні – синю стрічку.

Діаметр паперових фільтрів, що не містять золи, – від 6 до 11 см. Під час спалювання та прожарювання ці фільтри утворюють залишок – золу, маса якої менша за абсолютну помилку зважування на аналітичних терезах і тому не враховується під час вимірювання маси гравіметричної форми.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис. 4. Зливання промивної рідини з-над осаду | Рис. 5. Установка для фільтрування |

Аморфні осади фільтрують через фільтри з малою щільністю, кристалічні – через фільтри середньої і великої щільності. Для прискорення процесу спочатку через фільтр пропускають прозору рідину, потім промивну рідину, отриману після промивання осаду методом декантації. З останньою порцією промивної рідини осад переносять на фільтр, залишки у стакані змивають на фільтр також за допомогою промивної рідини (рис. 5).

Під час фільтрування спочатку пропускають скрізь фільтр прозорий розчин, що знаходиться над осадом. Осад промивають у хімічному стакані, зливаючи на фільтр промивну рідину разом з частками осаду, а потім кількісно переносять осад на фільтр, де також промивають його кількома порціями промивної рідини. Склад промивної рідини, її температура залежать від обраної методики визначення. При необхідності враховують втрати осаду за рахунок його розчинності у маточному розчині або промивній рідині.

**Приклад**. Під час осаджування йонів Сd2+ у вигляді СdS осаджену форму видаляли з розчину (V1 = 300 см3) та промивали 300 см3 води (V2). Обчислити масу йонів Сd2+ та масу осаду *CdS*, втрачених при промиванні, враховуючи, що «маточний розчин» і промивна рідина після її контакту з осадом – це насичений водний розчин СdS (Ks(CdS)= 1,6·10–28).

Обчислюємо молярну концентрацію йонів кадмію *c*(*Cd*2+) та концентрацію *с* (*СdS*), виходячи з величини добутку розчинності Кs:

CdS  Сd2+ + S2–; Кs = [Сd2+][S2–],

*с*(*СdS*) **=** *с*(*Сd2*+) =  = 1,26·10–14 моль/дм3.

Обчислюємо загальний обʼєм (V) маточного розчину (V1) та промивної рідини (V2):

V = V1 + V2 = 300 + 300 = 600 см3 = 0,6 дм3.

Обчислюємо масу m(Сd2+)та m(СdS) в загальному обʼємі розчину (V):

т(Сd2+) = с(Сd2+)·М(Сd2+)·V = 1,26·10–14·112,4·0,6 = 8,5·10–13 *г*,

т(СdS) = с(СdS)·М(СdS)·V = 1,26·10–14·144,5·0,6 = 1,1·10–12 *г*,

Таким чином, втрати досліджуваного компонента за рахунок розчинності гравіметричної форми незначні і набагато менші за помилку зважування на аналітичних терезах, тому їх можна не брати до уваги.

8. Переведення осаду в гравіметричну форму

Промитий осад висушують і, якщо необхідно, озолюють та прожарюють. Умови переведення в гравіметричну форму залежать від властивостей отриманого осаду і його стабільності. Іноді застосовують висушування без нагрівання через послідовне промивання осаду водою, спиртом і ефіром. Сліди ефіру видаляють продуванням сухого повітря. Таким способом висушують осади, що легко розкладаються при нагріванні.

Висушування в сушильній шафі при 100-120°С використовують для осадів, які при вищих температурах розкладаються з утворенням твердого продукту змінного складу.

Техніка висушування і прожарювання має деякі особливості. Висушування осадів здійснюють у сушильній шафі при 105-120°С. Лійку з фільтром і осадом на 5-10 хв. кладуть у сушильну шафу (рис. 6.з).

Речовини, які необхідно висушувати до постійної маси (наприклад, при визначенні вологи), сушать у бюксах тривалий час, періодично зважуючи осад. Перед зважуванням бюкс із речовиною охолоджують в ексикаторі протягом 30-50 хв. Ексикатор – спеціальна посудина з притертою кришкою для захисту речовин від поглинання вологи з повітря (рис. 6.ж). У нижній частині ексикатора знаходиться речовина, що поглинає вологу.

Озолення і прожарювання застосовують при отриманні або хімічно стабільних осадів (сульфати, хлориди тощо), або при утворенні стабільних гравіметричних форм, наприклад, оксидів металів.

Спалювання і прожарювання осадів здійснюють у тиглях, попередньо ретельно вимитих, прожарених, охолоджених в ексикаторі і зважених. Прожарювання у муфельній печі (рис. 6.и) і зважування тигля повторюють декілька разів до сталої маси.

З метою переведення досліджуваної сполуки у гравіметричну форму у прожарений до постійної маси і зважений тигель обережно поміщають фільтр з осадом. Фільтр у тиглі нагрівають над полум’ям газового пальника так, щоб він повільно обвуглювався, але не горів, щоб уникнути втрат осаду. Тигель з осадом вносять у муфельну піч і прожарюють при тій температурі і протягом того часу, що вказані у методиці.

Після прожарювання тигель охолоджують в ексикаторі і зважують.

**9. Зважування гравіметричної форми** та доведення її до сталої маси (проводять згідно з загальновідомими методиками, враховуючи специфіку визначення. Для цього після першого прожарювання або висушування протягом часу, що зазначений методикою визначення, тигель або бюкс з осадом переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують на аналітичних терезах. Ці операції повторюють до отримання «сталої маси» гравіметричної форми (до досягнення сталої маси тигля з осадом, тобто доти, поки різниця між двома останніми зважуваннями не буде перевищувати похибки зважування на аналітичних вагах (± 0,0002 г)). Інколи аналітичні методики передбачають менш жорсткі вимоги до різниці між двома останніми зважуваннями (Δт ≤ ± 0,0005 г)).

**Наприклад**, температура прожарювання барій сульфату ВаSО4 ~ 700-900°С, кальцій сульфату СаSO4 ~ 900°С (гравіметрична та осаджена форми співпадають):

Ва2+ + SО42–  ВаSО4  ВаSО4 (гравіметрична форма),

Са2+ + SО42–  СаSО4  СаSО4 (гравіметрична форма).

Під час прожарювання осадженої форми Fе(ОН)3 за температури ~ 800-900°С склад осаду змінюється:

2Fe3+ + 6OH–  2Fe(OH)3 Fe2O3(гр.ф.)↓ + 3H2O.

**Гравіметрична (вагова) форма** повинна відповідати таким основним вимогам:

* мати точний стехіометричний склад (склад гравіметричної форми повинен точно співпадати з хімічною формулою (ВаSО4, СаSО4, Fe2O3, СаО тощо));
* бути стабільною (стійкою у повітрі), не містити домішок, не адсорбувати вологу, не взаємодіяти з речовинами, з якими вона контактує,не розкладатися, не піддаватися окисно-відновним реакціям у повітрі;
* якщо це можливо, мати мінімальне значення гравіметричного фактора, оскільки при цьому зменшується відносна похибка гравіметричного визначення.

Результати гравіметричного визначення подають в абсолютних величинах або у відсотках до маси речовини.

10. Розрахунки результатів аналізу. Після визначення маси гравіметричної форми ***m***(гр.ф.) обчислюють масову частку досліджуваного компонента за формулою:

,

де ω – масова частка речовини, яку визначають, %;

т –маса наважки, г;

F – гравіметричний фактор.

**Приклад**. У процесі гравіметричного визначення хлорид-йонів у натрій хлориді отримали масу гравіметричної форми (АgСl) *m*гр ф = 0,2547 г. Обчисліть масову частку хлорид-йонів ω(*Сl*–), якщо гравіметричний фактор F = 0,2774; маса наважки досліджуваного зразка *m*(*NаСl*) = 0,4550 г.

 = 15,53%

**Наприклад**, якщо у наважці кальцій карбонату (тСаСО3) визначають вміст кальцію оксиду (ω(СаО), %) (гравіметрична форма), то для обчислення використовують формулу:

(ω (СаО),% = .

Однак часто масу випробовуваної речовини безпосередньо не зважують, оскільки вона є компонентом гравіметричної форми. Наприклад, при визначенні іонів барію зважують барію сульфат. Тому для визначення випробовуваного компонента у гравіметричній формі, якщо він є частиною гравіметричної форми, але не являє собою саму гравіметричну форму, використовують гравіметричний фактор **F**. Для перерахунку маси гравіметричної форми (осаду) (тгр.ф) в масу випробовуваного компонента (твипр. ) використовують формулу:

mвипр. = F·mгр.ф.

Наприклад, якщо гравіметричною формою є Mg2P2O7, а випробовуваним компонентом – MgO, то для перерахунку спочатку обчислюють гравіметричний фактор:

,

за допомогою якого знаходять масу MgO у гравіметричній формі:

mMgO = F·mMg2P2O7

3.6. Електрогравіметрія

Досліджуваний препарат видаляють (найчастіше з розчинів) у процесі електролізу на одному з електродів (електрогравіметричний метод). Після закінчення реакції електрод промивають, висушують і зважують. За збільшенням маси електрода визначають масу речовини, яка утворилася на електроді. Так аналізують сплав золота та міді: сплав переводять у розчин дією кислоти. Після відокремлення золота у розчині визначають йони купрум(ІІ), що відновлюються на електроді у вигляді Сu° електрогравіметричним методом.

3.7. Термогравіметричні методи

Методи ґрунтуються на вимірюванні маси досліджуваної речовини під час її безперервного нагрівання в певному температурному інтервалі (найчастіше від кімнатної температури до заданої). Вимірювання проводять за допомогою спеціальних пристроїв – дериватографів, обладнаних термотерезами безперервного зважування, електричною піччю для нагрівання досліджуваного зразка, термопарою для вимірювання температури, еталоном порівняння та самописцем, який безперервно фіксує зміни маси досліджуваної речовини.

В узагальненому експерименті наважку речовини поміщують у платиновий тигель, який знаходиться на термотерезах безперервного зважування у дериватографі, і піддають нагріванню із заданою швидкістю підвищення температури. Зміна маси досліджуваного зразка автоматично фіксується самописцем у вигляді термогравіграми (дериватограми) – кривої зміни маси, яка побудована у координатах: час (або температура) – втрата маси (рис. 6).

Нагрівання найчастіше відбувається у повітрі або в атмосфері інертного газу (азот).

В залежності від природи речовини, вона піддається різним термічним перетворенням – зневодненню, плавленню, ізомеризації, розкладу, окисненню – не безперервно, а поступово в дуже вузькому температурному інтервалі лише при досягненні деякої температури.

Термічні перетворення також супроводжуються зміною маси речовини (за винятком процесів плавлення та ізомеризації) і фіксуються на термогравіграмах у вигляді більш-менш чітких сходинок (рис. 6).

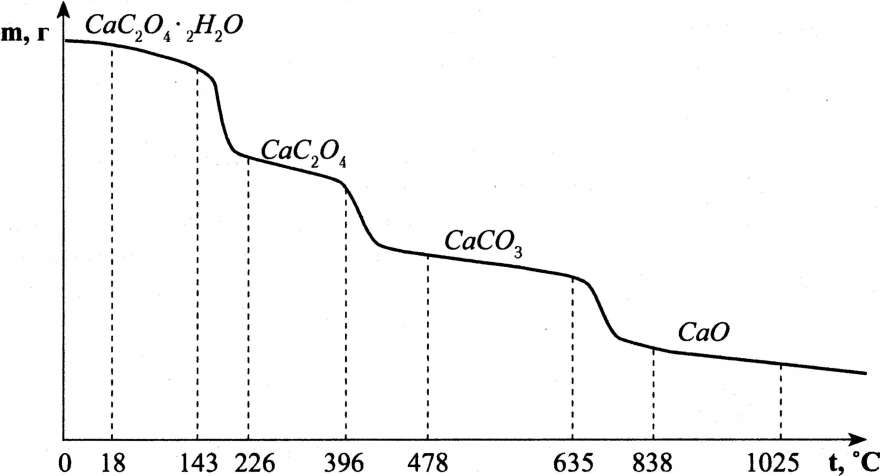


Рис. 6. Термогравіграма кальцій оксалату

Після завершення експерименту визначають зміну маси на кожній сходинці термічних перетворень та проводять розшифровку термогравіграми. Таким способом дуже часто визначають вміст води та інших складових досліджуваної речовини.

Термогравіметрію широко використовують для визначення зміни складу речовини і вибору умов висушування або прожарювання осадів.

Гравіметричний метод аналізу широко рекомендований Державною Фармакопеєю України для кількісного визначення лікарських препаратів, вмісту вологи у субстанціях та лікарській рослинній сировині.

**3.8. Помилки гравіметричного аналізу**

Гравіметричний метод аналізу дає найбільш правильні результати, і, незважаючи на тривалість та трудоємність, його часто використовують як метод перевірки в арбітражних аналізах.

Систематичні методичні помилки в гравіметричному аналізі можуть бути враховані та зменшені під час виконання відповідних операцій (табл. 3).

Аналіз наведених даних свідчить, що виявити вид помилки можна при розгляді методики визначення з урахуванням механізму утворення осаду, властивостей вихідних та кінцевих сполук у ході аналізу.

Зараз спостерігається деяке зменшення використання гравіметричних методів аналізу, однак не слід забувати, що гравіметричний аналіз, маючи свої переваги і недоліки, є оптимальним для вирішення достатньо великої кількості аналітичних задач.

**3.9. Застосування гравіметричного аналізу**

Гравіметричні методи застосовують в аналізі багатьох фармацевтичних препаратів. Для фармацевтичних препаратів гравіметричними методами визначають вміст летких речовин і води, а також зольність препаратів.

Вміст летких речовин і води визначають так, як зазначено у фармакопейних статтях на лікарські препарати чи у державному стандарті на речовини і сировину. Наважку речовини поміщають у попередньо висушений і зважений бюкс і сушать за умов, описаних для випробовуваної речовини. Речовину сушать до постійної маси або протягом часу, зазначеного в окремій статті, одним із способів, наведених у нормативній документації.

Крім вологи і летких речовин, багато речовин (фармацевтичні препарати, лікарські рослини) аналізують на вміст різних типів золи. Звичайно визначають вміст загальної золи та вміст сульфатної золи.

**3.10. Посуд і обладнання для гравіметричного аналізу**

Зразки скляного хімічного посуду, який використовуєтьсяу в аналітичних лабораторіях, наведено на рис. 6. Для гравіметричного аналізу використовують такий хімічний посуд:

Хімічні склянки. У гравіметричному аналізі використовують тонкостінні склянки (з носиком) з термічно стійкого скла місткістю 100, 200 або 400 см3 для розчинення взятих д аналізу речовин і для осадження (рис. 6 а).

Годинникове скло використовують для зважування сипких речовин. Великим годинниковим склом накривають склянки або колби (рис. 6 б).

Скляні лійки використовують для фільтрування і промивання осадів (рис. 6 в).

Промивальниці використовують для змивання осаду зі стінок склянки, фільтра, годинникового скла, бюкса (рис. 6 г).

Скляні палички використовують для перемішування рідин, перенесення рідини під час фільтрування. Найзручнішими є скляні палички з гумовою насадкою на одному кінці для збирання часточок осаду зі стінок склянки (рис. 6 ґ).

Таблиця 3

Методичні помилки у гравіметричному аналізі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Гравіметрична операція | Абсолютна помилка | |
| Позитивна  (завищений результат) | Негативна (занижений результат) |
| Вибір осаджувача:  а) природа осаджувача:  б)кількість осаджувача | Нелеткий, неспецифічний осаджувач  Невеликий надлишок осаджувача, співосадження зайвих йонів | Висока розчинність осадженої форми, гелеутворення. Нестача осаджувача. Дуже великий надлишок осаджувача, підвищення розчинності осаду внаслідок комплексо-утворення або сольового ефекту |
| Осадження | Співосадження зайвих йонів | Нестача часу на «визрівання» осаду (кристалічні осади). Гелеутворення (аморфні) |
| Фільтрування | – | Неправильний вибір фільтра – проходження часток осаду крізь фільтр |
| Промивання | Промивання осаду нелеткою промивною рідиною | Надлишок промивної рідини: пептизація аморфного осаду; гідроліз кристалічного осаду. Втрати за рахунок розчинності осаду |
| Одержання гравіметричної  форми | Температура прожарювання: одержання сполук іншого складу, гігроскопічність, поглинання СО2 з повітря | Перевищення температури висушування для осадів органічного походження. Перевищення температури прожарювання (отримання сполук іншого хімічного складу) |

Бюкси – маленькі склянки з пришліфованою скляною кришкою – призначені для зважування твердих і рідких речовин, висушування речовин у сушильній шафі (рис. 6 д).

Фарфорові тиглі використовують для прожарювання осадів на полум’ї газового пальника, а чашки для випарювання розчинів (рис. 6 е).

Тигельні щипці. Тиглі переносять спеціальними щипцями, що мають плоскі, загнуті догори кінці. Перед користуванням слід очистити кінці щипців прожарюванням їх у полум’ї пальника. Тигель беруть щипцями за край (рис. 6 є).

Фарфорові трикутники. Фарфорові тиглі для нагрівання на газовому пальнику закріплюють у трикутнику, виготовленому з фарфорових трубочок, насаджених на плетену дротинку.

Ексикатор – товстостінна скляна посудина, яка закривається пришліфованою кришкою. Шліфовані краї ексикатора змащують тонким шаром вазеліну. В нижню частину ексикатора вміщують гігроскопічну (водовбирну) речовину: найчастіше прожарений кальцій хлорид, рідше фосфор(V) оксид чи концентровану сульфатну кислоту. Між верхньою й нижньою частинами ексикатора вміщують фарфорову пластинку з отворами для розміщення тиглів, бюксів тощо (рис. 6 ж).

Тиглі й бюкси витримують в ексикаторі після прожарювання або висушування для охолодження до кімнатної температури перед зважуванням на аналітичних терезах. В ексикаторах зберігають осади й речовини, що вбирають вологу з атмосфери.

Електричні сушильні шафи призначені для висушувана посуду, осадів і зразків досліджуваної речовини Температура в них змінюється від 20 до 300°С (рис. 6 з).

Електричні муфельні печі призначені для прожарювання осадів у тиглях (рис. 6 и).

Висновки. Результати кількісного аналізу повинні бути точними, правильними і відтворюваними. З цією метою використовують відповідні аналітичні реакції або фізичні властивості речовини, правильно виконують всі аналітичні операції та застосовують надійні способи вимірювання результатів аналізу. Під час виконання будь-якого кількісного визначення обов’язково повинна проводитись оцінка достовірності отриманих результатів. Математична обробка результатів аналізу є необхідним етапом при вирішенні будь-якого завдання кількісного аналізу, оскільки служить оцінкою правильності і відтворюваності результатів кількісного аналізу.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | |  |
| а) хімічна склянка | б) годинникове скло | | в) скляні лійки |
|  |  | |  |
| г) промивальниці | ґ) скляні палички | | д) бюкси |
|  |  | |  |
| е) фарфорові тиглі | є) тигельні щипці | | ж) ексикатор |
|  | |  | |
| з) електрична сушильна шафа | | и) електрична муфельна піч | |

Рис. 6. Посуд, який використовують у гравіметричному аналізі

Література.

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.

2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свєчнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.

3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.

4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

Запитання.

1. Що таке кількісний аналіз?

2. Які основні методи кількісного аналізу?

3. Яке значення має кількісний аналіз для контролю якості лікарських речовин в умовах фармацевтичних підприємств, контрольно-аналітичних лабораторій і аптек?

4. Що вивчає ваговий (гравіметричний) аналіз?

5. Чим відрізняються методи вагового аналізу від об’ємних методів?

6. В якому посуді слід зважувати на аналітичних вагах концентровані кислоти, пахучі, леткі й гігроскопічні речовини?

7. Як проводиться пряме зважування і зважування за різницею?

8. Як довести вагу зважуваного тіла до постійної?

9. Що таке середня проба і як її відбирають?

10. Як підготувати до аналізу тверду речовину і відібрати її середню пробу?

11. Що таке декантація і для чого вона проводиться?

12. Що таке беззольні фільтри?

13. Як треба висушувати фільтр з осадом, обвуглювати фільтр і прожарювати тигель з осадом?

14. Які осади – кристалічні чи аморфні – більше адсорбують на своїй поверхні домішки з розчинів і чим це пояснюється?

15. Що таке гравіметрична і осаджувана форма?

16. Які вимоги ставляться до гравіметричної та осаджуваної форми? Чим відрізняються ці вимоги? Наведіть приклади.

17. Що таке гравіметричний фактор (фактор перерахунку, або аналітичний множник) і для чого він застосовується у ваговому аналізі?

18. Як обчислити гравіметричний фактор?

19. Як користуватись гравіметричним фактором для розрахунку вмісту досліджуваної речовини в пробі? Навести приклади.

20. Чому у ваговому аналізі при визначенні феруму у вигляді Fе2O3 не можна осаджувати ферум(ІІІ) гідроксид розчинами лугів, а необхідно осаджувати розчином амоніаку?

21. Яку орієнтовну кількість кристалічного й аморфного осаду треба отримати при визначенні речовин гравіметричним методом?

22. Як розрахувати наважку речовини для аналізу, знаючи орієнтовну кількість осаду (гравіметричної форми), який треба отримати перед зважуванням?

23. Як розрахувати приблизну кількість осаджувача, необхідного для переведення наважки випробовуваної речовини в осад?

24. Сформулюйте правило добутку розчинності. Як керуватися значенням величини добутку розчинності для передбачення розчинення осадів?

25. Як впливають на розчинність осадів однойменні йони, що знаходяться в розчині над осадом?

26. Як впливають на розчинність осаду йони сильного електроліту, що не має спільних йонів з осадом?

27. Як впливають температура, рН розчинів і комплексоутворення на повноту осадження? Наведіть приклади.

28. Які треба створити умови (об’єм розчину, надлишок осаджувача, об’єм осаджувача, швидкість додавання осаджувача), щоб отримати кристалічні осади? При яких умовах осадження утворюються аморфні осади?

29. Що таке співосадження? Види співосадження. В чому суть кожного виду співосадження? В яких випадках треба проводити переосадження?

30. Чому у ваговому аналізі осади промивають розведеними розчинами кислот або солей амонію, а не чистою водою?