

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

1. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, який базується на точному вимірюванні маси визначуваної речовини або її складових частин, виділених в хімічно чистому стані або у вигляді сполук відомого постійного складу [1-3].

Гравіметричний аналіз є одним з найважливіших методів кількісного аналізу. Він відіграв велику роль при встановленні законів постійності складу хімічних речовин, кратних відношень та періодичного закону. Його застосовували і сьогодні застосовують при визначенні хімічного складу найрізноманітніших природних і технічних об'єктів, гірських порід і руди, мінералів, металів, сплавів, неорганічних і органічних речовин. Гравіметричний аналіз широко застосовується також як арбітражний метод аналізу, якщо інші методи аналізу дають сумнівні результати.

Гравіметричні методи аналізу засновані на законах збереження маси і сталості складу речовин. Вони характеризуються високою точністю (до 0,01-0,005%) і гарною відтворюваністю. Основна операція гравіметричного аналізу – зважування на аналітичних терезах (вагах).

Істотним недоліком гравіметричного аналізу є довга тривалість визначення, яке набагато перевищує тривалість визначень, виконуваних, наприклад, титриметричними методами. Через цю причину гравіметричний аналіз дещо втратив своє попереднє значення; в практиці їх замінюють сучасними експресними хімічними і фізико-хімічними методами [4].

Гравіметричні методи за способом одержання продукту реакції поділяють на такі групи:

- хіміогравіметричні (або гравіметричні. В цих методах вимірюють масу продукту хімічної реакції);
- електрогравіметричні (вимірюють масу продукту, що одержано в результаті електролізу тобто електрохімічної реакції);
- термогравіметричні (вимірюють масу зразка в процесі його термічної обробки).

Гравіметричні методи аналізу в залежності від процесів, що використовують при визначенні, поділяють на три групи:

1. Методи виділення;
2. Методи відгонки;
3. Методи осадження.

Методи виділення. У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

Наприклад, методом виділення кількісно визначають золото і мідь в сплаві. При розчиненні певної наважки сплаву в царській горілці (суміші HCl та HNO₃) отримують розчин, який містить іони Au(III) і Cu(II). Додаванням до отриманого розчину пероксиду водню, який відновлює іони золота до елементного золота і не впливає на іони Cu(II), все золото виділяють в елементному стані. Золото, яке виділилося відфільтровують, промивають розведеним розчином хлористоводневої кислоти від сторонніх домішок, переносять разом з фільтром в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують, прожарюють для видалення летких домішок і після охолодження зважують. За масою золота, яке виділилося, розраховують його вміст в сплаві. Якщо

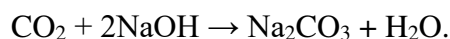
через промивні води і фільтр, який залишився після відділення золота, пропустивши при певних умовах постійний електричний струм, то на попередньо зваженому платиновому катоді кількісно виділиться металічна мідь. По збільшенню маси катода розраховують масу міді, а тоді її вміст у сплаві. Описаний метод визначення золота в сплаві називають гравіметричним, а міді – електрогравіметричним.

Методи відгонки. У методах відгонки визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. Визначувану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

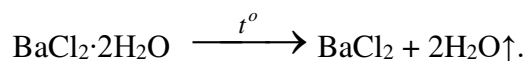
Прямі методи відгонки. Визначуваний леткий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням його маси розраховують масу визначуваного компонента. Прикладом прямого гравіметричного визначення леткої речовини є визначення CO_2 в карбонатних породах, яке базується на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають в спеціальних приладах, які дозволяють вловити CO_2 , що виділяється. Вміст CO_2 розраховують по збільшенню маси трубки з натронним вапном (суміш CaO та NaOH), яка застосовується для поглинання CO_2 :



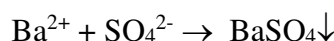
Непрямі методи відгонки. В непрямих методах визначають масу залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини. Різниця в масі до і після відгонки визначуваної речовини дає можливість розрахувати кількість визначуваного компонента. Приклад такого визначення – аналіз вмісту кристалізаційної води в кристалогідратах:



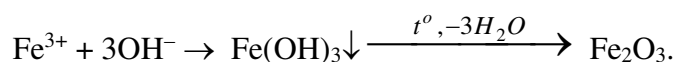
Непрямі способи гравіметричних визначень застосовують при визначенні вологості матеріалів.

Методи осадження. В методах осадження визначуваний компонент кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Осад промивають, висушують (або прожарюють) і зважують на аналітичних вагах.

В аналізі розрізняють *осаджувану форму*, тобто форму у вигляді якої осаджують визначувану речовину, і *вагову (гравіметричну) форму*, тобто форму, у вигляді якої визначувану речовину зважують. Вагова (або гравіметрична) форма може мати ту ж формулу, що і осаджувана форма. Наприклад, при визначенні сульфат-іонів гравіметричним методом шляхом осадження їх іонами барію формула осаджуваної форми (тобто осаду) і формула вагової форми при дотриманні всіх необхідних умов аналізу одна і та ж:



В більшості гравіметричних методів аналізу формула вагової форми відрізняється від формули осаду. Наприклад, при визначенні іонів феруму(III), які осаджуються у вигляді гідроксиду, ваговою формою є Fe_2O_3 , яку одержують після прожарювання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували.

2. Аморфні, кристалічні та скритнокристалічні осад. **Поняття про ліофобні і ліофільні осад.**

За формою осади розділяють на кристалічні, аморфні і скритнокристалічні. Останні два типа осадів класифікують не за зовнішнім виглядом, а за даними рентгенофазового аналізу. Кристалічна структура скритнокристалічних осадів чітко встановлюється при дослідженнях рентгенографічними методами, але зовні вони нагадують аморфні осад (наприклад, осад AgCl). Утворення крупнокристалічних осадів є необхідною умовою одержання точних результатів у гравіметричному аналізі. Крупнокристалічні осад виходять більш чистими, ніж дрібнокристалічні або аморфні, тому що мають менш розвинену поверхню і тому поглинають менше домішок і, крім того, крупнокристалічні осад легко фільтруються. Дрібнокристалічні осад можуть забивати пори фільтра і тоді час фільтрування різко зростає. Таким чином, для одержання чистих осадів, які легко фільтруються, необхідно передбачити умови осадження, при яких утворюються саме крупні кристали [2,3].

Форма осаду визначається природою сполуки і умовами його осадження. Сполуки з полярним зв'язком, що мають порівняно високу розчинність, проявляють схильність до утворення кристалічних осадів (наприклад, BaSO_4 , CaC_2O_4). Сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженою розчинністю, утворюють, як правило, аморфні осад (наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Відповідно до класичної теорії утворення осадів, при осадженні можна виділити два процеси: утворення центрів кристалізації (зародків) і ріст частинок. При додаванні реагента-осаджувача до розчину речовини, що осаджується, утворення твердої фази не спостерігається більш-менш тривалий період. Навіть якщо досягнуто значення добутка розчинності, система може залишатися гомогенною. Такий розчин, концентрація якого вище розчинності речовини, називають пересиченим.

Для пересичених розчинів майже завжди спостерігається індукційний період, який триває від моменту змішування розчинів реагентів, які містять реагуючі речовини, до появи видимого осаду. Для різних речовин індукційний період різний; наприклад, при осадженні BaSO_4 він порівняно великий, а при осадженні AgCl – дуже нетривалий. Наявність індукційного періоду пов'язана із рядом стадій: появою зародкових (первинних) кристалів (стадія утворення колоїдних розчинів) та агрегація первинних кристалів у більш крупні частинки і випадання осаду.

Зародки можуть з'являтися в результаті скупчення біля одного центра групи іонів або іонних пар під дією хімічних сил. Іони можуть також збиратися навколо постійної твердої частинки – затравки, наприклад, пилинки. При цьому іони дифундують до поверхні затравки і адсорбуються на ній. Подальші процеси, що приводять до росту зародка – це дифузія речовини до його поверхні і кристалізація. Розчин зародків є колоїдним розчином. Тобто процес утворення осадів обов'язково включає стадію колоїдоутворення. Подальше утворення осаду пов'язане з коагуляцією колоїдного розчину.

Слід враховувати, що на колоїдних частинках адсорбуються іони з розчину з утворенням електрично заряджених частинок. Безпосередньо зв'язані з поверхнею іони утворюють первинний адсорбційний шар. До первинного адсорбційного шару притягаються іони з протилежним зарядом. Утворюється подвійний електричний шар.

Сюди ж входять молекули розчинника. Ці шари іонів і визначають сили притягання або відштовхування між частинками. Щоб нейтралізувати заряд поверхні, в розчин можна ввести додатковий електроліт-коагулянт. Коагуляції сприяє також нагрівання, тому що при цьому зменшується адсорбція іонів і знижується потенціал поверхні колоїдних частинок.

Відповідно до класичної теорії утворення осадів, ріст зародків і утворення осаду може відбуватися двома шляхами (табл.1).

Перший шлях: при додаванні в розчин нової порції осаджувача не з'являються нові зародки – центри кристалізації. Виділення речовини відбувається переважно на поверхні зародкових кристалів, що раніше утворилися. Вони поступово ростуть. Утворюється осад, що складається з порівняно невеликого числа відносно крупних кристалів – випадає **кристалічний осад**. Так звичайно йде процес, коли розчинність сполуки досить велика.

Другий шлях: додавання кожної порції осаджувача викликає швидке виникнення в рідині величезного числа дрібних зародкових кристалів. Зародки ростуть не внаслідок відкладення на їхній поверхні відповідної речовини, а в результаті їхнього злипання в більші агрегати, що осідають під впливом сили тяжіння на дно посудини. Тобто, відбувається коагуляція колоїдного розчину, що спочатку утворився. При цьому випадає **аморфний осад**. Видно, що аморфні осадки виникають теж із кристалів, хоча й дрібних. І дійсно, наявність кристалічної решітки в аморфних осадах у більшості випадків доведено дослідженнями під мікроскопом у рентгенівських променях.

Табл.1. Механізми утворення кристалічних і аморфних осадів.

Кристалічний осад	Аморфний осад
<p>При додаванні у розчин нової порції осаджувача не з'являються нові центри кристалізації, розчин стає пересиченим. Виділення осаду проходить переважно уже на сформованих поверхнях зародкових кристалів, які поступово ростуть, і в результаті утворюється кристалічний осад, який складається з невеликого числа крупних кристалів.</p> <p>Так іде осадження, коли розчинність порівняно не дуже мала або коли її штучно підвищують: нагрівання, додаванням реактивів, які підвищують розчинність, наприклад, кислоти.</p>	<p>При додаванні у розчин нової порції реагенту осаджувача відбувається виникнення нових у великих кількостях зародкових кристалів, які ростуть шляхом відкладення осаду не на поверхні існуючих кристалів, а в результаті їх сполучення в більш крупні агрегати, які осідають під дією сили тяжіння (тобто відбувається коагуляція першопочатково утвореного колоїдного розчину).</p>

Таким чином, форма осаду залежить від індивідуальних особливостей (властивостей) речовин та від умов осадження.

В наш час крім розділення осадів на кристалічні і аморфні широко використовують поділення осадів за типом взаємодії з розчинником на ліофільні та ліофобні.

Ліофільні осадки – такі осадки, в яких частинки сильно взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода, їх називають гідрофільними.

Ліофобні осадки – осадки, в яких частинки слабо взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода такі осадки називають гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою.

Відповідно до сучасної теорії утворення осадів, кристалічність і аморфність осадів насамперед визначається ступенем їх гідрофільності чи гідрофобності. Клячко і Кондратюк в 1947 р. вивчили залежність процесу осадження $Mg(OH)_2$ і характеру одержуваного осаду (тобто його кристалічність чи аморфність) від порядку осадження. Порядок осадження передбачає наявність надлишку одного чи іншого реагенту в розчині. Було виявлено, що $Mg(OH)_2$ слід отримувати по одному з двох правил осадження в залежності від застосовуваного порядку змішування реагентів. При прямому порядку осадження осад $Mg(OH)_2$ є гідрофобним і його рекомендується отримувати за правилом Веймарна-Габера, при зворотному порядку осадження осад $Mg(OH)_2$ є гідрофільним і його необхідно осаджати за правилом Тананаєва.

3. Оптимальні умови осадження кристалічних і аморфних осадів

Умови осадження кристалічних ліофобних осадів (за правилом Веймарна-Габера):

- 1) Осадження ведуть із розведених розчинів розведеним розчином осаджувача (випадає крупнокристалічний осад).
- 2) Осаджувач додають повільно, краплями, щоб не виникло пересичення розчину.
- 3) Розчин інтенсивно перемішують скляною паличкою, щоб уникнути сильних місцевих пересичень.
- 4) Осадження ведуть із гарячих розчинів гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і за їх рахунок утворюються великі кристали.
- 5) У деяких випадках додають речовини, що підвищують розчинність осаду. Наприклад, осад $BaSO_4$ осаджують при $pH = 3 - 4$ (додають HCl).
- 6) Кристалічні осади залишають для старіння.

Умови осадження аморфних ліофільних осадів (за правилом Тананаєва):

- 1) Осадження ведуть із гарячого розчину при перемішуванні в присутності електроліту-коагулянту для коагуляції осаду.
- 2) Осадження ведуть із концентрованих розчинів. Осади, що при цьому утворюються, добре осідають, їх легше відфільтрувати і промити. А щоб зменшити адсорбцію домішок на осаді, відразу по закінченні осадження доливають великий об'єм (до 100 мл) води і суміш перемішують. При цьому частина адсорбованих іонів переходить у розчин.
- 3) Осад не рекомендується залишати під маточним розчином тривалий час тобто осад відразу фільтрують.

4. Старіння осадів. Явище співосадження та його причини (адсорбція, оклюзія та ізоморфізм)

Після утворення кристалічний осад разом з маточним розчином витримують більш тривалий час, протягом якого в системі «розчин–осад» протікають складні фізико-хімічні процеси, які називаються *старінням осаду*. Старіння осаду є додатковою умовою одержання крупнокристалічних осадів. В результаті перекристалізації утворюються кристали більш досконалої форми, укрупнюються, що сприяє підвищенню чистоти осаду [3,4].

Під час старіння відбувається:

- 1) **Перекристалізація** частинок, що утворилися спочатку, тобто розчинення дрібних і ріст великих частинок. Таке перенесення речовини від дрібних частинок до крупних, обумовлене тим, що поверхневий натяг у дрібних частинок більше, ніж у крупних. Тому дрібні частинки розчиняються, а крупні ростуть за їхній рахунок. При перекристалізації структура кристалу вдосконалюється, виправляються дефекти, осад очищується від сторонніх іонів.
- 2) **Перехід метастабільних модифікацій у стабільні.** Наприклад, іони Ca^{2+} при кімнатній температурі осаджується щавлевою кислотою у вигляді суміші двох кристалогідратів: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні ці сполуки перетворюються на стійку форму $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- 3) **Хімічне старіння.** Самовільне поступове зміння кристалічної структури осаду внаслідок переходу метастабільної структури в більш термодинамічно вигідний стан.

Одержати абсолютно чисті осади неможливо в результаті процесів **співосадження**. Співосадженням називають забруднення осаду речовинами, які повинні були б залишатися повністю в розчині, так як вони в умовах осадження є розчинними. Причини співосадження:

- адсорбція;
- оклюзія;
- ізоморфізм.

Адсорбція. При адсорбції речовина, яка забруднює знаходиться на поверхні твердої фази, яка в даному випадку називається адсорбентом. Адсорбція – це процес динамічний, тому що разом з адсорбцією протікають процеси десорбції. В стані рівноваги швидкості обох процесів вирівнюються. На положення адсорбційної рівноваги впливає ряд факторів: величина поверхні адсорбента, концентрації іонів, температура і природа адсорбованих іонів.

Вплив площі поверхні адсорбента. Оскільки речовини або іони адсорбуються на поверхні адсорбенту, кількість адсорбованого даними адсорбентом речовини прямо пропорційно величині загальної поверхні його. Звідси випливає, що з явищем адсорбції при аналізі найбільше доводиться рахуватися тоді, коли мають справу з аморфними опадами, так як частинки їх утворюються в результаті зчеплення між собою великої кількості невеликих первинних частинок і тому мають величезну загальну поверхню. Навпаки, в разі кристалічних, і особливо крупнокристалічних опадів, поверхня яких у багато разів менше, адсорбція грає зазвичай меншу роль в порівнянні з іншими типами співосадження.

Вплив концентрації. Адсорбція тих чи інших молекул або іонів зростає зі збільшенням їх концентрації в розчині, однак не пропорційно концентрації, а більш повільно. За ізотермами адсорбції ступінь адсорбції падає зі збільшенням концентрації речовини в розчині, але абсолютна кількість адсорбованого речовини зі збільшенням концентрації речовини в розчині збільшується. Також зі збільшенням концентрації речовини в розчині кількість адсорбованого речовини досягає деякого кінцевого значення.

Вплив температури. Адсорбція є екзотермічним процесом, і, отже, зниження температури сприяє підвищенню величини адсорбції. І навпаки, збільшення температури сприяє десорбції, внаслідок чого кількість адсорбованої речовини зменшується.

Вплив природи адсорбованих іонів. Адсорбція характеризується вибірковістю, що полягає в тому, що даний адсорбент при інших рівних умовах одні іони (або речовини) адсорбує сильніше, ніж інші. Сформульовано ряд правил адсорбції іонів з розчину. В першу чергу осад адсорбує з розчину ті іони, які складають його кристалічну решітку, так як сили взаємодії між позитивними і негативними іонами решітки дуже великі.

Наприклад, осад $BaSO_4$ адсорбує спочатку свої власні іони, тобто Ba^{2+} і SO_4^{2-} , залежно від того, які з них присутні в розчині в надлишку. Але якщо з розчину адсорбуються катіони (або аніони), що входять в кристалічну решітку осаду, то одночасно має адсорбуватися з розчину еквівалентна кількість аніонів (відповідно катіонів). Їх називають протиіонами. Правила адсорбції:

1) серед іонів, які знаходяться в розчині в однакових концентраціях, переважно адсорбуються іони з великим зарядом;

2) з іонів з однаковим зарядом переважно адсорбується іон, концентрація якого в розчині більше;

3) з іонів, що однаково заряджені і мають однакову концентрацію, переважно адсорбуються ті, які входять до складу кристалічної решітки, ізоморфні з нею, або утворюють з іонами осаду малорозчинні сполуки (правило Панета-Фаянса-Гана).

Оклюдія. При оклюзії забруднююча речовина міститься всередині частинок осаду. Причини оклюзії: адсорбція в процесі кристалізації, механічне захоплення забрудненої речовини при кристалізації або утворення хімічної сполуки між осадом і співосаджуваною домішкою. При оклюзії важливий порядок зливання розчинів: для послаблення оклюзії катіонів необхідно проводити осадження так, щоб кристали осаду росли в середовищі, яке містить надлишок власних катіонів осаду. Навпаки, бажаючи отримати осад по можливості вільним від оклюдованих сторонніх аніонів, необхідно вести осадження в середовищі, яке містить надлишок власних аніонів осаджуваної сполуки. На величину оклюзії впливає також швидкість приливання осаджувача. Відомо, що при повільному доливанні осаджувача утворюється більш чисті осади.

Ізоморфіз – утворення змішаних кристалів. Ізоморфними називаються такі речовини, які здатні кристалізуватися, утворюючи сумісну кристалічну решітку, причому утворюються так звані змішані кристали. Значення ізоморфізму і кількісні закономірності, які спостерігаються при явищах співосадження, були вперше встановлені Хлопіним і Ганом. Було встановлено, що кількість співосадженої домішки при утворенні змішаних кристалів залежить від відносних концентрацій її і осаджуваного іона в розчині.

Таким чином, для зменшення співосадження необхідно:

- підвищення температури;
- промивання осаду промивними рідинами;
- переосадження у випадку оклюдованих домішок.

Явища співосадження найчастіше намагаються уникнути, але воно може бути і корисним. В аналітичній практиці нерідко концентрація визначуваного компонента настільки мала, що осадження його неможливе. Тоді проводять співосадження мікрокомпонента з яким-небудь підходящим колектором (носієм). Наприклад, мікрокількості іонів Pb^{2+} вилучають з води на колекторі $CaCO_3$.

5. Етапи гравіметричних визначень за методом осадження

Серед усіх методів аналізу найбільше значення має метод осадження. Він відомий з того часу, як виникла аналітична хімія [2].

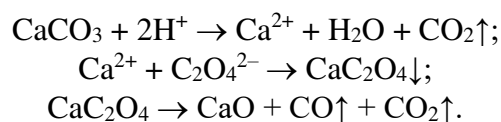
Схема аналізу і головні операції методу осадження такі:

- розрахунок і взяття наважки;
- розчинення наважки;
- вибір осаджувача і осадження;
- фільтрування;
- промивання осаду;
- прожарювання або висушування осаду.

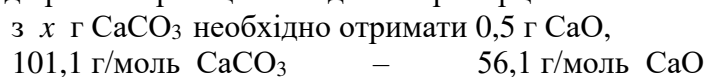
За масою осаду і його формулою обчислюють вміст визначуваних іонів і їх процентне співвідношення до наважки.

Розрахунок наважки аналізованої речовини. Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу. Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою речовини, яку аналізують, буде така, з якої отримують приблизно 0,5 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним ліофобним осадом і 0,1-0,3 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним ліофільним осадом. Для розрахунку наважки аналізованої речовини складають пропорцію, виходячи з рівняння реакції осадження. Приклади:

а) Для кристалічних осадів. Для визначення в CaCO_3 вмісту кальцію осадженням щавлевою кислотою наважку аналізованої речовини розраховують, виходячи з наступних рівнянь реакцій:



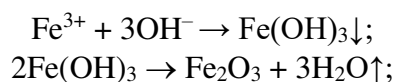
Відповідно до рівнянь реакцій складаємо пропорцію:



звідки $x = 0,5 \cdot 101,1/56,1 = 0,9 \text{ г}$.

0,5 г – це рекомендована маса вагової форми визначуваної речовини (в грамах) для кристалічних осадів.

б) Для аморфних осадів. Для визначення вмісту феруму у технічній солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ наважку розраховують, виходячи з наступних рівнянь реакцій:



тобто

$$\begin{array}{ccc} x - 0,1 \text{ г} & & \\ 808,01 - 159,7, & & \end{array}$$

звідки $x = 808,01 \cdot 0,1/159,7 = 0,5 \text{ г}$.

Де 0,1 г – рекомендована маса вагової форми (в грамах) визначуваної речовини для аморфних осадів.

Слід запам'ятати: чим більша наважка визначуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу. Кристалічні осади характеризуються малим об'ємом, аморфні – великим, відповідно, і наважки речовин повинні бути різними. Отриманий осад не повинен бути великим, так як зростають експериментальні труднощі, зв'язані з роботою з великими наважками, і необхідно багато часу для аналізу. В той самий час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб зручно з ним оперувати. Крім того, застосування надто малих наважок може бути причиною значних відносних похибок при зважуванні. Чим менша масова частка визначуваної речовини в пробі, тим більшою мусить бути наважка. Мінімальна наважка, яку рекомендується зважувати в гравіметричному аналізі, не повинна бути меншою 0,2 г.

Взяття наважки. Точне взяття наважки відіграє вирішальну роль в кількісному аналізі. Для взяття наважок твердих речовин користуються годинниковим склом, бюксами, пробірками. Для рідких речовин – крапельниці, маленькі колби місткістю 1–2 мл, желатинові капсули, підвісні піпетки з пришліфованими краями. Для взяття наважок

легко летких речовин застосовують тонкостінні ампули, з яких перед заповненням видаляють повітря. Дві техніки перенесення наважки твердої речовини в стакан для осадження:

а) Зважений з речовиною бюкс (годинникове скло або пробірки) з наважкою обережно знімають з шальки ваги. Вміст бюкса обережно висипають в стакан. Після перенесення наважки в стакан бюкс з залишком наважки знову зважують на аналітичній вазі. Маса наважки визначається по різниці мас бюкса з наважкою і бюкса після висипання наважки.

б) Зважений бюкс з наважкою обережно знімають з шальки ваги і переносять вміст бюкса в стакан. Потім залишки наважки змочують і змивають дистильованою водою з промивалки в стакан. В цьому випадку масу наважки визначають за різницею мас бюкса з наважкою і чистого. При перенесенні наважки в стакан слід не втратити навіть незначної кількості речовини.

Розчинення наважки. Речовини, розчинні у холодній воді, розчиняють при слабкому нагріванні на водяній або повітряній бані в хімічних стаканах або колбах. Стакан накривають годинниковим склом, яке кладуть випуклою стороною вниз, в колбу вставляють скляну лійку для конденсації парів. Іноді розчинення ведуть у фарфорових чашках, чашки накривають годинниковим склом, яке кладуть випуклою стороною вниз, скло поміщають не безпосередньо на чашку, а на скляний трикутник. Розчинення в кислотах (розведених або концентрованих) виконують під витяжкою!

Вибір осаджувача і осадження. Використання будь-якої малорозчинної сполуки даного елемента для гравіметричного визначення методом осадження можливе лише в тому випадку, якщо ця сполука задовольняє ряду вимог.

Вимоги до осаджуваної форми:

- 1) Осаджувана форма повинна володіти достатньо малою розчинністю, без чого неможливе практично повне осадження визначуваного іона. Як відомо, розчинність малорозчинних електролітів характеризується величиною їх ДР. Досвід показує, що практично повне осадження має місце, коли ДР осаду не перевищує $1 \cdot 10^{-8}$. Тому сполуки з $ДР > 10^{-8}$ в якості осаджуваної форми в гравіметрії, як правило не застосовуються.
- 2) Осад повинен бути по можливості якомога більше крупнокристалічним для можливості швидкого фільтрування і промивання від домішок. Крупнокристалічні осади, як правило майже не забивають пори фільтра і, маючи слабо розвинену поверхню, мало адсорбують сторонні речовини з розчину і легко відмиваються від них. Аморфні осади, особливо гелеподібні, наприклад: $Al(OH)_3$, мають сильно розвинену поверхню і тому значно сорбують сторонні речовини з розчину і дуже важко відмиваються від них. Крім того, фільтрування проходить теж дуже повільно. Дрібнокристалічні осади, наприклад: $BaSO_4$, CaC_2O_4 , теж мало зручні, бо забивають пори фільтра, мають більшу площу поверхні. Крім того, такі осади легко проходять через пори фільтра, що не допустимо у ваговому аналізі.
- 3) Осаджувана форма повинна достатньо легко перетворюватися в гравіметричну (вагову) форму.

Вимоги до вагової форми:

- 1) Найважливіша вимога – точна відповідальність хімічній формулі (наприклад, хімічна формула осаджуваної форми $Fe(OH)_3$ (або $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) не є точною, тому що невідомий вміст води. Вагова ж форма Fe_2O_3 має точний хімічний склад).

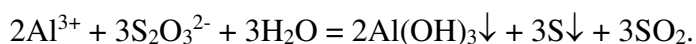
- 2) Достатня хімічна стійкість вагової форми. (Очевидно, що робота дуже ускладниться, якщо вагова форма буде легко змінювати свій склад, внаслідок, наприклад, поглинання водяних парів або CO_2 з повітря, окиснення або відновлення. Адже при цьому порушується відповідність складу осаду формулі. Наприклад, вагова форма CaO недобра, бо поглинає H_2O і CO_2 з повітря. Кращою ваговою формою буде CaSO_4).
- 3) Вміст визначуваного елемента у ваговій формі повинен бути якомога меншим. (Похибки визначення (такі, як похибка зважування, втрата при розчинності або неповне перенесення осаду на фільтр) при цьому будуть менше впливати на кінцевому результаті аналізу. Наприклад, однакова за абсолютною величиною похибка при визначенні маси осадів BaCrO_4 та Cr_2O_3 впливає на знайдений вміст хрому в першому випадку в 3,5 рази менше, ніж в другому. Дійсно, втрата 1 мг осаду при аналізі відповідає наступним похибкам при визначенні маси хрому:

Вагова форма Cr_2O_3	Вагова форма BaCrO_4
В 152 г Cr_2O_3 міститься 104 г Cr в	В 253,3 г BaCrO_4 міститься 52 г Cr
В 1 мг Cr_2O_3 – x мг Cr	В 1 мг BaCrO_4 – x мг Cr
$x = 104 \cdot 1/152 = 0,7$ мг (Cr)	$x = 52 \cdot 1/253,3 = 0,2$ мг (Cr)

Перераховані вимоги до осадів значною мірою визначають вибір осаджувача.

Вимоги до осаджувачів:

- 1) Реагент-осаджувач повинен забезпечити практично повне осадження компонентів, які необхідно визначити. Осадження вважається практично повним, якщо концентрація компонента, що визначається, в розчині після осадження $<10^{-6}$ моль/л.
- 2) Вигідно, щоб осаджувач можна було легко позбутися промиванням осаду. У випадку леткого осаджувача, та частина його, що не відмилася при промиванні, може бути видалена при прожарюванні. Саме тому, Fe^{3+} осаджують за допомогою NH_4OH , а не KOH чи NaOH ; Ba^{2+} дією H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 чи K_2SO_4 ; Ag^+ – дією HCl , а не NaCl . Звичайно це правило в багатьох випадках не вдається витримати. Так, не можна осаджувати Cu^{2+} аміаком, оскільки утворюється аміачний комплекс міді.
- 3) Осаджувач повинен бути достатньо специфічним – осаджувати один іон а присутності сторонніх іонів. Наприклад, Al^{3+} -іон визначають, осаджуючи в формі гідроксиду, який після прожарювання переходить в вагову форму Al_2O_3 . Однак, якщо у розчині присутні іони Fe^{3+} , то паралельно буде осаджуватися $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В цьому випадку зручніше застосовувати тіосульфат натрію, який реагує з Al^{3+} за рівнянням:



Відфільтрувавши і промивши осад $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{S}$, його прожарюють, при цьому сірка згоряє, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ перетворюється у Al_2O_3 . Іони Fe^{3+} при дії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не осаджуються, а лише відновлюються до Fe^{2+} . Звичайно, специфічний осаджувач вдається знайти не завжди, тому доводиться застосовувати маскування заважуючих іонів.

Кількість осаджувача. Утворення осадів відбувається лише при умові, якщо добуток концентрацій відповідних іонів перевищує величину добутку розчинності осаджуваної сполуки при даній температурі. В гравіметричному аналізі осадження

вважається практично повним, якщо в розчині маса осаджуваної сполуки знаходиться за межами точності зважування – 0,0002 г. Для того, щоб осадження того чи іншого іона могло бути практично повним, необхідно, очевидно, взяти достатню кількість осаджувача. Скільки його необхідно, можна наближено розрахувати за рівнянням реакції. Але для повного осадження кристалічних і амфотерних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше від розрахованої кількості.

Для осадження кристалічних осадів користуються розведеними розчинами осаджувача, тому вимірний об'єм або наважку осаджувача розводять водою приблизно до 50 мл. Для осадження амфотерних осадів користуються концентрованими розчинами осаджувача.

Осадження. Найчастіше осадження ведуть в тому ж посуді, в якому проводиться розчинення проби. Якщо пробу розчиняли в фарфоровій чашці, то вміст чашки переливають в хімічний стакан ємністю 300 – 400 мл і чашку ретельно обмивають водою, збираючи воду в той же стакан. Осадження ведуть при нагріванні. Техніка осадження кристалічних і амфотерних осадів різна.

Промивання. Для вивільнення осаду від адсорбційних домішок застосовують промивання. Кристалічні осадки з низькою розчинністю можна промивати водою. Для очистки аморфних осадів слід використовувати промивні рідини. Частіше всього це розчини легких електролітів, які дозволяють уникнути пептизації осаду. Осади з високою розчинністю промивають розчинами електролітів, які містять однойменний з осадом іон.

Існують прийоми промивання осаду: промивання на фільтрі і промивання декантацією. Перший рекомендується для очистки об'ємних аморфних осадів, другий – для кристалічних. І в першому, і в другому випадку очистка від домішок більш ефективна, якщо розділити промивну рідину на декілька невеликих порцій, які додаються послідовно після повного стікання кожної попередньої порції з осаду на фільтрі (в першому способі промивання) або зливання рідини з осаду (в другому способі промивання). Наприклад, промивання десятима порціями, меншими за об'ємом, ефективніше, ніж промивання п'ятьма порціями великого об'єму.

Фільтрування. В кількісному аналізі застосовують беззольні фільтри, які майже повністю згоряють (без залишку). Маса золи, яка залишається, складає 0,00003 – 0,00007 г і тому за звичай нею нехтують. При проведенні дуже точних аналізів масу золи, вказану на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках. Інколи при фільтруванні застосовують так звану фільтрувальну масу (подрібнений беззольний фільтрувальний папір). Осади, які легко відновлюються при згорянні паперу, слід фільтрувати через пористі скляні або фарфорові тиглі або через спеціальні лійки з пластинками пористого скла. В залежності від розмірів частинок осаду застосовують паперові фільтри різного ступеня пористості:

- Синя стрічка – для дрібнозернистих осадів;
- Біла стрічка – для осадів середньої зернистості;
- Червона стрічка – для крупнозернистих осадів та аморфних осадів.

Розмір фільтра визначається величиною осаду. Тільки 1/3 фільтра повинна бути заповнена осадом. Розмір лійки вибирають так, щоб край лійки був на 0,5 – 1 см вище від краю фільтра.

Прожарювання або висушування осадів. Осади висушують, як правило, в скляних тиглях Шота в сушильних шафах. Прожарюють осадки в фарфорових, кварцових або платинових тиглях, попередньо доведених до постійної маси. Охолодження тигля чекають, зберігаючи його до зважування в ексикаторах.

Прожарювання і висушування гравіметричної форми проводять до постійної маси, тобто різниця між послідовними зважуваннями не повинна перевищувати 0,0002 г.

Обчислення вмісту визначуваних іонів. Розрахунки вмісту речовини, що визначається, проводять по формулам:

$$m = F \cdot m_{\text{гр.ф.}}, \quad (1)$$

$$w = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F}{m_{\text{нав.}}} 100\%, \quad (2)$$

де $m_{\text{гр.ф.}}$ – маса гравіметричної форми, г; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г; F – аналітичний множник (фактор перерахунку).

Аналітичний множник або фактор перерахунку – це відношення молярної (атомної) маси речовини, що визначають, до молярної маси сполуки, яка є гравіметричною формою. Молярні (атомні) маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентні одна одній, тобто, щоб вони містили однакову кількість атомів елемента, який визначають:

$$F = \frac{mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (3)$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ – молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ – молярна маса гравіметричної форми, г/моль; m і n – відповідні коефіцієнти.

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.

6. Розв'язування типових задач [5].

Задача 1. Розрахуйте фактори перерахунку для визначення:

а) Mg у вигляді $Mg_2P_2O_7$;

б) Fe_3O_4 у вигляді Fe_2O_3 ;

в) S у вигляді $BaSO_4$;

г) $KAlSi_3O_8$ у вигляді SiO_2 .

Розв'язування. Визначимо фактор перерахунку за рівнянням (3):

$$\text{а) } F = \frac{2A_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2164;$$

$$\text{б) } F = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

$$\text{в) } F = \frac{A_S}{M_{BaSO_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

$$\text{г) } F = \frac{M_{KAlSi_3O_8}}{3 \cdot M_{SiO_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Визначте вміст хлорид-іонів у зразку, якщо з наважки масою 1,0000г отримали 0,2040 г гравіметричної форми $AgCl$.

Розв'язування. Найбільш поширений метод визначення вмісту хлорид-іонів – це їх осадження у вигляді аргентум хлориду: $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow$.

Переведення форми осадження у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду: $AgCl_{ос.ф.} \xrightarrow{t^{\circ}C} AgCl_{сп.ф.}$.

Для розрахунку вмісту хлорид-іонів треба розрахувати фактор перерахунку за рівнянням (3):

$$F = \frac{A_{Cl}}{M_{AgCl}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

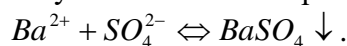
Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (2):

$$w, \% = \frac{m_{сп.ф.} \cdot F \cdot 100}{m_{нав.}} = \frac{0,2040 \cdot 0,2474 \cdot 100}{1,0000} = 5,05\%.$$

Задача 3. Розрахуйте об'єм 0,5 М розчину сульфатної кислоти, необхідної для кількісного осадження іонів Ba^{2+} з наважки $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ масою 0,5000 г.

($M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 244$ г/моль; $M(H_2SO_4) = 98$ г/моль).

Розв'язування. При визначенні вмісту іонів Ba^{2+} використовують реакцію осадження:



З рівняння реакції для осадження 1 моль солі барію потрібен 1 моль сульфатної кислоти. Складемо пропорцію і визначимо масу кислоти:

з 244 г солі барію вступає у взаємодію 98 г H_2SO_4 ,

з 0,5 г солі барію вступає у взаємодію x г H_2SO_4 ,

$$m_{H_2SO_4} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2 \text{ г.}$$

Враховуючи, що для повного осадження іонів Ba^{2+} потрібен полуторний надлишок сульфатної кислоти, маса кислоти становитиме:

$$1,5 \times 0,2 = 0,3 \text{ г.}$$

Об'єм кислоти заданої концентрації, необхідний для повного осадження Ba^{2+} , визначимо з рівняння:

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 1000}{M_{H_2SO_4} \cdot C_{H_2SO_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1 \text{ мл.}$$

6. Ваги в гравіметричному аналізі

У гравіметричному методі аналізу використовують ваги як основний прилад. Зважування з точністю до $\pm 0,01$ г проводять на технохімічних терезах. Зважування з точністю до $\pm 0,0001$ - $0,0002$ г здійснюють на аналітичних терезах, а з точністю $\pm 0,00001$ 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.

Аналітичні ваги встановлюють в окремих відведених лабораторних приміщеннях (вагових кімнатах) на спеціальних монолітних полицях – підставках. Для запобігання впливу коливань повітря, пилу та вологи ваги захищають спеціальними скляними футлярами. Під час роботи з аналітичними терезами слід дотримуватися наступних вимог і правил:

- перед кожним зважуванням перевіряють стан терезів і встановлюють нульову точку;

- речовини, що зважують, поміщують у спеціальну тару (бюкс, годинникове скельце, тигель, пробірку);
- температуру речовин, що підлягають зважуванню, доводять до температури терезів у ваговій кімнаті;
- ваги не слід навантажувати понад встановлене граничне навантаження.

Питання для контролю самостійної роботи

1. У чому полягає суть гравіметричного методу аналізу?
2. Схема гравіметричного визначення речовин методом осадження.
3. Осаджувальна і гравіметрична форми осадів та вимоги до них.
4. Осаджувачі в гравіметричному аналізі.
5. Аморфні та кристалічні осади.
6. Ліофобні і ліофільні осади.
7. Умови утворення аморфних і кристалічних осадів.
8. Забруднення осадів та способи його запобігання.
9. Електрогравіметричний аналіз. Принцип методу.
10. У чому суть термогравіметричного аналізу?
11. Що таке декантація і для чого вона проводиться?
12. Що таке беззолні 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 Fe_2O_3 не можна осаджувати ферум(III) 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. 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?
25. Чому у ваговому аналізі осади промивають розведеними розчинами кислот або солей амонію, а не чистою водою?
26. Що таке співосадження? Види співосадження. В чому суть кожного виду співосадження? В яких випадках треба проводити переосадження?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 658 с.
2. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. – 252 с.
3. Аналітична хімія: підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: ДонНУ, 2009. – 415 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посібник / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 148 с.
5. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / О.А. Бугаєвський, А.В. Дрозд, Л.П. Логінова та ін. – Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2003. – 320 с.