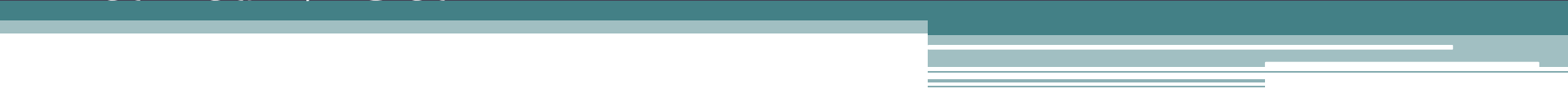


Гравиметрический метод анализа

A series of horizontal lines in teal and light blue colors, with varying lengths and thicknesses, extending from the left edge of the slide towards the right.

Общее понятие о гравиметрическом анализе

- **Гравиметрические методы** основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (т. е. в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом.
- **Гравиметрические методы** обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.
- **Гравиметрия** — фармакопейный метод анализа.

Классификация методов гравиметрического анализа

Классификация гравиметрических методов, по способу отделения определяемого компонента различают методы:

- осаждения,
- отгонки,
- выделения,
- термогравиметрические методы (термогравиметрия).

Методы осаждения

- Определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с прибавляемым реагентом — осадителем, образуя малорастворимый продукт — осадок, который отделяют, промывают, высушивают (при необходимости прокаливают) и взвешивают на аналитических весах.
- Примерами могут служить определение сульфат-ионов или катионов бария в форме сульфата бария BaSO_4 ; определение массовой доли железа в растворимых солях железа, основанное на осаждении железа(III) в форме гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с последующим его отделением и прокаливанием до оксида Fe_2O_3 ; определение кальция путем осаждения его в форме оксалата

Методы отгонки

- Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод).
- При определении содержания CO_2 в карбонате кальция CaCO_3 методом отгонки анализируемый образец (навеску) карбоната кальция растворяют в кислоте:



Выделяющийся диоксид углерода количественно поглощают и измеряют его массу по увеличению общей массы поглотителя.

Прямой метод отгонки

Прямой метод отгонки применяют для определения содержания воды в анализируемых образцах, например в лечебных препаратах (фармакопейный метод). Для этого в стеклянную колбу соединенную с обратным холодильником и градуированным приемником для сбора жидкого конденсата, вносят навеску анализируемой пробы, прибавляют толуол или ксилол и кипятят содержимое колбы. Вода, присутствующая в анализируемой пробе, медленно испаряется при кипячении смеси и затем конденсируется в обратном холодильнике, стекая по каплям в приемник. После окончания отгонки воды и охлаждения приемника до комнатной температуры измеряют объем собранной в приемнике воды и, учитывая ее плотность, рассчитывают массу отогнанной воды. Зная массу воды и массу исходной пробы, рассчитывают содержание воды в анализируемом образце.

Косвенные методы отгонки

Косвенные методы отгонки широко применяют для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную воду) в лекарственных препаратах, измеряя потерю массы анализируемого образца при его высушивании в термостате (в сушильном шкафу) при фиксированной температуре. Конкретные условия (температура, продолжительность высушивания и т. д.) определяются природой анализируемого объекта и указываются в методике анализа.

Косвенные методы отгонки

Навеску (около 0,5—1,0 г) анализируемого образца, взвешенную на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г, помещают в сухой (предварительно взвешенный) бюкс или тигель, вносят в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают в течение примерно двух часов при заданной температуре (часто около 100—110 °С), при которой удаляются пары слабосвязанной воды и летучих веществ. Затем бюкс (тигель) быстро переносят в эксикатор с осушителем, охлаждают, выдерживая 30—50 мин при комнатной температуре, после чего бюкс (тигель) взвешивают вместе с содержимым на аналитических весах. Повторные операции проводят до достижения постоянной массы бюкса (тигля) с образцом, когда разность между двумя последними взвешиваниями не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах, т. е. $\pm 0,0002$ г.

Расчет оптимальной массы исходной навески в косвенном методе отгонки.

Массу m исходной навески берут такой, чтобы как масса удаляемых летучих веществ, так и масса остатка после их удаления была бы не менее 0,1 г. При этом условии минимальную массу m исходной навески рассчитывают по формуле :

$$m = m(X) \cdot 100\% / W(X)$$

где $m(X)$ — масса удаляемых летучих веществ X , равная — 0,1 г; $W(X)$ — массовая доля (в процентах) летучих веществ X в навеске m , не превышающая - 50%; $W(X) < 50\%$.

Приблизительное значение $W(X)$ должно быть известно.

Относительная (процентная) ошибка определения не превышала $\pm 0,2\%$ при условии взвешивания образца на аналитических весах до и после потери массы.

На практике иногда для определения потери массы летучих веществ в объектах, содержащих даже всего около 0,5% (массовая доля) удаляющихся при высушивании компонентов, берут навеску анализируемого образца с небольшой массой около - 1 г. Так поступают, например, в фармакопейном анализе при контроле качества лекарственных препаратов на содержание летучих примесей и влаги.

Методы выделения

Определяемый компонент выделяют (обычно из раствора), например, при электролизе на одном из электродов (электрогравиметрический метод). Затем электрод с выделившимся веществом промывают, высушивают и взвешивают. По увеличению массы электрода с веществом находят массу выделившегося на электроде вещества. Так анализируют сплавы золота и меди: сплав переводят в раствор и после отделения золота определяют оставшуюся в растворе медь (II)) электрогравиметрически.

Термогравиметрические методы

Термогравиметрические методы. Эти методы основаны на измерении массы анализируемого вещества при его непрерывном нагревании в заданном температурном интервале (чаще всего от комнатной температуры до заданной).

Метод осаждения

Основные этапы гравиметрического анализа:

- расчет массы навески анализируемой пробы и объема (или массы) осадителя;
- взвешивание (взятие) навески анализируемого образца; растворение навески анализируемого образца;
- осаждение, т. е. получение осаждаемой формы определяемого компонента;
- фильтрование (отделение осадка от маточного раствора); промывание осадка;
- высушивание и (при необходимости) прокаливание осадка до постоянной массы, т. е. получение гравиметрической формы; взвешивание гравиметрической формы;
- расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Расчет массы навески анализируемой пробы и объема (массы) осадителя

При расчете оптимальной массы навески анализируемого вещества учитывают возможную массовую долю определяемого компонента в анализируемой пробе и в гравиметрической форме, массу гравиметрической формы, систематическую ошибку взвешивания на аналитических весах (обычно $\pm 0,0002$ г), характер получаемого осадка — аморфный, мелкокристаллический, крупнокристаллический.

Относительная ошибка ε взвешивания на аналитических весах определяется соотношением

$$\varepsilon = \Delta m \cdot 100\% / m$$

Δm - 0,0002 г, m — навеска анализируемого вещества в граммах.

Относительная ошибка гравиметрического анализа не должна превышать по абсолютной величине 0,2%, а она определяется относительной погрешностью взвешивания, то

$$0,2\% = 0,0002 \cdot 100\% / m.$$

Следовательно, оптимальная масса m навески, при которой допустима относительная ошибка гравиметрического анализа не более $\pm 0,2\%$, должна быть не меньше чем

$$m = 0,0002 \cdot 100\% / 0,2 = 0,1 \text{ г.}$$

Рекомендовано задавать оптимальную массу гравиметрической формы следующей:

для объемистых аморфных осадков - около 0,1 г,

для кристаллических осадков — от 0,1 до 0,5 г (для легких осадков — от 0,1 до 0,2 г, для тяжелых осадков — от 0,4 до 0,5 г).

Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, а также примерное содержание определяемого компонента в исходной анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае.

Гравиметрический фактор

В общем случае нижний предел оптимальной массы m исходной навески анализируемого вещества (в граммах) рассчитывают по формуле:

$$m = 100m(\text{ГФ}) F/W(X),$$

где $m(\text{ГФ})$ — масса гравиметрической формы в граммах; F — гравиметрический фактор (фактор пересчета, аналитический множитель), $W(X)$ — массовая доля (в%) определяемого компонента в анализируемом веществе.

Гравиметрический фактор

Гравиметрический фактор F численно равен массе определяемого компонента в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор рассчитывается по как отношение молярной массы $M(X)$ определяемого компонента X к молярной массе гравиметрической формы $M(\Gamma\Phi)$, умноженное на число n молей определяемого компонента, из которого получается один моль гравиметрической формы:

$$F = nM(X) / M(\Gamma\Phi)$$

Расчет количества (объема или массы) осадителя

Расчет количества (объема или массы) осадителем ведут с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для увеличения полноты выделения осадка применяют умеренный избыток осадителя геля. Большой избыток осадителя брать не рекомендуется во избежание загрязнения осадка избыточным осадителем.

Если осадитель летуч — удаляется при нагревании осадка (например, осадитель — раствор HCl), то берут двух-трехкратный его избыток по сравнению со стехиометрическим (т. е. соответствующим уравнению реакции образования осадка).

Если осадитель нелетуч (например, раствор хлорида бария BaCl_2), берут меньший его избыток — примерно полуторакратный.

Требования, предъявляемые к осадителю

- Осадитель должен быть специфичным, селективным по отношению к осаждаемому иону.
- Осадитель должен быть по возможности летучим, т. е. должен легко удаляться при нагревании или прокаливании осаждаемой формы.

Преимущества органических растворителей

- Внутрикмплексные соединения металлов, как правило, обладают незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого катиона металла.
- Адсорбционная способность осадков внутрикмплексных соединений, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, ниже адсорбционной способности неорганических осадков с ионной структурой. Поэтому осадки внутрикмплексных соединений адсорбируют из раствора меньше примесей и получаются более чистыми.
- Возможно селективное или даже специфическое осаждение того или иного катиона металла из раствора в присутствии других катионов.
- Благодаря сравнительно большой молекулярной массе внутрикмплексных соединений относительная ошибка определения понижается (уменьшается значение гравиметрического фактора Γ) по сравнению с использованием неорганических осадителей с невысокой молекулярной массой.

Взвешивание (взятие) навески

Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания, чаще всего равной 0,0002 г. Обычно навеску помещают в чистый сухой стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на тех же аналитических весах. Иногда навеску вначале взвешивают на технических или аптечных весах и уже после этого — на аналитических весах. По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески.

Растворение навески

Навеску растворяют в подходящем растворителе в условиях, предусмотренных методикой анализа. Наиболее часто в качестве растворителя применяют дистиллированную воду или водные растворы кислот. Если в качестве растворителя используют дистиллированную воду, то в оптимальном варианте берут 100—150 мл воды.

Осаждение(получение осаждаемой формы)

Основные цели при получении осаждаемой формы состоят в том, чтобы свести к минимуму потери за счет растворения осадка в маточном растворе; чтобы осадок не содержал примесей других веществ (вследствие их адсорбции на осадке, окклюзии, соосаждения); чтобы частицы осадка были бы достаточно крупными, не проходили через поры фильтра и не забивали их.

Требования к осаждаемой форме

- Определяемый компонент должен переходить в осадок количественно. Растворимость осадка должна быть незначительной: масса растворившегося осадка не должна превышать ошибку взвешивания на аналитических весах, т. е. 0,0002 г. Поэтому, при прочих равных условиях, в качестве осаждаемой формы следует выбирать наименее растворимую.
- Осадок не должен растворяться в избытке осадителя с образованием растворимых комплексных соединений.
- Осадок не должен содержать посторонние примеси.
- Осадок должен быть устойчивым к внешним воздействиям — не окисляться, не восстанавливаться и др.
- Осаждаемая форма должна при высушивании или прокаливании нацело превращаться в гравиметрическую форму без потерь определяемого компонента.
- Структура осадка должна обеспечивать оптимальное проведение фильтрования и промывания осадка от примесей. Наиболее удобны, как уже отмечалось, крупнокристаллические осадки.

Условия получения кристаллических осадков

- Осаждение следует вести из разбавленного анализируемого раствора разбавленным раствором осадителя.
- Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям (особенно в начале осаждения), при непрерывном осторожном перемешивании раствора
- Осаждение следует вести из горячего анализируемого раствора горячим раствором осадителя.
- В некоторых случаях осаждение полезно вести в присутствии веществ (например, небольших количеств кислоты), слегка повышающих растворимость осадка, но не образующих с ним растворимые комплексные соединения.
- Выпавший осадок оставляют на некоторое время вместе с маточником для созревания осадка.

Условия получения аморфных осадков

- К горячему концентрированному анализируемому раствору прибавляют горячий концентрированный раствор осадителя. В этих условиях происходит коагуляция коллоидных частиц и осадки получаются более плотными.
- Горячий раствор осадителя прибавляют быстро, что уменьшает вероятность образования коллоидных растворов.
- При необходимости в раствор вводят электролит-коагулятор.
- Избегают длительного выдерживания осадка с маточным раствором.

Фильтрация осадка

- Фильтрация проводят с использованием стеклянных или беззольных бумажных (чаще всего) фильтров.
- Бумажные беззольные фильтры имеют разную плотность и размеры пор, что обозначается разным цветом надписей на упаковках фильтров или цветом ленты (полосы) на пачке с фильтрами. Наиболее плотные фильтры снабжаются синей лентой, фильтры средней плотности — белой, наименее плотные — черной или красной. Наиболее плотные фильтры и фильтры средней плотности используют для фильтрации кристаллических осадков, наименее плотные — для фильтрации аморфных осадков.

Промывание осадка

При фильтровании вначале пропускают через фильтр прозрачный надосадочный раствор. Оставшийся осадок обычно промывают вначале непосредственно в стакане, в котором проводили осаждение, сливая на фильтр промывную жидкость вместе с частицами осадка, а затем количественно переносят на фильтр весь осадок. На фильтре осадок также промывают несколькими порциями промывной жидкости. Состав промывной жидкости (горячая, холодная вода или раствор какого-то вещества) и условия промывания указываются в аналитической методике.

Получение гравиметрической формы

Осадок (осаждаемая форма) после его перенесения на фильтр и промывания высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре около 100°C . Сухой фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель (чаще всего фарфоровый) и озоляют в пламени газовой горелки, следя за тем, чтобы фильтр тлел, но не воспламенялся (во избежание потерь осадка при сгорании фильтра). По окончании обеззоливания тигель с осадком обычно прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре, зависящей от природы осадка.

Требования предъявляемые к гравиметрической форме

- Состав гравиметрической формы должен точно соответствовать ее стехиометрии (например, CaSO_4 , BaSO_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и т. д.)-
- Гравиметрическая форма должна быть стабильной на воздухе, не разлагаться, не подвергаться окислительно-восстановительным процессам.
- Гравиметрический фактор F должен иметь по возможности минимальное значение, так как при этом понижается относительная ошибка гравиметрического определения.

Взвешивание гравиметрической формы

Доведение гравиметрической формы до постоянной массы проводят в процессе прокаливания осадка. Для этого после первого прокаливания в течение времени, указанного в методике анализа (часто — около часа — полутора часов), тигель с осадком быстро переносят из муфельной печи в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры около получаса и взвешивают на аналитических весах. Затем прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до тех пор, пока разность двух последних взвешиваний не будет превышать ошибки взвешивания на аналитических весах ($\pm 0,0002$ г).

Расчет результата анализа

После измерения массы гравиметрической формы $m(\Gamma\Phi)$ рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемом образце, зная состав гравиметрической формы. Если известно значение гравиметрического фактора F то массу определяемого компонента $m(X)$ в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$m(X) = Fm(\Gamma\Phi).$$

Применение гравиметрического анализа

- Косвенные методы отгонки широко используются для определения содержания летучих веществ, особенно в лекарственных препаратах (чаще всего в субстанциях)
- Методы отгонки в сочетании с экстракцией применяют в количественном анализе органических лекарственных препаратов.
- На основе методов осаждения разработаны гравиметрические способы и методики определения большинства катионов металлов, анионов, а также ряда органических веществ.
- Гравиметрические методы используют при контроле качества лекарственных препаратов и лекарственного растительного сырья для определения таких показателей, как содержание общей золы
- Термогравиметрия применяется в анализе неорганических, координационных и (реже) органических соединений, а также в сочетании с методами ИК-спектроскопии для выяснения природы и количественной характеристики процессов термических превращений различных веществ.
- Электрогравиметрию используют в анализе металлов и сплавов.