

Гравіметричний метод аналізу

Суть гравіметричного методу аналізу.

Гравіметричний (ваговий) аналіз заснований на визначенні маси речовини. В ході вагового аналізу визначається речовина відганяється у вигляді легкої сполуки (метод відгонки) або осаджується з розчину у вигляді малорозчинної сполуки (метод осадження). Методи осадження використовуються більш широко і мають набагато більше практичне значення, ніж методи відгонки.

Будова аналітичних терезів та правила користування ними.

Аналітичні терези є чутливим вимірювальним приладом для визначення маси речовин з точністю до 0,0001 г.

За принципом дії - це є рівноплечий важіль першого виду. Головна частина терезів - коромисло – має точку опори в центрі. По обидва боки від точки опори на однаковій відстані знаходяться точки прикладання сил, що діють на кінці коромисла; цими силами є маса шальок разом з масою важків і зважуваних предметів. Коромисло терезів разом з шальками перебуває до зважування в стані рівноваги. Процес зважування полягає в тому, що на одну шальку терезів кладуть зважуваний предмет, внаслідок чого стан рівноваги порушується; на другу шальку кладуть важки-гирки з точно відомою масою – доти, поки поновиться попередній стан рівноваги і коромисло терезів займе своє початкове горизонтальне положення.

Аналітичні терези призначені для порівнювання маси зважуваних предметів з відомою масою важків.

Правила користування аналітичними терезами:

1. Аналітичні терези найкраще встановлювати в окремій ваговій кімнаті, вікна якої виходять на північ.
2. У ваговій кімнаті не можна курити, зберігати кислоти або правдити будь-які хімічні операції, пов'язані з виділенням газів.
3. Аналітичні терези треба встановлювати на мармурову дошку, покладену на кронштейни, які вмуровані в капітальну цегляну стіну.
4. Аретираналітичних терезів після зважування обов'язково треба піднімати, щоб запобігти передчасному спрацюванню ребер призм.
5. Важки і зважувані предмети можна класти на шальки терезів і знімати з них тільки при піднятому аретирі. Важки кладуть ближче до центра шальки.
6. Під час зважування і визначення положення стрілки на шкалі треба опустити передню стінку ящика терезів і закрити бічні дверці.

7. Важки не можна брати руками, тільки за допомогою пінцету.
8. На аналітичних терезах не можна зважувати гарячі предмети.
9. Сипки речовини можна зважувати тільки на годинникову склі.
10. Не треба самим лагодити несправні аналітичні терези.

Найчастіше використовують демпферні аналітичні терези (АДТ).

Особливості АДТ:

- накладання дрібних важків автоматизоване.;
- мають повітряні заспокоювачі – демпфери, що припиняють коливання коромисла із стрілкою;
- демпфери забезпечують швидке затухання коливань коромисла.

У ваговому аналізі кількісне визначення компонентів ґрунтується на обчисленні результатів зважування продукту реакції. Схема аналізу і основні операції методу осадження такі: наважку досліджуваної речовини переводять у розчин і іон, який визначають, осаджують. Осад відокремлюють фільтруванням, промивають, прожарюють (або висушують) і зважують. За вагою осаду і його формулою обчислюють вміст визначуваного іона і його процентне відношення до наважки.

Сполука, у вигляді якої визначуваний компонент осаджується з розчину, називається формою осадження.

Сполука, у вигляді якої проводять зважування, називається гравіметричною (ваговою) формою.

Наприклад, щоб визначити іон SO_4^{2-} до розчину, який досліджується, додають надлишок барій хлориду; при цьому випадає осад BaSO_4 , який і є формою осадження і гравіметричною формою. Цей осад відфільтровують, відмивають від розчинних речовин, висушують і зважують. За масою осаду обчислюють масу іона SO_4^{2-} . Кальцій осаджують у вигляді кальцій оксалату (форма осадження), але після висушування і прожарювання зважують у вигляді CaO або CaCO_3 (гравіметрична форма).

Гравіметричний аналіз ґрунтується на використанні реакцій осадження. Проте є багато таких важкорозчинних сполук, які широко використовуються в якісному аналізі, але непридатні для застосування в кількісному аналізі. Так, реакція утворення золотисто-жовтого осаду плумбум (II) йодиду PbI_2 (характерна реакція на плумбум в якісному аналізі) для кількісного визначення плумбуму не підходить. Розчинність осаду PbI_2 у холодній воді дуже значна і тому кількісно виділити плумбум у формі цього осаду не можна.

З наведеного прикладу видно, що в якості форми осадження при визначенні іона гравіметричним методом можна використовувати далеко не будь-який осад. Отже, форма осадження (осад) повинна відповідати ряду вимог.

Головні з них:

1. Осад повинен бути практично нерозчинним. Це означає, що в розчині після осадження визначуваного іона повинно залишитися менше, ніж можна зважити на аналітичних терезах.
2. Склад осаду після висушування або прожарювання повинен відповідати певній формулі. Чистий осад можна одержати при дотриманні певних умов осаджування: температури, концентрації, порядку зливання розчинів і ін.
3. Для відокремлення осаду від розчину фільтруванням розмір зерна осаду повинен бути більший, ніж пори фільтра, інакше він проходить крізь фільтр або забиває його пори, і фільтрування йде дуже повільно або зовсім припиняється. Щоб цього не сталося, осадження проводять при певних умовах.
4. Молярна маса гравіметричної форми повинна бути по можливості великою. Ця вимога пов'язана з тим, що коли вміст визначуваного іона у гравіметричній формі порівняно невеликий, то похибки визначення менше впливають на результати аналізу.

У повній мірі ні один з осадів не відповідає всім вимогам. Вирішальне значення на повноту осадження і властивості осадів мають фактори: концентрація (кількість) осаджувача; температура; концентрація сторонніх солей.

У гравіметричному аналізі завжди намагаються одержати крупнокристалічні осади. Такі осади бувають чистішими, легко відокремлюються від розчину фільтруванням і краще відмиваються від сторонніх речовин.

Процес утворення осаду досить складний і структура осаду залежить від ряду умов.

Більшість звичайних осадів утворюються в кристалічному стані. Спочатку утворюються центри кристалізації – зародки, тобто первинні кристали. Вони зростають в агрегати, сполучаються в більші частинки і випадають в осад.

При швидкому доливанні розчину осаджувача утворюються аморфні осади. При цьому виникає багато центрів кристалізації і дрібних агрегатів кристалів, які сполучаються в більші частинки, тобто відбувається коагуляція

колоїдного розчину. Це характерно для багатьох важкорозчинних сполук, наприклад гідроксидів металів, сільфідів металів, силікатної і вольфрамової кислот та ін. Назва „**аморфний**” означає, що осад складається з великої кількості слабо зв'язаних між собою дрібних частинок з великою загальною поверхнею, на якій адсорбуються сторонні речовини.

Кристалічну форму утворюють речовини, які порівняно з аморфними речовинами краще розчиняються у воді. Розмір окремих кристалів залежить від умов осадження. Для утворення осаду крупнокристалічної форми треба, щоб перша стадія осадження, а саме, процес виникнення центрів кристалізації, відбувалася дуже повільно: треба, щоб розчин під час осадження був по можливості менш перенасиченим відносно сполуки, яку осаджують. При таких умовах більша частина речовини виділяється на поверхні кристалів, які утворилися раніше. З часом кристали укрупнюються.

Підготовка проби до аналізу.

Будь-яке кількісне визначення починається з відбирання середньої проби для аналізу. Середня проба – це невелика кількість матеріалу (руди, ґрунту, металу, шлаку, вугілля тощо), хімічний склад якого наближається до середнього складу партії (вагона, баржі, кубометра тощо) цього матеріалу.

Середню пробу добре розтирають і беруть наважку для аналізу. Наважка – це певна кількість точно зваженої на аналітичних терезах речовини, яку потім переводять у розчин для визначення того чи іншого компонента. Величина наважки залежить від вмісту визначуваної речовини. При великому вмісті визначуваної речовини беруть наважку від однієї десятої грама до одного грама, а при малому вмісті (до 0,01%) її часто збільшують до 100 г. Наважку зважують з точністю до 0,1 мг, а при малому вмісті визначуваної речовини – можна з точністю до 1 мг. Наважку беруть на годинниковому склі, яке перед цим точно зважують.

Потім наважку обережно переносять у стакан чи чашку, а дрібні часточки проби, що пристали до скла, змивають тонким струменем води з промивалки.

Осадження.

Щоб одержати аморфні осадки, до концентрованого розчину визначуваного компонента додають концентрований розчин осаджувача, суміш перемішують і розводять гарячою водою.

Кристалічні осади осаджують повільно, доливаючи поступово до розведеного гарячого розчину визначуваної речовини гарячий розведений розчин осаджувача, весь час перемішуючи.

Фільтрування.

Для фільтрування у гравіметричному аналізі використовують беззолні фільтри. Ці фільтри виготовляють з фільтрувального паперу, обробленого хлоридною і фторидною кислотами. Після такої обробки фільтри добре вимивають дистильованою водою, висушують і розрізають. У кількісному аналізі найчастіше використовують фільтри діаметром 9 см. Маса одного фільтра звичайно не перевищує 0,1 мг. Для фільтрування дрібнокристалічних осадів, наприклад, барій сульфату, використовують фільтри з синьою смужкою (найщільніші). Для фільтрування аморфних осадів користуються фільтрами з червоною смужкою (найменш щільні).

Щоб покласти фільтр у лійку, його складають учетверо. Коли форма лійки неправильна, то фільтр підгинають так, щоб він щільно прилягав до стінок лійки. Потім його змочують водою, перевіряють, чи добре він укладений у лійку і починають фільтрувати. Спочатку розчин зливають з осаду (декантують) крізь фільтр так, щоб основна маса осаду залишилася у стакані, в якому вели осадження. Розчин наливають на фільтр по паличці. Паличкою обережно доторкаються до фільтра, але не до його центра. При фільтруванні ніколи не можна наливати повний фільтр рідини.

Промивання.

Осад починають промивати тільки після того, як весь розчин відфільтровано. Спочатку осад промивають кілька разів у стакані, а потім переносять на фільтр. Для цього паличку кладуть на стакан, стакан нахиляють над лійкою і тонким струменем води з промивалки змивають осад. Кожну наступну порцію промивної рідини доливають з промивалки лише тоді, коли попередня порція її повністю стече з фільтра. Промивну рідину доливають з промивалки малими порціями, так, щоб змолити осад.

Буває, що осад дуже щільно пристає до стінок стакану або до скляної палички і не змивається струменем промивної рідини. У цьому випадку паличку витирають клаптиком беззолного фільтра, а потім за допомогою палички цим фільтром витирають стінки стакану. Використаний клаптик фільтра переносять на фільтр з осадом, а паличку і стакан змивають на

фільтр промивною рідиною. Якщо потрібно, цю операцію повторюють. Коли від маси осаду віднімають масу золи фільтра, то враховують масу золи всіх використаних фільтрів. Промивають осад 5 – 6 разів, після чого випробовують на повноту промивання. Для цього змивають носик лійки і під неї підставляють чисту пробірку, а на фільтр з осадом наливають нову порцію промивної рідини. Збирають 2 – 3 мл розчину і за допомогою певної хімічної реакції перевіряють на присутність сторонніх іонів або іонів осаджувача. Так, наприклад, при визначенні сульфату за допомогою барій хлориду промивні води перевіряють на присутність іонів хлору. Промивання вважають закінченим, якщо не утворюється каламуті з аргентум нітратом.

Висушування і прожарювання.

Гравіметричне визначення закінчується переведенням осаду у гравіметричну форму і зважуванням. Лійку з осадом накривають звичайним фільтрувальним папером, на якому заздалегідь пишуть своє прізвище, і змочують папір кількома краплями дистильованої води в тому місті, де він доторкається до лійки. Після цього лійку з фільтром ставлять у сушильну шафу. Через 1 – 1,5 год. Висушений осад виймають і протягом 20 – 30 хв. Прожарюють у чистому тиглі, прожареному перед цим при температурі, при якій прожарюватимуть осад. Гарячий тигель беруть тигельними щипцями, переносять в ексикатор для охолодження і через 30 – 40 хв. Зважують на аналітичних терезах.

Висушений осад з фільтром переносять у зважений тигель конусом униз, верхню частину фільтра обережно загинають у тигель і ставлять у муфельну піч або на фарфоровий трикутник, якщо прожарювання ведуть на пальнику.

На початку прожарювання осаду треба забезпечити повноту згорання фільтра, для чого кілька разів відкривають дверці муфеля для вільного доступу повітря. При прожарюванні на пальнику тигель спочатку встановлюють на фарфоровому трикутнику в нахиленому положенні і ведуть нагрівання зверху до повного згорання фільтра. Таким способом забезпечують потрібний для згорання фільтра доступ кисню і цим самим не дають осаду відновлюватися за рахунок карбон оксиду, який утворюється при неповному згоранні фільтра.

Після повного згорання фільтра температуру нагрівання підвищують і прожарюють ще 20 – 30 хв. Тигель з осадом переносять в ексикатор для

охолодження, після чого зважують на аналітичних терезах. Прожарювання і зважування осаду повторюють до сталої маси.

Розрахунки у гравіметричному аналізі.

Результати аналізу звичайно подають у процентах. Для розрахунку процентного вмісту визначуваної речовини треба знайти хімічний склад гравіметричної форми, наважку, взятую для аналізу, і масу утвореної гравіметричної форми.

Приклад 1.

Обчислити процентний вміст алюміній оксиду в бокситі, якщо для аналізу взяли наважку 0,3115 г, відокремили всі інші компоненти і осадили алюміній у вигляді гідроксиду. Після прожарювання одержали 0,2213 г алюміній оксиду. Процентний вміст алюміній оксиду обчислюють так:

0,3115 г становить 100%

0,2213 г – X%,

Звідки $X = 100 \cdot 0,2213 / 0,3115 = 71,05\%$.

Приклад 2.

Обчислити процентний вміст сульфур за такими даними аналізу природного гіпсу: наважка, яку взято для аналізу, становить 0,5025 г, маса барій сульфату (гравіметрична форма) – 0,6375 г.

Знайдемо, скільки грамів сульфур міститься в 0,6375 г барій сульфату:

1 г/моль $BaSO_4$ містить 1 г атомів сульфур S;

233,43 г – 32 г

0,6375 г – X г.

$X = 32 \cdot 0,6375 / 233,43 = 0,0874$ г.

Обчислюємо процентний вміст сульфур:

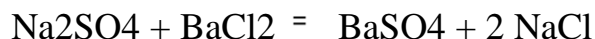
0,5025 г становить 100%

0,0874 г – X%.

$X = 0,0874 \cdot 100 / 0,5025 = 17,40\%$

Хід визначення розчинного сульфату.

Для визначення застосовують реакцію взаємодії:



Оскільки барій сульфат кристалічна речовина, то гравіметрична форма повинна бути 0,5 г. Тоді розраховуємо наважку натрій сульфату:

$$A = 0,5 \cdot 142 / 233 = 0,3 \text{ г,}$$

Де 142 – молярна маса натрій сульфату, г/моль; 233 – молярна маса барій сульфату, г/моль.

Зважують наважку на аналітичних терезах, переносять у стакан на 200 мл і розчиняють у 100 мл дистильованої води.

До прозорого розчину сульфату добавляють 2 – 3 краплини розчину індикатора метилоранжу і концентровану хлоридну кислоту (краплинами) до переходу забарвлення індикатора в червоний колір, та ще близько 1 мл цієї кислоти.

Осаджувача звичайно беруть у півтора рази більше, тобто розчин натрій сульфату треба осаджувати 1 н. Розчином $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молярна маса 244 г/моль). З рівняння знадимо:

$$244 \text{ г} - 142 \text{ г}$$

$$X \text{ г} - 0,3 \text{ г.}$$

$$X = 244 \cdot 0,3 / 142 = 0,5 \text{ г.}$$

Оскільки в 1000 мл 1 н. Розчину барій хлориду є 122 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то 0,5 г буде знаходитись в об'ємі розчину:

$$1000 \text{ мл} - 122 \text{ г}$$

$$X \text{ мл} - 0,5 \text{ г,}$$

$$\text{Звідки } X = 0,5 \cdot 1000 / 122 \approx 4 \text{ мл.}$$

Практично беруть в 1,5 рази більше, тобто $4 \cdot 1,5 = 6$ мл 1 н. Розчину барій хлориду і розчиняють в 50 мл дистильованої води. Розчини

визначуваного сульфату і барій хлориду нагрівають до кипіння і повільно краплинами додають до розчину сульфату барій хлорид, весь час перемішуючи оплавленою скляною паличкою. Осадження ведуть повільно доти, поки додають 2/3 осаджувача; решту осаджувача можна доливати швидко. Процес осадження звичайно забирає 15 – 20 хв.

Стакан з осадом закривають годинниковим склом або папером і залишають стояти на 2 -2,5 год. Або до наступного дня. Потім до прозорого розчину над осадом додають кілька краплин розчину барій хлориду. Утворення каламуті свідчить про неповноту осадження; у цьому випадку розчин з осадом нагрівають, додають туди 1 г барій хлориду, розчиненого в 20 мл води, і знову залишають стояти на 2 – 2,5 год.

Осад після відстоювання відфільтровують крізь щільний фільтр з синьою смужкою. Спочатку зливають на фільтр прозорий розчин, а потім повністю переносять осад на фільтр і промивають 2 – 3 рази малими порціями холодної води. Відбирають 1 – 2 мл промивних вод і перевіряють на присутність іонів хлору або барію, щоб упевнитись у повноті промивання.

Промитий осад висушують у сушильній шафі, переносять у зважений тигель, спалюють фільтр і прожарюють при 750°C протягом 20 – 25 хв. Тигель охолоджують в ексікаторі і зважують на аналітичних терезах.

Щоб уникнути помилки, зв'язаної з термічним розкладом або відновленням барій сульфату, осад після зважування змочують однією – двома краплинами сульфатної кислоти (1:4) і дуже повільно висушують до видалення надлишку сульфатної кислоти. Потім обережно підвищують температуру до 700 – 750° і прожарюють осад при цій температурі 10 – 15 хв. Тигель з осадом охолоджують в ексікаторі і зважують. За знайденою масою барій сульфату розраховують вміст сульфату