

## Лабораторная 3.

2 часа

### Гравиметрический метод анализа: сущность и характеристика.

Одним из самых доступных методов исследования веществ в аналитической химии является *гравиметрия*. Главное, на чём основан гравиметрический метод анализа, это точное измерение массы определяемого соединения, выделенного как вещество с известным составом или же в элементарном виде. Для этого используют испарение, отгонку, сублимацию или осаждение.

#### Суть метода.

Гравиметрия имеет важное значение для количественного анализа. Гравиметрический метод заключается в определении массы некоторого компонента в образце, подвергаемом анализу. Для этого производят точное взвешивание вещества в устойчивой конечной форме, в которую переведён измеряемый компонент. Его должно быть можно легко отделить и взвесить.

Чаще всего используют в качестве растворителя в гравиметрическом методе анализа воду. И для того, чтобы выделить максимальное количество определяемого соединения, полученный осадок должен обладать минимальной растворимостью в ней. Поскольку растворимость соли связана с константой равновесия процесса, то снизить её можно добавлением в раствор стехиометрического избытка осаждающего реагента.

#### Достоинства и недостатки.

Гравиметрический метод анализа, как и все другие методы исследования веществ, имеет свои плюсы и минусы. Отличает его в первую очередь высокая точность определения массы вещества в анализируемой пробе. Кроме того, для проведения исследования не требуется сложное оборудование, и оно может быть проведено практически в каждой лаборатории. Также немаловажным является тот факт, что для анализа не нужно проводить калибровку приборов и готовить серию стандартных растворов.

Основным минусом гравиметрии является длительность проведения анализа. Дополняет его необходимость проверки качества весовой формы. Так, она не должна содержать примесей, и её состав должен быть известен достоверно.

Все эти преимущества и недостатки гравиметрического метода анализа обуславливают тот факт, что применяют его сравнительно редко, в крайней необходимости. Например, его применяют для контроля результатов в сомнительных случаях.

#### Принципы метода.

Гравиметрический анализ базируется на трех фундаментальных законах химии. К ним относятся:

1. Закон сохранения массы: масса реагентов равна массе продуктов реакции.
2. Закон постоянства состава: количественный состав химически чистых

веществ не зависит от способа их получения.

3. Закон эквивалентов: объёмы растворов двух разных веществ, реагирующих друг с другом без остатка, обратно пропорциональны нормальностям этих растворов,

$$\text{или } V_1/V_2 = C_{н2}/C_{н1}, \text{ или } V_1 \cdot C_{н1} = V_2 \cdot C_{н2},$$

где  $C_{н1}$  и  $C_{н2}$  – нормальности первого и второго растворов;

$V_1$  и  $V_2$  – объёмы первого и второго растворов.

*Нормальная концентрация* – количество эквивалентов данного вещества в 1 литре смеси. Нормальную концентрацию выражают в моль-экв/л или г-экв/л (имеется в виду моль эквивалентов).

#### Области применения.

Несмотря на то, что гравиметрический метод количественного анализа применяется не так уж и часто, он является незаменимым в ряде случаев:

- для нахождения атомных масс;
- при определении гигроскопической влаги и кристаллизационной воды;
- для нахождения количественного содержания в образцах сульфат-ионов,  $\text{SiO}_2$ , щелочных и щелочноземельных металлов;
- для установления химического состава синтезированных веществ.

#### Типы весовых определений.

Поскольку в ходе гравиметрического метода анализа происходит неоднократное измерение массы, весовые определения принято делить на три типа. К первому относят те, в ходе которых определяемую часть количественно выделяют из анализируемого образца и взвешивают. Например, определение содержания золы в каменном угле (зольности).

Второй тип требует удаления определяемой составной части и взвешивания остатка. Таким способом измеряется влажность материалов гравиметрическим методом анализа. Сущность метода состоит во взвешивании образца до и после прокаливания (или высушивания).

Третий тип наиболее сложен, поскольку требует количественного связывания измеряемого компонента в химическое вещество, которое можно выделить и взвесить. В этом случае анализируемое соединение существует в двух формах:

- гравиметрической – соединения, в виде которого исследуемую часть взвешивают;
- осаждаемой – соединения, в виде которого исследуемая часть осаждается.

#### Виды гравиметрии.

Характеристику гравиметрическому методу анализа можно давать по различным признакам. Так, по типу лежащей в его основе химической реакции могут идти процессы разложения, замещения, обмена или образования комплексов.

По способу получения осадка и его отделения гравиметрические методы

делят на:

- ◆ *Методы осаждения.* Изучаемый компонент раствора вступает в реакцию с осадителем и образует малорастворимый продукт, который отделяют, промывают, высушивают и взвешивают.

- ◆ *Методы отгонки.* Изучаемый компонент отделяют от анализируемой пробы, переводя его в газообразное состояние, и измеряют массу вещества после отгонки или массу остатка.

- ◆ *Термогравиметрические методы.* Сущность этого метода гравиметрического анализа заключается в измерении массы определяемого вещества при нагревании. Он требует специального прибора – дериватографа, который способен непрерывно записывать изменение массы вещества в процессе нагрева.

- ◆ *Методы выделения.* Изучаемый компонент выделяют из раствора, например, электролизом на электроде, который взвешивают до и после проведения погружения в раствор.

### Взвешивание.

Первой из основных операций гравиметрического метода анализа является взятие навески. Погрешность аналитических весов, которые используются для данной процедуры, должна быть не менее 0,0001 г. Для того чтобы взять точную навеску, нужно воспользоваться одним из двух методов.

1. Взвесить на аналитических весах чистый сухой бюкс (или другую подходящую химическую посуду), а затем, поместив её на технические весы, насыпать в него анализируемое вещество с точностью 0,01 г. После этого наполненный бюкс повторно взвесить на аналитических весах. Разница в весовых значениях пустого и полного бюкса даст массу навески. Чтобы перенести исследуемое вещество в стакан, сначала его осторожно высыпают, а затем смывают из промывалки растворителем частицы, оставшиеся на стенках бюкса.

2. Пустой и наполненный анализируемым веществом бюкс взвешивают на технических весах. Затем наполненный бюкс взвешивают на аналитических весах. После этого пересыпают вещество в химический стакан или колбу и взвешивают пустой бюкс на аналитических весах. Массу навески находят по разности двух взвешиваний на аналитических весах.

*Бюкс* (от нем. *Vüchse* – банка) или *весовой стаканчик* – вид лабораторной посуды, баночка с притёртой пробкой (рис. 1). Используется как ёмкость при исследованиях, связанных с высушиванием и взвешиванием сыпучих материалов.



Рис. 1 – Бюксы различных видов.

### Растворение.

Выбор растворителя является одним из важных этапов гравиметрического метода анализа. Вода в данном случае не является единственно верным решением. Основным условием здесь следует назвать максимально возможное растворение, а для этого необходимо основываться на химическом составе исследуемой пробы. Нередко для этих целей применяют неорганические кислоты или их смеси, а также растворы щелочей. Так, металлы и их сплавы, оксиды, сульфиды и другие соли чаще всего растворяют в концентрированных или разбавленных кислотах.

Сам процесс растворения навески ведут в химическом стакане подходящего объема. Важно не допустить потерь вещества, которые могут происходить при разбрызгивании раствора из-за чрезмерно активной реакции или выделения пузырьков газа. Растворитель следует добавлять постепенно, малыми порциями, вливая его по внутренней стенке стакана. Порой для ускорения процесса растворения содержимое стакана нагревают.

В некоторых случаях вещества невозможно перевести в раствор с использованием жидких реагентов. Тогда прибегают к использованию плавней, с которыми исследуемый образец сплавляют перед растворением.

### Осаждение.

Эта стадия является отражением сущности метода гравиметрического анализа. Кратко метод осаждения можно описать как химическую реакцию, сопровождающуюся образованием нерастворимого вещества. В качестве осадителей применяют как неорганические, так и органические соединения. Для правильного проведения осаждения необходимо:

- свести к минимуму потери, связанные с растворением выпавшего осадка;
- избежать появления примесей в осадке, которые могут возникнуть в результате их адсорбции (от лат. ad- – к и sorbere – поглощать, всасывать),

окклюзии (англ. occlusion от лат. *occlusio* «сокрытие») или же соосаждения;

→ получить достаточно крупные частицы, которые не смогут пройти через поры фильтра.

Осаждение осуществляют в химических стаканах, чаще всего из разбавленных горячих растворов медленным прибавлением осадителя с непрерывным перемешиванием раствора. Осадитель помещают в бюретку, закрепленную на штативе (реже добавляют пипеткой). Анализируемый раствор доводят до нужного объема и нагревают, стараясь не доводить до кипения. Опускают в стакан стеклянную палочку с резиновым наконечником и ставят его под бюретку таким образом, чтобы носик бюретки находился внутри стакана. А затем по каплям прибавляют осадитель при непрерывном помешивании. Далее убеждаются в полноте осаждения, позволив осадку осесть и добавив к просветленному раствору еще несколько капель осадителя. Если в местах падения капель не появляется мути, то осаждение прошло в полном объеме.

#### Механизм осаждения.

Правильное протекание этого процесса существенно влияет на результаты гравиметрического метода анализа. Кратко его суть можно описать несколькими стадиями:

↪ Сначала образуются мельчайшие зародышевые кристаллы, не способные пока еще выпасть в осадок ввиду малого веса. Их число зависит от концентрации раствора и растворимости вещества. Чем меньше растворимость, тем большее число зародышей возникает. Также на их число влияет скорость смешивания растворов. Так, при быстром сливании концентрированных растворов будут образовываться многочисленные зародышевые кристаллы, а осадок выпадет мелкокристаллический. Если же растворы будут разбавленными и скорость их смешивания низкой, то центров кристаллизации будет немного, зато получаемые кристаллы вырастут довольно крупными.

↪ Происходит укрупнение зародышевых кристаллов, которое может идти с образованием либо кристаллических, либо аморфных осадков. Если вещество выделяется на поверхности зародышевых кристаллов, что сопровождается их постепенным ростом, то образуется кристаллический осадок. Если зародышевые кристаллы объединяются между собой в более крупные частицы, то получается аморфный осадок. Аморфные агрегаты могут перерасти в кристаллические.

↪ Осаждение на дно химической посуды укрупнённых кристаллических или аморфных структур.

#### Отделение осадка.

Этот процесс проводят путём фильтрования раствора. Делают это либо после его созревания, либо после осаждения. В качестве оборудования и материалов применяют фильтрующие тигли и беззольные бумажные фильтры.

Используют два типа фильтрующих тиглей: фарфоровые и стеклянные. Дно первых неглазурированное и пористое, причем в зависимости от диаметра пор они различаются по номерам. Дно стеклянных фильтров является пористой стеклянной пластинкой с различным размером пор. Обычно промывание тиглей

и фильтрование через них осадков проводят с отделением жидкости под вакуумом.

Чаще в гравиметрическом методе анализа применяют особые бумажные фильтры. В связи с тем, что бумага имеет высокую гигроскопичность, взвешивание осадка с фильтром является ошибочным. Поэтому фильтр и находящийся на нем осадок помещают в тигель и сжигают. Поскольку после этого золы от фильтров остается крайне мало (около 0,1 г), их и называют беззольными. Однако стоит своевременно внести поправку на их использование с учетом известной массы золы. Такие фильтры могут быть различной плотности и размеров пор. Это маркируется цветом ленты на пачке фильтров.

Самые плотные фильтры с синей лентой применяют для мелкокристаллических осадков. Фильтры средней плотности с белой полосой – для среднекристаллических. Наименее плотные фильтры с чёрной или красной лентой пригодны для отфильтровывания крупнокристаллических и аморфных осадков. Размер фильтра следует выбирать по объёму осадка так, чтобы он занимал не более половины сложенного конусом фильтра.

В ходе фильтрования сначала пропускают через фильтровальную бумагу прозрачный раствор. Крупнокристаллические осадки, которые легко фильтруются, можно промывать прямо на фильтре. Аморфные студенистые осадки перед переносом на фильтр промывают декантацией, путём слива прозрачной промывной жидкости над осадком через фильтр и взмучиванием осадка промывной жидкостью и повторным сливом. На фильтре отделённый осадок также промывают малыми порциями промывной жидкости. Чтобы перенести на фильтр ту часть осадка, которая пристала к стакану или стеклянной палочке, осторожно споласкивают над стаканом, содержащим оставшийся осадок, палочку и стакан из промывалки. Затем маленьким кусочком беззольного фильтра следует протереть палочку, стараясь снять частицы осадка, и добавляют его к осадку на фильтре.

Осадок, находящийся на фильтре, промывают 3 – 4 раза, с интервалом времени, достаточным для полного стекания жидкости. Далее подходящим реагентом проверяют полноту промывания осадка. После полного стекания промывной жидкости осадок с фильтром немного просушивают в сушильном шкафу прямо на воронке при 100 – 150 °С. Фильтр после этого должен оставаться немного влажным. Его края отделяют от воронки шпателем, закрывая им осадок полностью. После этого фильтр с осадком вынимают из воронки и помещают в тигель, который был предварительно взвешен.

*Декантáция, декантíрование* – в химической лабораторной практике и химической технологии механическое отделение твёрдой фазы дисперсной системы (суспензии) от жидкой путём сливания раствора с осадка.

### Высушивание.

После того как тигель, содержащий осадок и фильтр, довели до постоянной массы, его выставляют в фарфоровый треугольник, размещённый на кольце штатива в муфельной печи. Нагревание ведут медленно. В случае быстрого нагрева может случиться выброс частиц осадка с испаряющейся влагой. После полного удаления жидкости нагрев увеличивают для постепенного обугливания

фильтра. Важно подобрать такую температуру, при которой бумага обуглится, но не воспламенится, чтобы не увлечь частицы вещества из тигля. После прокаливания и удаления фильтра тигель помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры. После этого взвешивают и повторяют прокаливание. Делают это столько раз, сколько необходимо для получения постоянной массы.



Рис. 2 – Эксикатор.

### Расчёты.

Не менее важной частью гравиметрического метода анализа являются расчёты. Поскольку процесс этот многостадийный, да и реактивов обычно используется несколько, необходимо математическое обоснование приемлемых масс и объёмов. Для проведения исследования необходимо рассчитать:

- размер навески;
- количество осадителя либо растворителя в зависимости от методики анализа;
- количество промывной жидкости;
- результаты исследования.

Методики и формулы подробно расписаны Шапиро в учебнике по аналитической химии и гравиметрическому методу анализа. Точность каждого из этих пунктов несколько отличается. Первые три рассчитывают приближённо, а результаты анализа вычисляют до десятичных долей граммов.

### Обработка результатов.

В зависимости от выбранной методики и целей исследования гравиметрический метод анализа позволяет определить количество одного или нескольких компонентов в исследуемом образце, а также провести элементный анализ соединения. Нередко полученные данные готовы послужить для установления формулы того или иного соединения. Результаты определений чаще всего выра-

жают в процентном соотношении. Например, при анализе сплавов результат описывают перечнем химических элементов (% Fe, % Mn и т.д.). Исследование горных пород выражают в форме составляющих их оксидов (% SiO<sub>2</sub>, % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.д.).

Тогда, когда определяемая часть образца выделена в той же форме, что и в пробе, то её содержание  $x$  находят по формуле:

$$x = (m_0 \cdot 100) / m_n,$$

где  $m_0$  – масса выделённой части;

$m_n$  – навеска.

*Навеска* – взвешенный образец, взятый для анализа.

#### Вывод формулы.

Если целью гравиметрического метода анализа соединения является вывод формулы, то полученные данные по элементам вносят в соотношение:

$$a/M_a : bM/b : c/M_c,$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – массовые доли химических элементов А, В и С,  $M_a$ ,  $M_b$  и  $M_c$  – их молярные массы.

Получаемую дробную пропорцию приводят к целочисленной.

#### Вычисление результатов гравиметрических определений.

Все расчёты в гравиметрии выполняются согласно закону эквивалентов.

Расчёт результатов определения при анализе по *методу осаждения*.

Содержание определяемого вещества вычисляют в граммах или процентах. Соответственно:

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

$$\omega(\text{о.в.}) = \frac{m(\text{в.ф.}) \cdot F}{m(\text{и.с.})} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m(\text{о.в.})$  – масса определяемого вещества, г;

$m(\text{в.ф.})$  – масса формы, г;

$F$  – аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа;

$m(\text{и.с.})$  – масса исследуемого соединения, г.

Значение  $F$  находят по справочным таблицам. Оно представляет собой отношение

$$F = \frac{a \cdot M(\text{о.в.})}{b \cdot M(\text{в.ф.})}, \quad (3)$$

где  $a$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед определяемым веществом;

$M(\text{о.в.})$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$b$  – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции перед соединением весовой формы;

$M(\text{в.ф.})$  – молярная масса весовой формы, г/моль.

Например, при определении содержания железа в растворе по массе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вычислим следующее значение:

$$F_{2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,70} = 0,6994.$$

Физический смысл  $F$  понять нетрудно, если в формуле (3) принять  $m(\text{в.ф.}) = 1$ , тогда  $m(\text{о.в.}) = F$ . Следовательно, фактор пересчёта показывает какой массе определяемого вещества (или элемента) соответствует 1 г весовой формы. Напомним, что  $F$  и  $m(\text{о.в.})$  в гравиметрии рассчитывают до четырёх значащих цифр после запятой,  $\omega(\text{о.в.})$  – до двух значащих цифр после запятой.