

## Лекція. 6.

Тема. Предмет і задачі кількісного аналізу. Гравіметричний аналіз.

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

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

План.

1. Предмет і задачі кількісного аналізу.
2. Класифікація методів кількісного аналізу.
3. Гравіметричний метод аналізу.
  - 3.1. Метод осадження.
  - 3.2. Методи відгонки.
  - 3.3. Метод виділення.
  - 3.4. Електрогравіметрія.
  - 3.5. Термогравіметричні методи.
  - 3.6. Помилки гравіметричного аналізу.

## Ключові слова і терміни

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

Зміст лекції.

## 1. Предмет і задачі кількісного аналізу.

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

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

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

## 2. Класифікація методів кількісного аналізу.

Методи кількісного аналізу поділяють на три групи:

- хімічні;
- фізичні;
- фізико-хімічні.

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

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

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

Фізичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них відносять методи, основані на вимірюванні величин показника заломлення (рефрактометрія), оптичного обертання (поляриметрія), інтенсивності флуоресценції (флуориметрія) та інші. Фізичним методам притаманні експресність, низька межа визначення, об'єктивність результатів, можливість автоматизації процесу. Але вони не

завжди специфічні, тому що на фізичну величину впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин та домішок. Їх застосування часто потребує використання складної апаратури.

Фізико-хімічні методи кількісного аналізу ґрунтовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваної системи, які з'являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій. Ці методи характеризуються низькою межею виявлення та швидкістю виконання.

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

### 3. Гравіметричний метод аналізу.

Гравіметричні (вагові) методи аналізу ґрунтовані на точному вимірюванні маси компонента, який визначають, відокремленого від інших компонентів системи в елементному вигляді (тобто у сталій формі хімічного елемента) або у вигляді його сполуки точно відомого складу.

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

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

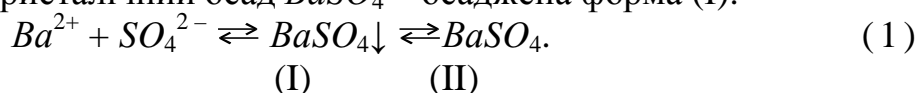
**Класифікація** гравіметричних методів аналізу:

- метод осадження;
- методи відгонки;
- метод виділення;
- електрогравіметрія;
- термогравіметричні методи.

#### Метод осадження

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

Наприклад, під час гравіметричного визначення йонів  $Ba^{2+}$  в розчинах солей як осаджувач використовують сульфатну кислоту. В результаті реакції утворюється білий кристалічний осад  $BaSO_4$  – осаджена форма (I):

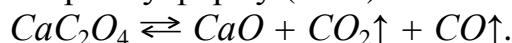


Після проведення ряду аналітичних операцій, що включають прожарювання цього осаду, утворюється так звана гравіметрична форма (II), яка повністю співпадає у даному випадку з осадженою формою.

Під час визначення йонів  $Ca^{2+}$  осаджувачем може бути оксалатна кислота:



Після аналітичної обробки осаду осаджена форма ( $CaC_2O_4$ ) перетворюється у гравіметричну форму ( $CaO$ ):



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

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

Зважування з точністю до  $\pm 0,01$  г проводять на аптечних (ручних) або 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 досліджуваній предмет поміщають на ліву шальку аретованих терезів, а врівноважуючі важки – на праву. Процес зважування закінчують при встановленні стрілки терезів у середньому положенні після вільного загасання коливань коромисла.

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

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

Аналітичні терези встановлюють в окремих відведених лабораторних приміщеннях (вагових кімнатах) на спеціальних монолітних полицях - підставках. Для запобігання впливу коливань повітря, пилу та вологи терези 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 протягом 20 хвилин;
- терези не слід навантажувати понад встановлене граничне навантаження.

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

- розрахунок маси наважки проби, яку аналізують, та об'єму осаджувача;
- зважування та розчинення наважки;
- осадження (одержання осадженої форми компонента, який визначають);
- видалення осаду з маточного розчину;
- промивання осаду;
- висушування або прожарювання осаду до сталої маси (одержання гравіметричної форми);
- зважування гравіметричної форми;
- обчислення результатів аналізу, їх статистична обробка.

***Розрахунки маси наважки та об'єму осаджувача.*** При розрахунках оптимальної маси наважки речовини, яку аналізують, враховують можливу

масову частку компонента в пробі і в гравіметричній формі, масу гравіметричної форми, абсолютну помилку зважування на аналітичних терезах ( $\pm 0,0002$  г), агрегатний стан одержаного осаду – аморфний, дрібнокристалічний або крупнокристалічний. Відносна помилка гравіметричного аналізу не повинна перевищувати  $\pm 0,2\%$ . Їй дорівнює відносна помилка зважування на аналітичних терезах ( $A$ ), яка пов'язана з абсолютною помилкою ( $\Delta m$ ) рівнянням:

$$A = \frac{\Delta m \cdot 100\%}{m},$$

де:  $\Delta m$  – абсолютна помилка зважування, г;

$m$  – наважка речовини, яку аналізують, г;

$A$  – відносна помилка зважування на аналітичних терезах:

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

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

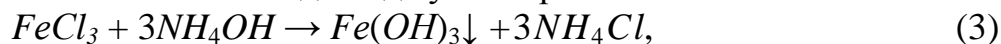
Внаслідок численних експериментальних досліджень було прийнято за оптимальну масу гравіметричної форми: для об'ємних аморфних осадів  $\sim 0,1$  г; для кристалічних осадів – від 0,1 до 0,5 г (для легких осадів – 0,1-0,2 г, для важких – 0,4-0,5 г).

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

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

$$F = \frac{n \cdot M(X)}{M_{\text{гр.ф.}}}$$

**Приклад.** Обчисліть масу вихідної наважки під час гравіметричному визначенні ферум(III) хлориду гексагідрату  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  при осадженні його розчином амоніаку; ( $Fe(OH)_3$  – осаджена форма;  $Fe_2O_3$  – гравіметрична форма). Приблизна масова частка досліджуваної речовини  $\omega \approx 60\%$ .



Ферум(III) гідроксид – аморфний осад, тому масу гравіметричної форми ( $Fe_2O_3$ ) приймаємо рівною 0,1 г. Виходячи з рівнянь (3) і (4), обчислюємо гравіметричний фактор ( $F$ ):

$$F = \frac{2 \cdot M(Fe^{3+})}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,6994.$$

Маса вихідної наважки  $m$  ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) буде дорівнювати:

$$m(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{m_{зр.ф.}(Fe_2O_3) \cdot F \cdot 100}{\omega} = \frac{0,1 \cdot 0,6994 \cdot 100}{60} = 0,1166 \text{ г} \approx 0,12 \text{ г}.$$

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

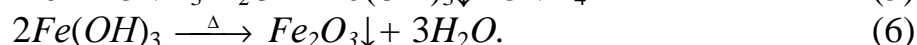
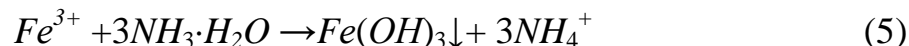
Осаджувач повинен відповідати наступним вимогам:

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

Із неорганічних осаджувачів найбільш поширені розчини  $HCl$ ;  $H_2SO_4$ ;  $H_3PO_4$ ;  $NaOH$ ;  $NH_3 \cdot H_2O$ ;  $AgNO_3$ ;  $BaCl_2$ ;  $(NH_4)_2C_2O_4$  тощо. Серед органічних осаджувачів перевагу надають розчинам діацетилдіоксиму, 1-нітрозо-2-нафтолу, 8-гідроксихіноліну, оксалатній кислоті, що утворюють з йонами металів стійкі внутрішньокмплесні сполуки, які мають цілий ряд переваг:

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

**Приклад.** Обчисліть об'єм розчину осаджувача 10%-го водного розчину амоніаку ( $\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$ ), необхідний для гравіметричного визначення феруму у вигляді  $Fe_2O_3$  (гравіметрична форма). Осаджена форма – аморфний осад  $Fe(OH)_3$ . Маса феруму(III) в досліджуваному розчині  $m(Fe)$  приблизно дорівнює  $\sim 0,07 \text{ г}$ .



гравіметрична форма  $Fe_2O_3$ .

Приблизна кількість речовини  $n(Fe)$  у розчині:

$$n(Fe) = \frac{m(Fe)}{M(Fe)} = \frac{0,07}{55,85} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Обчислюємо стехіометричну кількість осаджувача  $n(NH_3)$ , виходячи з рівняння реакції (5):

$$n(\text{NH}_3) = 3n(\text{Fe}) = 3 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} = 3,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

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

$$m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 3,76 \cdot 10^{-3} \cdot 17,03 = 0,0639 \text{ г} (\sim 0,06 \text{ г}).$$

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

$$m = \frac{0,0639 \cdot 100}{10} = 0,639 \approx 0,64 \text{ г}$$

Стехіометричний об'єм (*V*) осаджувача з густиною  $\rho = 0,958 \text{ г/см}^3$  дорівнює:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,639}{0,958} = 0,67 \text{ см.}$$

Якщо осаджувач – летка речовина і видаляється при висушуванні або прожарюванні осаду, беруть подвійний або потрійний надлишок розчину ( $1,35 - 2,0 \text{ см}^3$ ) відносно стехіометричного.

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

Наважку речовини розчиняють у відповідному розчиннику. Найчастіше це дистильована вода. Оптимальний об'єм розчинника –  $100-150 \text{ см}^3$ .

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

*Вимоги до осадженої форми:*

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

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

*Умови одержання кристалічних осадів:*



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

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

*Умови одержання аморфних осадів:*

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

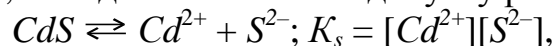
**Фільтрування та промивання осадів** проводять, використовуючи скляні фільтри або паперові, що не містять золи.

Паперові фільтри мають різну щільність та розміри пор, що позначається різним кольором написів на упаковках фільтрів або різним кольором смужки на пачці з фільтрами. Найщільніші фільтри мають блакитну стрічку, найрідші – чорну та червону. Найщільніші фільтри та фільтри середньої щільності використовують для фільтрування кристалічних осадів, інші – для аморфних. Діаметр паперових фільтрів, що не містять золи, – від 6 до 11 см. Під час спалювання та прожарювання ці фільтри утворюють залишок – золу, маса якої менша за абсолютну помилку зважування на аналітичних терезах і тому не враховується під час вимірювання маси гравіметричної форми.

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

**Приклад.** Під час осаджування йонів  $Cd^{2+}$  у вигляді  $CdS$  осаджену форму видаляли з розчину ( $V_1 = 300 \text{ см}^3$ ) та промивали  $300 \text{ см}^3$  води ( $V_2$ ). Обчислити масу йонів  $Cd^{2+}$  та масу осаду  $CdS$ , втрачених при промиванні, враховуючи, що «маточний розчин» і промивна рідина після її контакту з осадом – це насичений водний розчин  $CdS$  ( $K_s(CdS) = 1,6 \cdot 10^{-28}$ ).

Обчислюємо молярну концентрацію йонів кадмію  $c(Cd^{2+})$  та концентрацію  $c(CdS)$ , виходячи з величини добутку розчинності  $K_s$ :



$$c(CdS) = c(Cd^{2+}) = \sqrt{K_s(CdS)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-28}} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ моль/дм}^3.$$

Обчислюємо загальний об'єм ( $V$ ) маточного розчину ( $V_1$ ) та промивної рідини ( $V_2$ ):

$$V = V_1 + V_2 = 300 + 300 = 600 \text{ см}^3 = 0,6 \text{ дм}^3.$$

Обчислюємо масу  $m(Cd^{2+})$  та  $m(CdS)$  в загальному об'ємі розчину ( $V$ ):

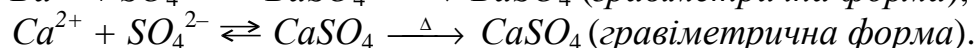
$$m(Cd^{2+}) = c(Cd^{2+}) \cdot M(Cd^{2+}) \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 112,4 \cdot 0,6 = 8,5 \cdot 10^{-13} \text{ г},$$

$$m(CdS) = c(CdS) \cdot M(CdS) \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 144,5 \cdot 0,6 = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ г},$$

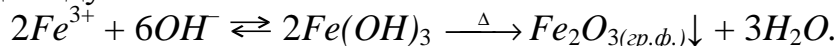
Таким чином, втрати досліджуваного компонента за рахунок розчинності гравіметричної форми незначні і набагато менші за помилку зважування на аналітичних терезах, тому їх можна не брати до уваги.

**Одержання гравіметричної форми.** Після фільтрування і промивання на фільтрі осаджену форму разом з фільтром висушують у сушильній шафі за температури  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сухий фільтр з осадом переносять у тигель, попередньо доведений до сталої маси, та озолують у полум'я газопального пальника, слідкуючи за тим, щоб фільтр не спалахнув. Після закінчення озолення тигель з осадом прожарюють у муфельній печі та доводять до сталої маси за температури, яку обирають, враховуючи природу осаду.

**Наприклад,** температура прожарювання барій сульфату  $BaSO_4 \sim 700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ , кальцій сульфату  $CaSO_4 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (гравіметрична та осаджена форми співпадають):



Під час прожарювання осадженої форми  $Fe(OH)_3$  за температури  $\sim 800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$  склад осаду змінюється:



**Вимоги до гравіметричної форми:**

- склад гравіметричної форми повинен точно співпадати з хімічною формулою ( $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  тощо);
- гравіметрична форма повинна бути стійкою у повітрі – не розкладатися, не піддаватися окисно-відновним реакціям у повітрі;
- гравіметричний фактор має бути якомога меншим, що мінімізує відносну помилку гравіметричного визначення.

Зважування гравіметричної форми та доведення її до сталої маси ( $\Delta m \leq \pm 0,0005 \text{ г}$ ) проводять згідно з загальновідомими методиками, враховуючи специфіку визначення. Для цього після першого прожарювання

або висушування протягом часу, що зазначений методикою визначення, тигель або бюкс з осадом переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують на аналітичних терезах. Ці операції повторюють до отримання «сталого маси» гравіметричної форми.

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

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m},$$

де  $\omega$  – масова частка речовини, яку визначають, %;

$m$  – маса наважки, г;

$F$  – гравіметричний фактор.

**Приклад.** У процесі гравіметричного визначення хлорид-йонів у натрій хлориді отримали масу гравіметричної форми ( $AgCl$ )  $m_{\text{гр.ф.}} = 0,2547$  г. Обчисліть масову частку хлорид-йонів  $\omega(Cl)$ , якщо гравіметричний фактор  $F = 0,2774$ ; маса наважки досліджуваного зразка  $m(NaCl) = 0,4550$  г.

$$\omega, \% = \frac{m(AgCl) \cdot F \cdot 100}{m(NaCl)} = \frac{0,2547 \cdot 0,2774 \cdot 100}{0,4550} = 15,53\%$$

### Методи відгонки

Досліджуваний компонент видаляють з проби у вигляді газоподібної сполуки та зважують масу цієї речовини (пряма відгонка), або визначають масу залишку (непряма відгонка).

Так, під час визначення вмісту  $CO_2$  в кальцій карбонаті  $CaCO_3$  методом прямої відгонки наважку  $CaCO_3$  розчиняють у кислоті:



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

Прямую відгонку можна застосовувати для визначення вмісту води в лікарських препаратах. Для цього в скляну колбу ємністю 250-500 см<sup>3</sup>, сполучену зі зворотним холодильником та градуйованим приймальником для збору рідкого конденсату, вносять наважку проби масою 10-20 г, додають 100 см<sup>3</sup> сухого толуолу або ксилолу та доводять до кипіння. Вода поступово випаровується і конденсується за допомогою зворотного холодильника, збігаючи краплями у приймальник. Після закінчення відгонки і охолодження приймальника до кімнатної температури, вимірюють об'єм зібраної води та, враховуючи її густину, обчислюють масову частку вологи у препараті.

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

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

Зазвичай для проведення аналізу наважку зразка (0,5-1,0 г) зважують на аналітичних терезах, поміщують у попередньо доведений до сталого маси бюкс або тигель, вносять у сушильну шафу (термостат) і витримують

протягом 1-2 год. за температури 100-110°C (згідно з методикою визначення). При цьому відбувається видалення слабо зв'язаної води або летких речовин. Після цього бюкс (тигель) швидко переносять в ексикатор, охолоджують (35-40 хв.) і зважують на аналітичних терезах. Зазначену операцію повторюють, поміщуючи зразок знову у термостат на менш тривалий термін (15-30 хвилин) до одержання сталої маси бюкса (тигеля) з досліджуваною речовиною.

Розрахунки відігнаної вологи проводять за формулою:

$$\omega(H_2O), \% = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

де  $m_1$  – маса бюкса (тигеля) з наважкою речовини до висушування, г;

$m_2$  – маса бюкса (тигеля) з наважкою речовини після висушування, г;

$m$  – маса наважки досліджуваної речовини, г.

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

### **Метод виділення**

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

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

### **Електрогравіметрія**

Досліджуваний препарат видаляють (найчастіше з розчинів) у процесі електролізу на одному з електродів (електрогравіметричний метод). Після закінчення реакції електрод промивають, висушують і зважують. За збільшенням маси електрода визначають масу речовини, яка утворилася на електроді. Так аналізують сплав золота та міді: сплав переводять у розчин дією кислоти. Після відокремлення золота у розчині визначають йони купрум(II), що відновлюються на електроді у вигляді  $Cu^0$  електрогравіметричним методом.

### **Термогравіметричні методи**

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

температури, еталоном порівняння та самописцем, який безперервно фіксує зміни маси досліджуваної речовини.

В узагальненому експерименті наважку речовини поміщують у платиновий тигель, який знаходиться на термотерезах безперервного зважування у дериватографі, і піддають нагріванню із заданою швидкістю підвищення температури. Зміна маси досліджуваного зразка автоматично фіксується самописцем у вигляді *термогравіграми (дериватограми)* – кривої зміни маси, яка побудована у координатах: час (або температура) – втрата маси (рис. 6.1).

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

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

Термічні перетворення також супроводжуються зміною маси речовини (за винятком процесів плавлення та ізомеризації) і фіксуються на термогравіграмах у вигляді більш-менш чітких сходинок (рис. 6.1).

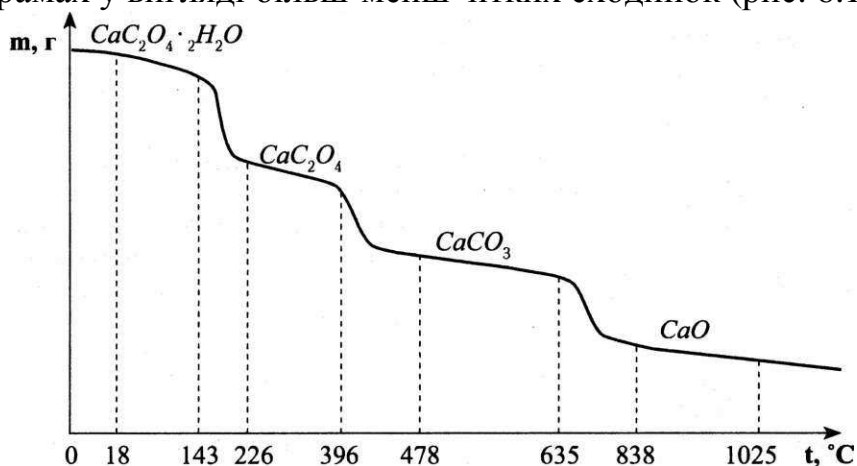


Рис. 6.1. Термогравіграма кальцій оксалату

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

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

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

Таблиця 6.1

## Методичні помилки у гравіметричному аналізі

Гравметрична операція	Абсолютна помилка	
	Позитивна (завищений результат)	Негативна (занижений результат)
Вибір осаджувача: а) природа осаджувача: б) кількість осаджувача	Нелеткий, неспецифічний осаджувач Невеликий надлишок осаджувача, співосадження зайвих йонів	Висока розчинність осадженої форми, гелеутворення. Нестача осаджувача. Дуже великий надлишок осаджувача, підвищення розчинності осаду внаслідок комплексо- утворення або сольового ефекту
Осадження	Співосадження зайвих йонів	Нестача часу на «визрівання» осаду (кристалічні осади). Гелеутворення (аморфні)
Фільтрування	–	Неправильний вибір фільтра – проходження часток осаду крізь фільтр
Промивання	Промивання осаду нелеткою промивною рідиною	Надлишок промивної рідини: пептизація аморфного осаду; гідроліз кристалічного осаду. Втрати за рахунок розчинності осаду
Одержання гравіметричної форми	Температура прожарювання: одержання сполук іншого складу, гігроскопічність, поглинання CO <sub>2</sub> з повітря	Перевищення температури висушування для осадів органічного походження. Перевищення температури прожарювання (отримання сполук іншого хімічного складу)

### **Помилки гравіметричного аналізу**

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

Систематичні методичні помилки в гравіметричному аналізі можуть бути враховані та зменшені під час виконання відповідних операцій (табл. 6.1).

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

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

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

#### **Література.**

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.
3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.
4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

Запитання.

1. Що таке кількісний аналіз?
2. Які основні методи кількісного аналізу?
3. Яке значення має кількісний аналіз для контролю якості лікарських речовин в умовах фармацевтичних підприємств, контрольно-аналітичних лабораторій і аптек?
4. Що вивчає ваговий (гравіметричний) аналіз?
5. Чим відрізняються методи вагового аналізу від об'ємних методів?
6. В якому посуді слід зважувати на аналітичних вагах концентровані кислоти, пахучі, леткі й гігроскопічні речовини?
7. Як проводиться пряме зважування і зважування за різницею?
8. Як довести вагу зважуваного тіла до постійної?
9. Що таке середня проба і як її відбирають?
10. Як підготувати до аналізу тверду речовину і відібрати її середню пробу?
11. Що таке декантациа і для чого вона проводиться?
12. Що таке беззольні фільтри?
13. Як треба висушувати фільтр з осадом, обвуглювати фільтр і прожарювати тигель з осадом?
14. Які осади – кристалічні чи аморфні – більше адсорбують на своїй поверхні домішки з розчинів і чим це пояснюється?
15. Що таке гравіметрична і осаджувана форма?
16. Які вимоги ставляться до гравіметричної та осаджуваної форми? Чим відрізняються ці вимоги? Наведіть приклади.
17. Що таке гравіметричний фактор (фактор перерахунку, або аналітичний множник) і для чого він застосовується у ваговому аналізі?
18. Як обчислити гравіметричний фактор?
19. Як користуватись гравіметричним фактором для розрахунку вмісту досліджуваної речовини в пробі? Навести приклади.
20. Чому у ваговому аналізі при визначенні феруму у вигляді  $Fe_2O_3$  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. Сформулюйте правило добутку розчинності. Як керуватися значенням величини добутку розчинності для передбачення розчинення осадів?
25. Як впливають на розчинність осадів однойменні йони, що знаходяться в розчині над осадом?
26. Як впливають на розчинність осаду йони сильного електроліту, що не має спільних іонів з осадом?
27. Як впливають температура, рН розчинів і комплексоутворення на повноту осадження? Наведіть приклади.
28. Які треба створити умови (об'єм розчину, надлишок осаджувача, об'єм осаджувача, швидкість додавання осаджувача), щоб отримати кристалічні осади? При яких умовах осадження утворюються аморфні осади?
29. Що таке співосадження? Види співосадження. В чому суть кожного виду співосадження? В яких випадках треба проводити переосадження?
30. Чому у ваговому аналізі осади промивають розведеними розчинами кислот або солей амонію, а не чистою водою?