

**Государственное бюджетное образовательное учреждение
среднего профессионального образования
«Северо-Осетинский медицинский колледж Министерства здравоохранения
РСО-Алания»**

Составитель – Зангиева М.С.

**Курс – Физико-химические методы анализа и техника лабораторных работ,
1-фельдшера/лаборанты**

**Методическая разработка к практическому
занятию №2**

Тема занятия: " Гравиметрический метод анализа".

Вид занятия: комбинированное.

Цели занятия:

Общие цели:

- Изучить гравиметрический метод анализа;
- сформировать и закрепить знания и умения по теме "Техника и расчеты в гравиметрическом методе

Развивающие цели:

развивать

- логическое мышление;
- способности к системному действию в профессиональной ситуации.

Воспитательные цели:

воспитывать

- творческое мышление,
- стремление к самосовершенствованию, приобретению новых знаний;
- самостоятельность в решении проблем в области профессиональной деятельности;
- позитивное взаимодействие и сотрудничество с коллегами.

УЧЕБНЫЕ ЦЕЛИ

Уметь

- проводить расчеты при проведении подготовке к гравиметрического метода анализа.
- владеть профессиональной лексикой по данной теме.

Знать

- значение понятий «гравиметрический фактор», «гравиметрическая форма»ю

Все методы количественного анализа в зависимости от характера экспериментальной техники, применяемой для конечного определения составных частей анализируемого вещества или смеси веществ, делят на три группы: химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа.

К химическим методам анализа относятся:

1. Весовой анализ — измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.
2. Объемный анализ — измерение объема жидких, твердых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов.

Теоретические основы гравиметрического (весового) анализа.

Количественное определение вещества, основанное на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в виде соединения определенного состава, называется гравиметрическим (весовым) методом анализа. В основе метода лежат законы сохранения массы и постоянства состава вещества.

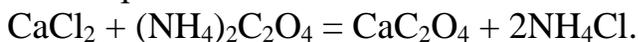
Неоспоримыми достоинствами гравиметрического анализа являются; высокая точность (десятые доли процента) и надежность, что позволяет использовать его в качестве арбитражного метода при получении сомнительных результатов другими методами анализа, особенно при определении состава вещества. Существенным недостатком является длительность анализа.

Гравиметрический метод анализа основан на точном измерении массы вещества, выделенного в виде соединения известного состава или в элементарном виде. Метод базируется на законе сохранения массы вещества в химических реакциях. Для определения веществ методом гравиметрии используют осаждение или отгонку. При отгонке определяемое вещество отгоняют в виде летучего соединения.

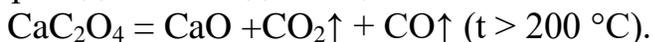
При анализе вещества по методу осаждения определяемый компонент выделяют в осадок, который затем отфильтровывают, промывают, высушивают, иногда прокаливают до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах.

Количество осадка обычно эквивалентно количеству вещества, вступившего в реакцию, поэтому по количеству осадка можно рассчитать количество исходного вещества.

Например, ионы Ca^{2+} в солях можно определить методом осаждения, используя в качестве реактива оксалат аммония:



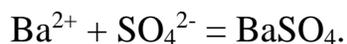
Осадок CaC_2O_4 промывают, высушивают и прокаливают. При этом оксалат кальция переходит в оксид кальция:



Образовавшийся оксид кальция взвешивают и по его количеству рассчитывают содержание кальция в анализируемом веществе.

В связи с тем, что многие осадки при последующем прокаливании изменяют свой состав, различают осаждаемую и весовую форму осадка. В примере с определением кальция сначала была получена осаждаемая форма осадка CaC_2O_4 . А при прокаливании осаждаемая форма перешла в весовую - CaO .

В ряде случаев, например, при осаждении Ba^{2+} серной кислотой, состав осаждаемой и весовой форм совпадает.



Методы проведения гравиметрического анализа.

Различают две группы методов проведения гравиметрического анализа - методы отгонки и методы осаждения.

Методы отгонки. Эти методы применяются в нескольких вариантах: а) определяемое вещество отгоняют из точной навески исследуемого образца и по уменьшению ее массы судят о содержании летучего компонента, например, таким способом определяют количество гигроскопической влаги в веществе и кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску образца при определенной температуре до постоянной массы; б) определяемое вещество переводят химическим путем в летучее состояние и отгоняют, например, при анализе силикатов, содержащуюся в них двуокись кремния (SiO_2) действием плавиковой кислоты переводят в летучий продукт - тетрафторид кремния (SiF_4), который отгоняют из образца и по убыли массы навески рассчитывают содержание кремния; в) определяемое вещество отгоняют и поглощают каким либо поглотителем, по увеличению массы которого рассчитывают содержание компонента, например, при определении двуокиси углерода в карбонатных породах выделяют углекислый газ (действием кислоты или прокаливанием), который поглощают известью или аскаритом.

Методы осаждения. Эти методы основываются на простой общей схеме определения. Навеску исследуемого образца, содержащего определяемое вещество, переводят в раствор и добавляют избыток реагента-осадителя. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают, затем высушивают (прокалывают) и взвешивают. Зная массу и состав осадка можно вычислить количество определяемого компонента.

Форма осаждения.

Форма осаждения - соединение, в виде которого производят осаждение определяемого компонента. Форма осаждения должна удовлетворять ряду требований. Анализируемое вещество должно осаждаться практически полностью .. Осадок должен быть легко фильтрующимся (крупнокристаллическим) и химически чистым.

Весовая (гравиметрическая) форма.

Весовая (гравиметрическая) форма - это соединение, в виде которого взвешивается определяемый элемент.

Весовая (гравиметрическая) форма и форма осаждения могут представлять собой одно и то же соединение, а могут и отличаться по своему химическому составу:

Форма осаждения:	AgCl	BaSO ₄	Al(OH) ₃ · x H ₂ O	MgNH ₄ PO ₄
Весовая форма:	AgCl	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇

Весовую форму получают из формы осаждения либо высушиванием, либо прокаливанием осадка до постоянной массы. При прокаливании нередко происходит изменение химического состава осадка.

К весовой форме предъявляются следующие требования:

1. Состав весовой формы должен точно соответствовать химической формуле.
2. Весовая форма должна обладать химической устойчивостью к компонентам воздуха (пары воды, CO₂ и т.д) и продуктам сгорания фильтра, а также быть термически устойчивой в широком интервале температур.
3. Желательно малое содержание определяемого элемента в весовой форме, чтобы ошибки в определении ее массы в меньшей мере сказывались на результатах анализа.

Вычисления в гравиметрическом анализе.

Гравиметрическое определение состоит из ряда этапов: отбор пробы, растворение пробы, получение осаждаемой формы, фильтрование осадка и т.д

На некоторых этапах определения необходимы предварительные расчеты. Так следует рассчитать величину навески или объем пробы, а так же количество осадителя, которые необходимо взять для анализа, объем промывной жидкости, потери при промывании осадка. Кроме того необходимо вычислить результат с определенной точностью.

Основные виды расчетов приведены в настоящем разделе.

Расчет начальной навески или объема пробы. Масса навески или объем жидкой пробы для анализа зависят от массовой доли определяемого компонента, массы осаждаемой и гравиметрической форм, чувствительности весов.

При выполнении одного определения рассчитать величину навески можно по формуле:

$$W = mF100 / m_0$$

где – w – искомая навеска, г.;

m – масса гравиметрической формы, г.;

m₀ – массовая доля определяемого компонента, %;

F – гравиметрический фактор.

Обработка результатов гравиметрического анализа. Конечным этапом гравиметрического анализа является расчет результатов определения. При этом

следует обратить внимание, что достоверность вычисленного результата должна соответствовать наименьшей достоверности измеренных величин.

Содержание массовой доли (ω) определяемого компонента в анализируемом образце рассчитывается по формуле:

$$\omega, \% = \frac{m(\text{грав.формы}) \cdot F \cdot 100}{m(\text{навески})}$$

где – F- гравиметрический фактор, который отражает содержание определяемого компонента в гравиметрической форме и выражается формулой:

$$F = \frac{a \cdot M_r(\text{определяемого компонента})}{b \cdot M_r(\text{гравиметрической формы})}$$

где – a, b – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно.

Пример 1. Рассчитать гравиметрический фактор при определении магния в виде фосфата магния-аммония.

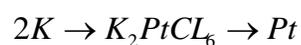


$$F = \frac{2 \cdot M_r(Mg)}{M_r(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 24,30}{222,55} = 0,2184$$

Пример 12. Вычислите гравиметрический фактор при определении калия по схеме:



Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями схемы:



$$F = \frac{2 \cdot M_r(K)}{M_r(Pt)} = \frac{2 \cdot 39,098}{195,09} = 0,4008$$

Пример 13. Каково содержание оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция?

Пример 14. Из 25,00 мл раствора сульфата меди получен осадок $CuSCN$ массой 0,2144 г. Вычислите массовую концентрацию ионов в растворе.

Пересчет результатов анализа на сухое вещество. Во влажном или воздушно-сухом состоянии в веществе присутствует внешняя (гигроскопическая) влага. Удаляя эту влагу высушиванием при 10-110 °С получают сухое (абсолютно сухое) вещество.

Различают также кристаллизационную (кристаллогидратную, гидратную) воду, которая входит в состав химических соединений и удаляется при более высоких температурах, например $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO \cdot 7H_2O$

Для вычисления массы компонента в сухом веществе его массу относят к массе сухой пробы.

Пример 15. Для анализа взяли 0,1534 г технического сульфата натрия и после обработки его хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитайте массовую долю сульфата натрия во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25 %.

Техника общих операций в гравиметрическом (весовом) анализе.

Гравиметрическому методу, как и любому другому методу, присуща своя техника выполнения операций. Многолетней практикой созданы наиболее рациональные и теоретически обоснованные приемы проведения каждой операции. Только при правильном и тщательном выполнении каждой операции можно получить надежные результаты.

Поэтому в этом разделе мы остановимся на технике выполнения операций гравиметрического анализа: взятие навески, растворение, осаждение, фильтрование и промывание осадка, высушивание и прокаливание осадка.

Взятия навески. Сначала точно взвешивают часовое стекло или бюкс, после чего помещают на него нужное кол-во анализируемого вещества и снова точно взвешивают с веществом. Разность взвешиваний дает величину взятой навески. После взвешивания вещество осторожно пересыпают в стакан, где будут проводить растворение. Для этого часовое стекло или бюкс наклоняют над стаканом, чтобы навеска сползла вниз в стакан, не пыля, что могло бы привести к потере вещества. Затем смывают в стакан оставшиеся на стекле крупинки вещества струей дистиллированной воды.

Осаждение. Осаждение проводят в стаканах. Как правило, осаждают вещества нужно из горячих разбавленных растворов. Поэтому, перед осаждением, исследуемые растворы разбавляют, нагревают (нагревать до кипения не следует, так как может произойти потеря вещества вследствие разбрызгивания). Осаждающий реагент добавляют в раствор, медленно при непрерывном перемешивании. Обычно реагент добавляют из бюретки или пипетки, при чем стремятся к тому, чтобы раствор реагента стекал по внутренней стенке стакана, а не падал каплями в середину стакана, так как это может привести к разбрызгиванию раствора. Раствор перемешивают стеклянной палочкой, следя за тем, чтобы палочка не касалась дна и стенок стакана. После добавления рассчитанного количества осадителя нужно проверить полноту осаждения. Для этого дают осадку собраться на дне стакана, и когда жидкость над осадком посветлеет, добавляют несколько капель раствора осадителя. Если в месте падения капель раствора осадителя не появляется муть, то полнота осаждения достигнута. Если осадок кристаллический, то его оставляют на несколько часов, если аморфный - его сейчас же отфильтровывают.

Фильтрование. В гравиметрическом анализе при фильтровании употребляют, так называемые беззольные фильтры, т.е, фильтры очищенные от большей части минеральных веществ промыванием с соляной кислотой. При сгорании они оставляют незначительное количество золы.

Беззольные фильтры делают различной плотности: красная лента – быстрофильтрующие, диаметр пор – 10 мкр; белая лента – среднефильтрующие, диаметр пор - 3,5 мкр; синяя лента – медленнофильтрующие, диаметр пор – 1-1,25 мкр.

Для отфильтрования студенистых, аморфных осадков употребляют наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры. Для отфильтрования большинства осадков

можно брать фильтры средней плотности. Для отфильтровывания мелкозернистых осадков употребляют плотные фильтры.

Приступая к фильтрованию нужно выбрать фильтр. Причем следует руководствоваться не объемом фильтруемой жидкости, а количеством осадка. Он не должен занимать больше половины фильтра, так его будет невозможно промыть. Фильтр не должен быть очень большим, так как его придется долго отмывать от веществ адсорбированных из раствора. Воронку подбирают с таким расчетом, чтобы фильтр не доходил до краев воронки на 5-15 мм. (рис.2.3.1)

Техника работы с бумажными фильтрами состоит в следующем. (рис. 2.3.2) Фильтр складывают пополам, полученный полукруг перегибают еще пополам, но так чтобы боковые сгибы не совпадали друг с другом на 3-5 мм, Затем отделяют один слой бумаги и полученный таким образом конус вставляют в воронку, разглаживая сгибы фильтра. Смачивают бумажный конус водой из промывалки и подгоняют фильтр таким образом, чтобы верхняя часть конуса плотно прилегала к стенкам воронки («висячий фильтр»). Затем заполняют фильтр дистиллированной водой и проверяют, заполнена ли трубка воронки водой. Если нет, то закрывают конец трубки пальцем левой руки, фильтр наполняют до краев водой и правой рукой осторожно приподнимают его по стенке воронки так, чтобы удалился воздух из трубки, после чего снова плотно прижимают фильтр к стеклу.

Для фильтрования под воронку с фильтром ставят чистый стакан или колбу; при этом трубка воронки должна касаться стенки стакана или колбы.

Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев. Уровень ее должен быть на 5 мм ниже края фильтра.

Промывание осадка. Цель промывания, удалить адсорбированные на поверхности осадка примеси, а также маточный раствор, пропитывающего осадок.

Существует два приема промывания осадка: промывание на фильтре и промывание декантацией. Первый способ рекомендуется для очистки объемных аморфных осадков, второй - для кристаллических. Очистка от примесей более эффективна в том и другом случае, если разделить промывную жидкость на несколько небольших порций, которые добавляют последовательно после практически полного

Высушивание и прокаливание осадка. Для нахождения массы осадок сначала доводят до определенной неизменяющейся во времени химической формы. Достигается это высушиванием и прокаливанием осадка до тех пор, пока его масса не примет постоянное значение. Масса считается постоянной, если результаты двух последующих взвешиваний различаются не более чем на 0,0002 г. Выбор операции для получения осадка с постоянной массой зависит от свойств осадка и от способа его фильтрования: использование бумажных фильтров предполагает последующее прокаливание; профильтрованные через стеклянный фильтр осадки высушивают в сушильном шкафу вместе с фильтром.

Высушивание проводят при тем-ре не выше 150-200 °С. Не следует помещать мокрый стеклянный фильтр в сушильный шкаф: это может привести к растрескиванию фильтра. Первое высушивание ведут в течение 1-2 часов, последующие – 20-30 мин.

Прокаливанию подвергают, те вещества, которые не изменяют своего состава при температуре прокаливания, при соприкосновении с бумагой и продуктами ее сгорания. Эти вещества не должны улетучиваться при нагревании до высоких температур и реагировать с материалом посуды.

Прокаливанию предшествует операция **озоление**. Для этого подсушенный на воздухе или в сушильном шкафу бумажный фильтр с осадком помещают в тигль из указанного в методике материала, предварительно прокаленный до постоянной массы при той же тем-ре, при которой будет прокаливаться осадок. Тигль с фильтром осторожно нагревают в муфельной печи (при открытой дверце). При этом бумага должна обугливаться и медленно тлеть, но не гореть. Когда бумага почернеет, начнет рассыпаться и окажется на дне тигля, тигль продвигают в глубь муфельной печи, закрывают дверцу и постепенно повышают температуру до требуемой. При этой температуре прокаливают тигль с осадком около 1 часа, после чего не менее 25-30 мин. охлаждают его в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до тех пор, пока масса тигля с осадком примет постоянное значение.

Массу осадка находят как разность между результатом последнего взвешивания тигля (или фильтра) с осадком и последнего взвешивания пустого тигля.

Задачи на закрепление материала

1. Рассчитайте массу хлора в растворе, если масса гравиметрической формы - серебра хлорида - составила 0,1275 г.
(0,0315 г)
2. При определении содержания калия дихромата в растворе масса гравиметрической формы бария хромата составила 0,3104 г. Рассчитайте массу калия дихромата, содержащуюся в растворе.

(0,1802 г)

3. Рассчитайте массовую долю (в процентах) натрия фторида в образце, если масса гравиметрической формы - кальция фторида - составляет 0,4586 г, а масса навески образца - 0,5000 г.

(98,64%)

4.4. При определении содержания иона калия в биологической жидкости получен осадок в виде калия дипикриламидата, масса которого после высушивания составила 0,2244 г. Определите содержание калия в биологической жидкости (в мг/л), если объем ее, взятый для осаждения, составлял 200,0 мл.

(91,90 мг/л)

5. Масса образца бария хлорида составляла 1,4575 г. После высушивания образца при температуре 120 °С масса образца составила 1,2428 г. Рассчитайте массовую долю (в процентах) кристаллизационной воды в препарате.

(14,73%)

6. Образец фармацевтического препарата, содержащего летучие компоненты, был высушен при температуре 125 °С. При этом были получены следующие данные:

- масса бюкса с препаратом - 9,5895 г;
- масса бюкса - 8,1320 г;
- масса бюкса с препаратом после высушивания:
 - 1-е взвешивание - 9,4758 г;
 - 2-е взвешивание - 9,4747 г;
 - 3-е взвешивание - 9,4749 г.

Определите массовую долю (в процентах) летучих компонентов в фармацевтическом препарате.

(7,863%)

7. Рассчитайте, чему равна массовая доля (в процентах) алюминия бромида в образце, если из навески образца массой 0,1000 г получено 0,1995 г гравиметрической формы - серебра бромида.

(94,45%)

8. При определении содержания магния в фармацевтическом препарате масса гравиметрической формы - магния пирофосфата - составила 0,2916 г. Рассчитайте массовую долю магния в препарате (в процентах), если для анализа была взята факторная навеска препарата (0,2184 г).

(29,16%)

Контрольные вопросы.

1. В чем заключается сущность гравиметрического метода. Назовите его достоинства и недостатки.
2. Перечислите основные операции гравиметрического анализа в порядке их выполнения.
3. Какие факторы влияют на величину навески анализируемого вещества?
4. Приведите формулу для расчета величины навески.

5. Назовите примерный интервал допустимой величины навески в зависимости от структуры осадка.
6. Назовите основные способы гравиметрических определений.
7. В чем заключается сущность методов отгонки (прямого косвенного) и метода осаждения.
8. В каком случае осаждение считается практически полным?
9. Как рассчитывают необходимое количество осадителя?
10. Зачем применяют избыток осадителя? Как влияют свойства осадителя на величину избытка осадителя?
11. Что такое осаждаемая форма, какие требования к ней применяются?
12. Что такое относительное пересыщение раствора?
13. Как условия осаждения влияют на структуру осадка?
14. Сформулируйте условия выделения кристаллических осадков.
15. Сформулируйте условия выделения аморфных осадков.
16. Какова цель промывания осадка? Какие приемы промывания существуют?
17. Как рассчитать потери при промывании осадка?
18. Чем руководствуются при выборе фильтра?
19. Чем руководствуются при выборе промывной жидкости для промывания осадков, кристаллических и аморфных?
20. Назовите основные виды соосаждения и способы уменьшения его влияния на результаты анализа.
21. Что такое весовая (гравиметрическая) форма, какие требования к ней предъявляются?
22. Что такое гравиметрический фактор, как он рассчитывается?