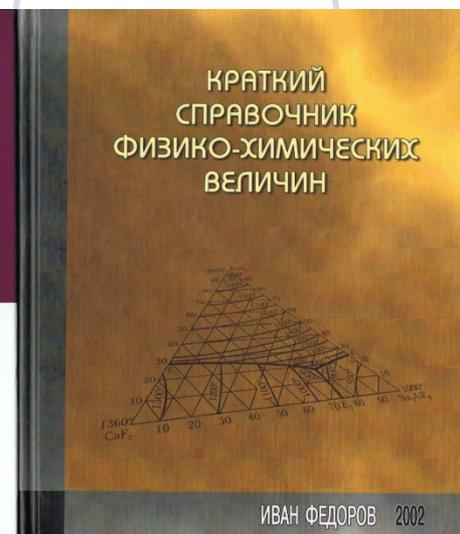
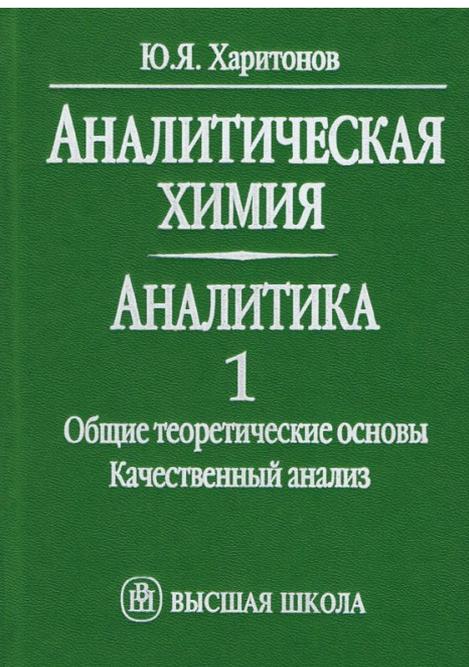


# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ

*Лекция 2*

# ЛИТЕРАТУРА

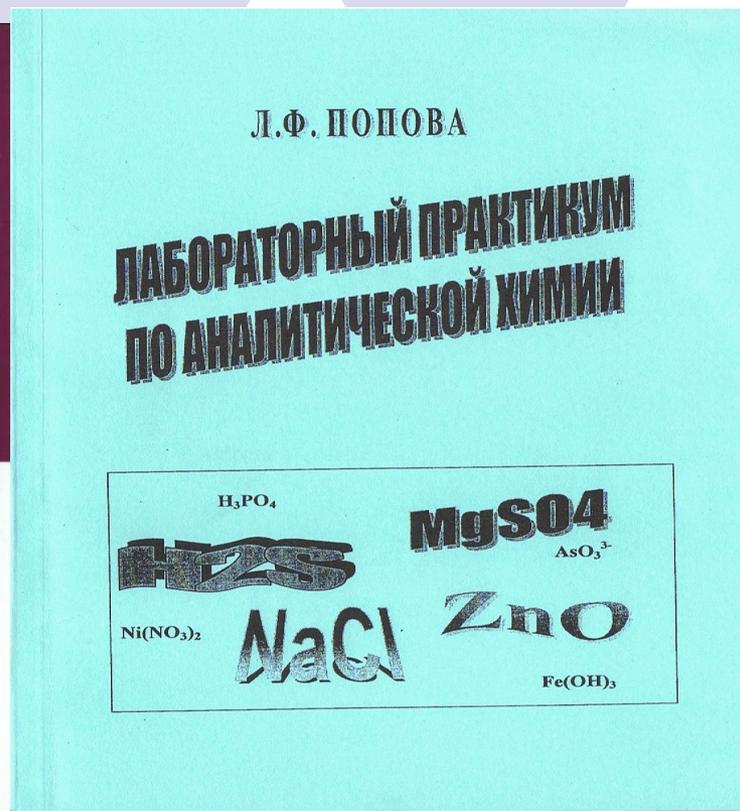
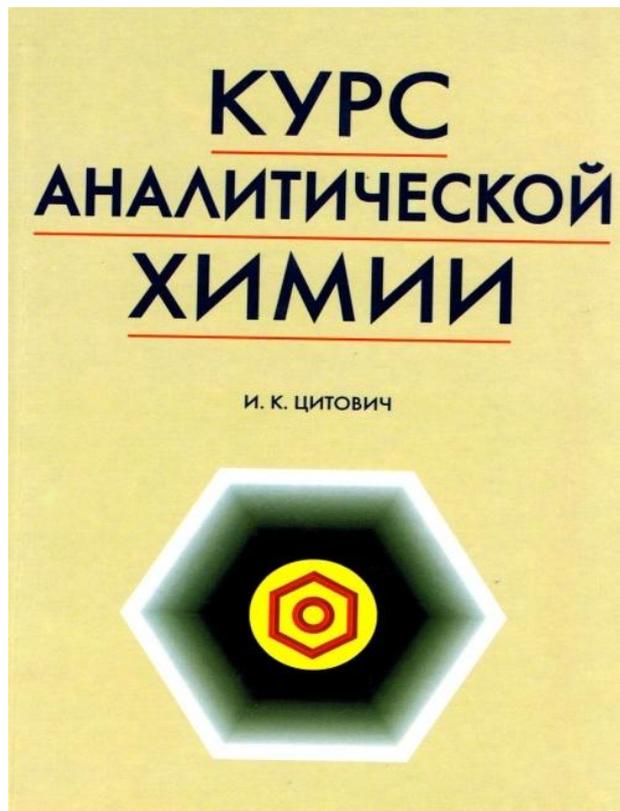


# НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ РАБОТЫ

## ПОПОВА Л.Ф. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(издание третье):

<http://rucont.ru/efd/208392>



# Предмет, задачи и значение количественного анализа

**Количественный анализ** – это экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических компонентов в анализируемом объекте (веществе), выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения (ЖАХ, 1975).

**Основоположник современного количественного анализа М.В. Ломоносов:**

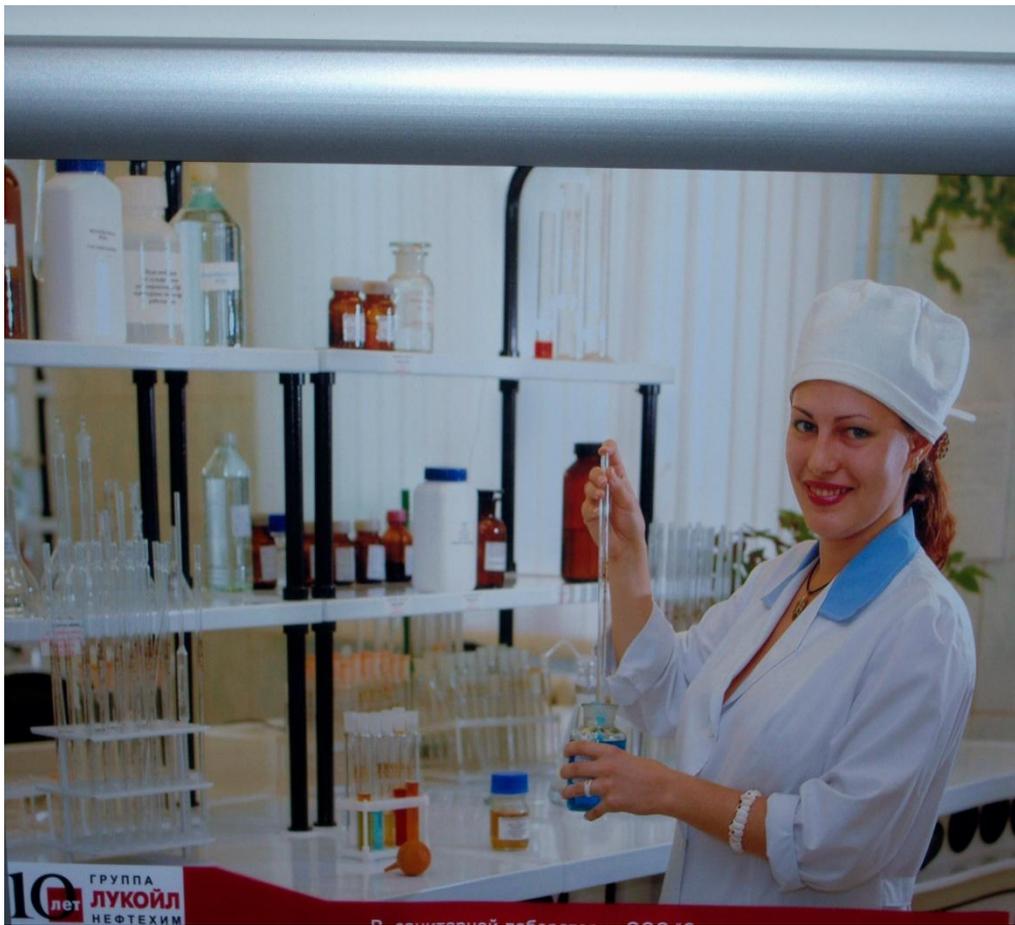
- Систематическое применение весов в анализе;
- Экспериментально (1756 г.) доказал, сформулированный им ранее ЗСМВ – основу количественного анализа.

## **Задачи количественного анализа**

- **Получение количественной информации о содержании ионов, радикалов, молекул, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте.**
- **Разработка новых более совершенных, точных и быстрых методов получения количественной информации.**
- **Разработка новых методик и усовершенствование уже имеющихся.**

**Что такое: метод анализа; вид анализа; методика; стадии анализа?**

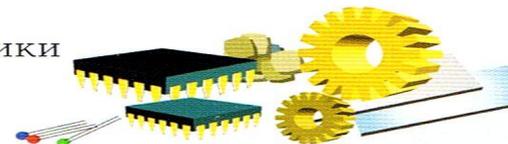
# Применение количественного анализа



10 лет  
ГРУППА  
ЛУКОЙЛ  
НЕФТЕХИМ

## Металлы / Материалы электроники / Керамика

Металлы  
Полупроводники  
Минералы  
Стекло  
Керамика



## Нефть / Химия / Макро-молекулы

Бензин  
Нефть  
Катализаторы  
Химические  
продукты



## Медицина / Биология / Пищевые продукты

Биологические  
ткани и жидкости  
Растения  
Медикаменты  
Пищевые  
продукты



## Окружающая среда

Питьевая вода  
Морская вода  
Речная вода  
Сточные воды  
Почва  
Осадки  
Атмосферная пыль





Логическая схема количественного анализа

# Методы количественного анализа

**Методы**

**Физические**

**Физико-  
-химические**

**Химические**

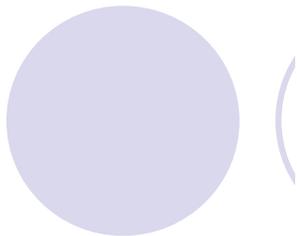
# **Химические методы количественного анализа**

**Химические  
методы**

**Гравиметри-  
ческие**

**Титриметри-  
ческие**

**Газоволью-  
метрические**



# Лабораторное оборудование



Пробирки



Химические воронки и их крепление



Промывалка



Колбы конические Эрленмейера



Химический стакан



Колбы плоскодонные Эрленмейера



Колба Бунзена



Кристаллизатор



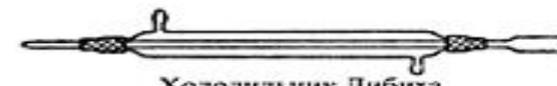
Аллонж



Эксикатор



Колбы круглодонные



Холодильник Либиха



Холодильник обратный



Тищенко



Вульфа



Дрекслея



Колба Вюрца



Колба Клайзена



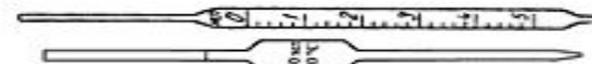
Хлоркальциевые трубки



Мензурка



Ступка фарфоровая с пестиком



Пипетки



Тигель



Выпаривательная чашка

# Лабораторное оборудование в количественном анализе

## Весы

### *Технические весы*



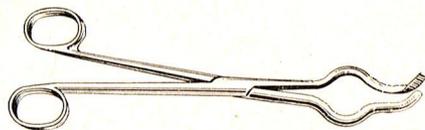
Точность 2 цифры после  
запятой

### *Аналитические весы*

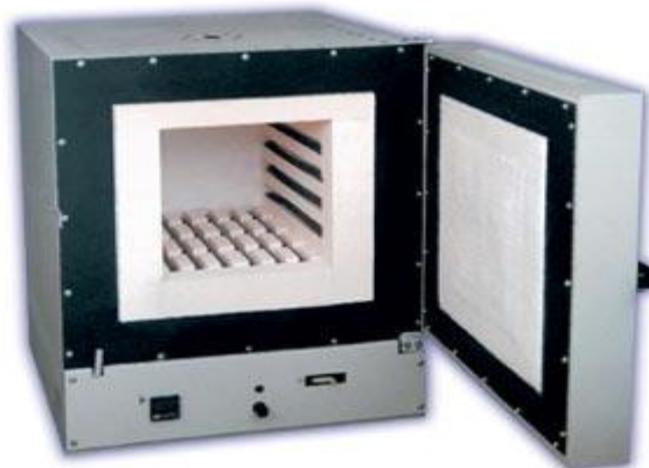


Точность 4-5 цифр после  
запятой (в зависимости  
от модели весов)

# Лабораторное оборудование в количественном анализе



Сушильный шкаф



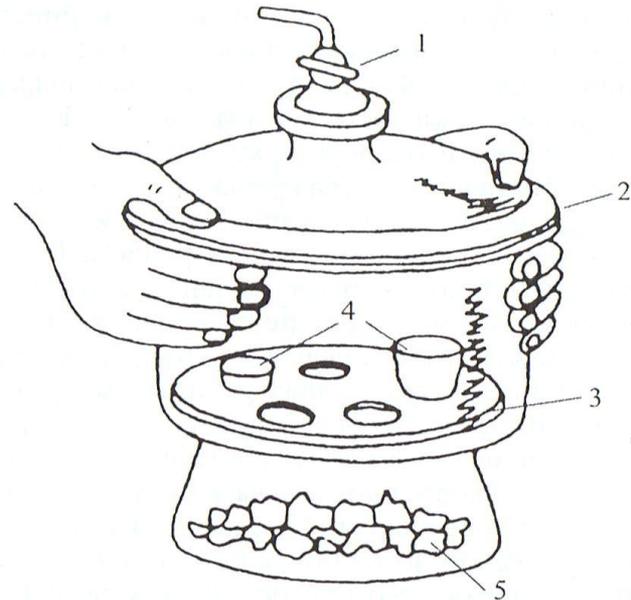
Муфельная печь

# Лабораторное оборудование в количественном анализе



## Эксикатор:

- 1 – кран;
- 2 – пришлифованная крышка;
- 3 – керамический вкладыш;
- 4 – тигли;
- 5 – водоотнимающее вещество.



Ступка

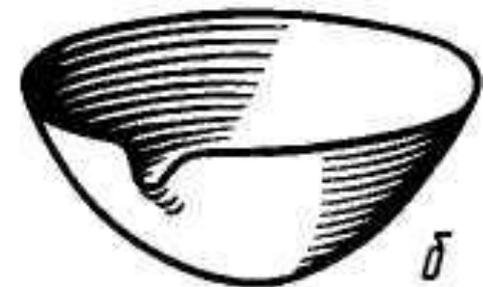
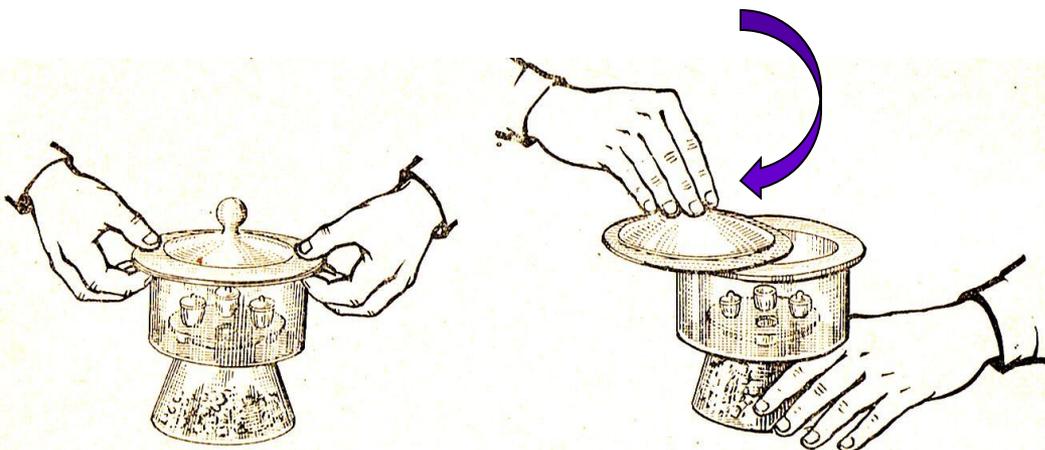
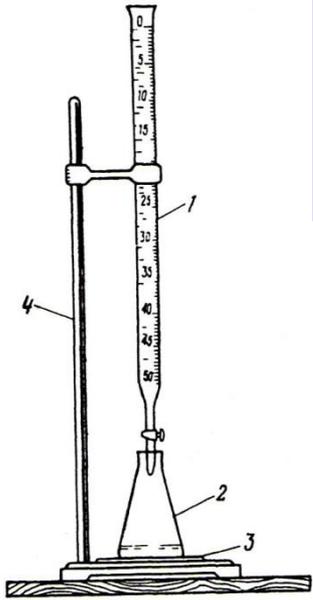
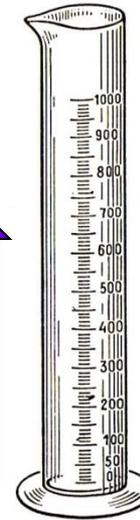
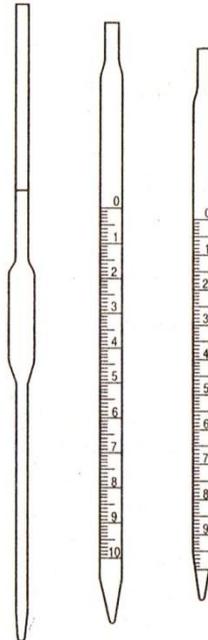
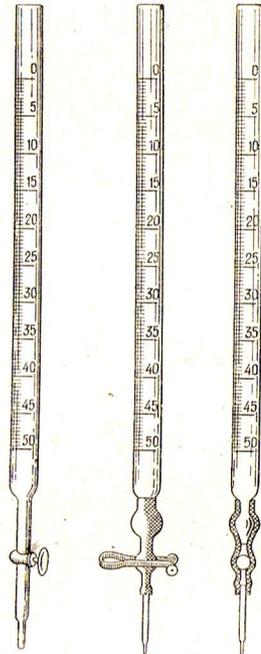


Рис. 17. Фарфоровые чашки и тигель.

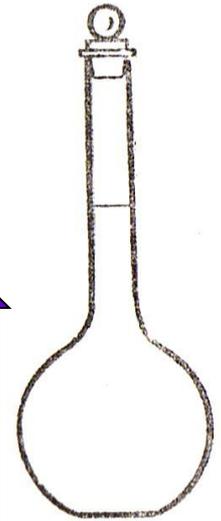
# ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА



**Бюретки**

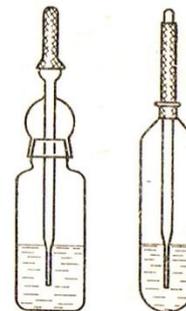
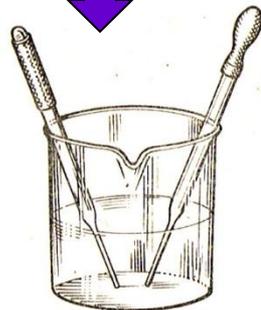
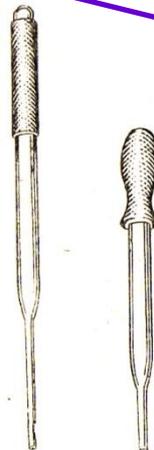
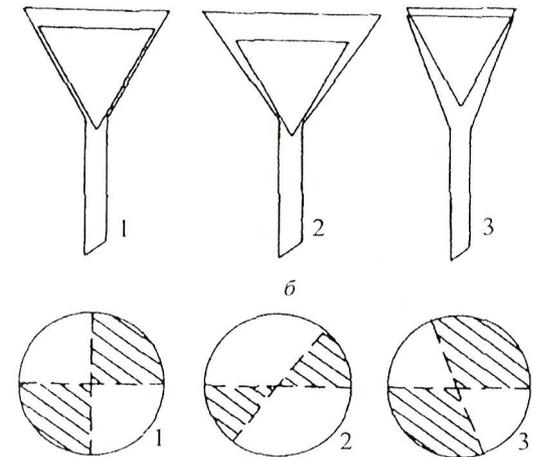


**Мерный цилиндр**



**Мерная колба**

**Воронки**



# Точность аналитических определений

## Классификация погрешностей

- По способу вычисления:
  - Абсолютные;
  - Относительные.
- По источнику происхождения (по характеру причин, их вызывающих):
  - Случайные;
  - Систематические;
  - Промахи.

# Погрешности по способу вычисления

- **Абсолютная погрешность:**

$$D_{\text{абс.}} = X_{\text{практ.}} - X_{\text{ист.}}$$

- **Относительная погрешность:**

$$D_{\text{отн.}} = \frac{|D_{\text{абс.}}| \bullet 100\%}{X_{\text{ист.}}}$$

# Погрешности по источникам происхождения

- **Случайные** погрешности – причины появления их неизвестны;
- **Систематические** погрешности – вызваны постоянно действующими причинами;
- **Промахи** – погрешности резко искажающие результаты анализа, вызваны небрежностью аналитика.

# Случайные погрешности

- ❖ Они обусловлены различного рода случайными причинами.
- ❖ Их нельзя заранее предвидеть, невозможно учесть.
- ❖ Для исключения их влияния делают несколько параллельных определений.

**Случайные погрешности характеризуют воспроизводимость анализа**

(Воспроизводимость показывает степень близости друг к другу единичных результатов относительно среднего значения)



# Прوماхи

- ❖ Это погрешности, резко искажающие результаты анализа.
- ❖ Прوماхи вызваны небрежностью и некомпетентностью химика-аналитика.
- ❖ Они легко обнаруживаются как при повторном анализе, так и расчетными методами математической статистики.

# Систематические погрешности

Они обусловлены постоянно действующими причинами известной природы. Их можно предвидеть, поэтому избежать или учесть в виде поправки.

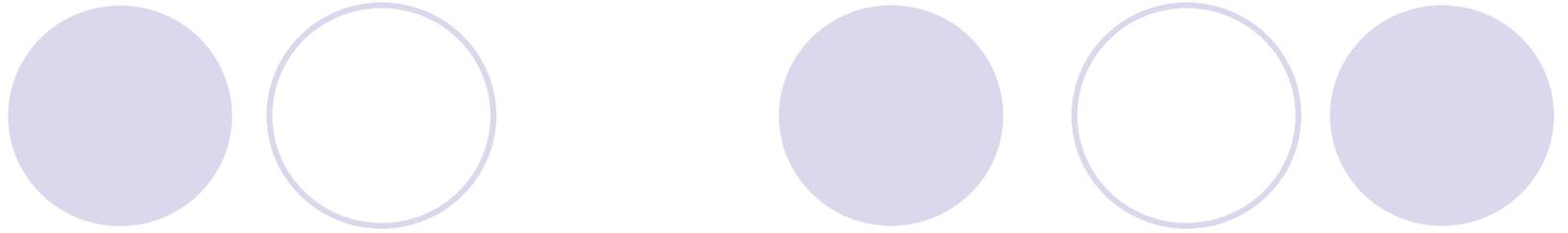
**Классификация систематических погрешностей:**

**инструментальные;      методические;  
реактивные;              индивидуальные.**

**Постоянные; пропорциональные.**

**Систематические погрешности характеризуют  
правильность анализа**

**(Правильность показывает отклонение  
полученного результата от истинного значения)**



# **ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

# Сущность гравиметрического анализа

- Гравиметрия – методы количественного анализа, основанные на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава.
  - Гравиметрический анализ основан на законах сохранения массы и постоянства состава вещества.
- + Это абсолютные безэталоновые методы анализа.**
- Длительные.**
  - Неселективные.**

# Классификация методов

**Гравиметри  
я**

**Методы  
отгонки**

**Методы  
выделения**

**Методы  
осаждения**



## Методы отгонки

- Основаны на отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения с последующим определением массы отогнанного вещества (прямой способ) или массы остатка (косвенный способ).

## Методы выделения

- Основаны на количественном выделении определяемого компонента из анализируемого раствора в чистом виде путем химической реакции с последующим определением массы выделенного вещества.

# Методы осаждения

- Основаны на осаждении определяемого компонента из анализируемого раствора в виде малорастворимого соединения. С последующим отделением осадка от раствора, просушиванием и прокаливанием его до постоянной массы.

## Применяются для определения:

- Фосфора в почвах и кормах;
- Кальция и магния в растениях и горных породах;
- Кремния в минералах и золе растений;
- Влажности почвы растительного материала;
- Золы в природном топливе;
- Сухого вещества в плодах и овощах и др.

# Основные операции гравиметрического анализа

## Метод отгонки (косвенные):

- Расчет навески;
- Взятие навески;
- Высушивание навески до постоянной массы;
- Взвешивание и расчеты.

## Метод осаждения:

- Расчет навески;
- Взятие навески;
- Растворение навески;
- Осаждение определяемого компонента;
- Фильтрование осадка; промывание осадка;
- Высушивание осадка;
- Прокаливание осадка (не всегда);
- Взвешивание и расчеты.

# Осаждаемая форма (ОФ)

Это малорастворимое соединение в виде которого из раствора осаждается определяемый компонент. Бывает кристаллической и аморфной.

## Требования к ОФ :

- **Определяемый компонент должен переходить в ОФ количественно;**
- **Должна иметь малую растворимость;**
- **Не должна растворяться в избытке реагента-осадителя с образованием комплексных соединений;**
- **Должна иметь такую структуру, которая позволит ее отфильтровать, промыть;**
- **Должна быть устойчива к внешним воздействиям;**
- **Не должна быть загрязнена посторонними веществами;**
- **При высушивании и прокаливании должна полностью переходить в ГФ.**

## Условия получения осадков в гравиметрии

Фактор	Кристаллические осадки	Аморфные осадки
Концентрация раствора	Горячие разбавленные растворы определяемого компонента и осадителя	Горячие концентрированные растворы определяемого компонента и осадителя
Скорость добавления осадителя	Медленно, по каплям	Быстро
Перемешивание	Непрерывное	Непрерывное
Температура, °С	70 — 80	70 — 80
Добавляемые вещества	Вещества, повышающие растворимость	Электролиты-коагулянты
Фильтрование	После старения осадка	Сразу после осаждения осадка
Состав промывной жидкости	Летучий разбавленный электролит, содержащий ион-осадитель	Летучий разбавленный электролит-коагулянт

# Гравиметрическая форма (ГФ)

Это химическое соединение в виде которого определяемый компонент взвешивается для дальнейших расчетов. ГФ получают из ОФ высушиванием и прокаливанием.

## Требования к ГФ:

- Должна иметь точную химическую формулу;
- Не должна при нагревании разлагаться и улетучиваться;
- Должна быть химически устойчивой и негигроскопичной;
- Гравиметрический фактор ее должен быть минимальным.

ГФ и ОФ могут быть как одинаковыми, так и разными по химическому составу.

# Аналитический множитель или гравиметрический фактор ( $F_{\text{оп/гф}}$ )

$F_{\text{оп/гф}}$  – численно равен массе определяемого вещества (компонента) в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

$$F_{\text{оп/гф}} = \frac{p \cdot M_{\text{оп}}}{n \cdot M_{\text{гф}}}$$

где  $p$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты;

$M_{\text{оп}}$  – молярная масса определяемого вещества (иона);

$M_{\text{гф}}$  – молярная масса гравиметрической формы.

# Расчет навески

- В методе осаждения при определении размера навески исходят из количества ГФ:

$$g = F_{\text{оп/гф}} \cdot a$$

где  $F_{\text{оп/гф}}$  – аналитический множитель;

$a$  – масса ГФ, для аморфного осадка  $a = 0,1$ ;

для кристаллического осадка  $a = 0,5$ .

- В методе отгонки:

$$g_{\text{(крист.)}} = \frac{M_1 \cdot 0,1}{n \cdot M_2}$$

где  $M_1$  – молярная масса кристаллогидрата;  $M_2$  – молярная масса  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $n$  – число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллогидрате.

## Взятие навески

- **На технических весах (ТВ)** взвешивают приблизительную навеску (0,01 г). Перед взвешиванием масса тары обнуляется. Если затем будет взвешивание на АВ, то вещество взвешивают в таре и ее масса учитывается.
- **На аналитических весах (АВ)** взвешивают точную навеску (0,0001г; 0,00005 г). Вещество всегда взвешивается в таре. Перед взвешиванием на АВ всегда делается прикидка веса на ТВ.

$$g_{\text{пр}} = g_{\text{н+т}} - g_{\text{т}};$$
$$g_{\text{пр}} = g_{\text{н+т}} - g_{\text{т с ост.}}$$

# Техника взятия приблизительной навески

Используются только  
технические весы – ТВ (0,01 г)



# Техника взятия точной навески

Используются сначала  
технические весы – ТВ (0,01 г), а затем  
аналитические весы – АВ (0,0001 г)



Medical-Enc.ru



# Выбор осадителя, расчет его количества

Реагент-осадитель – это такое химическое соединение, которое используется для осаждения определяемого компонента в виде ОФ.

Расчет его количества проводится по уравнению реакции.

## Требования к осадителю:

- Должен быть специфическим или селективным по отношению к осаждаемому компоненту;
- Должен образовывать с осаждаемым компонентом наименее растворимую ОФ;
- Должен быть летучим, чтобы избыток его легко удалялся при прокаливании ОФ.

Для более полного осаждения определяемого компонента осадитель берут в избытке (в среднем в 1,5 раз; если очень летучий – в 2,0 раза; если мало летуч – на 30%).

# Фильтрование



- **Используется для отделения полученного осадка от раствора, содержащего примеси.**
- **В гравиметрическом анализе для фильтрования используют беззольные фильтры (зольность их, т.е. масса золы после сжигания 0,00005 г).**

## **Классификация беззольных фильтров:**

- **Черная (красная) лента - наименее плотные (для аморфных осадков);**
- **Белая лента – средней плотности (для крупнокристаллических осадков);**
- **Синяя лента – наиболее плотные (для мелкокристаллических осадков).**

# Техника фильтрования

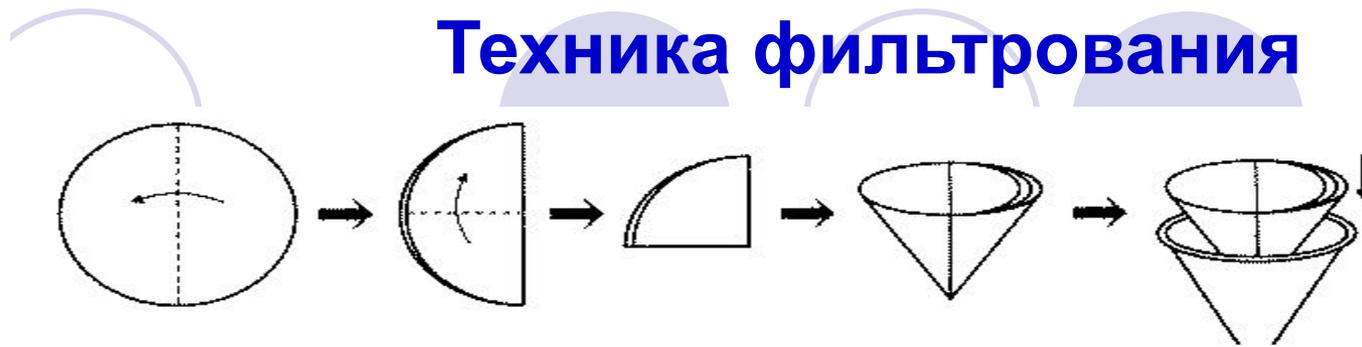
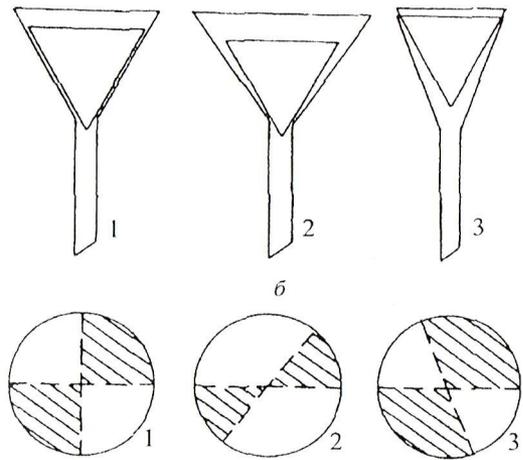


Рис. 3. Изготовление бумажного фильтра

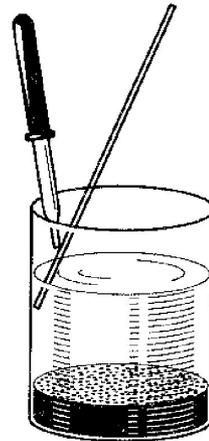
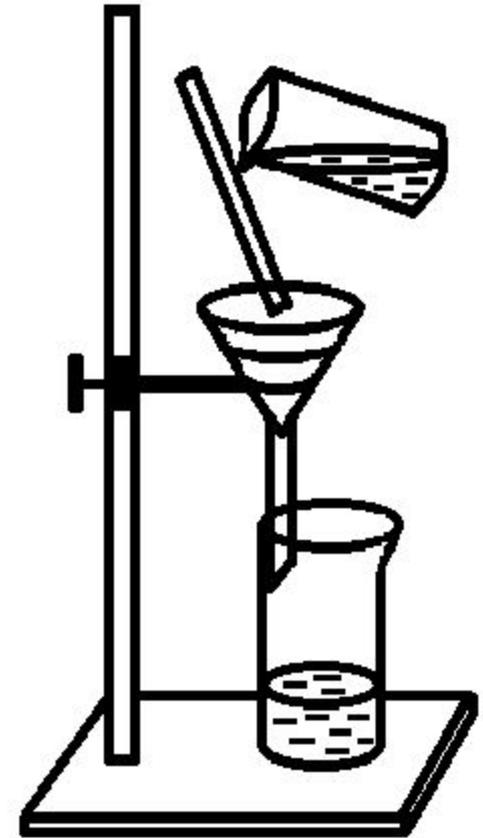


Рис. 3.9. Выполнение пробы на полноту осаждения



**Фильтрование способом «декантации»**



## Промывание осадка

Необходимо для удаления с осадка соосажденных примесей.

Осадок промывают способом «декантации» используя в качестве промывных жидкостей:

- Разбавленный раствор реагента-осадителя;
  - Раствор электролита-коагулятора;
  - Редко воду.
- 
- ◆ Аморфные осадки промывают на фильтре.
  - ◆ Кристаллические осадки промывают декантацией до переноса на фильтр.

# Техника промывания осадка

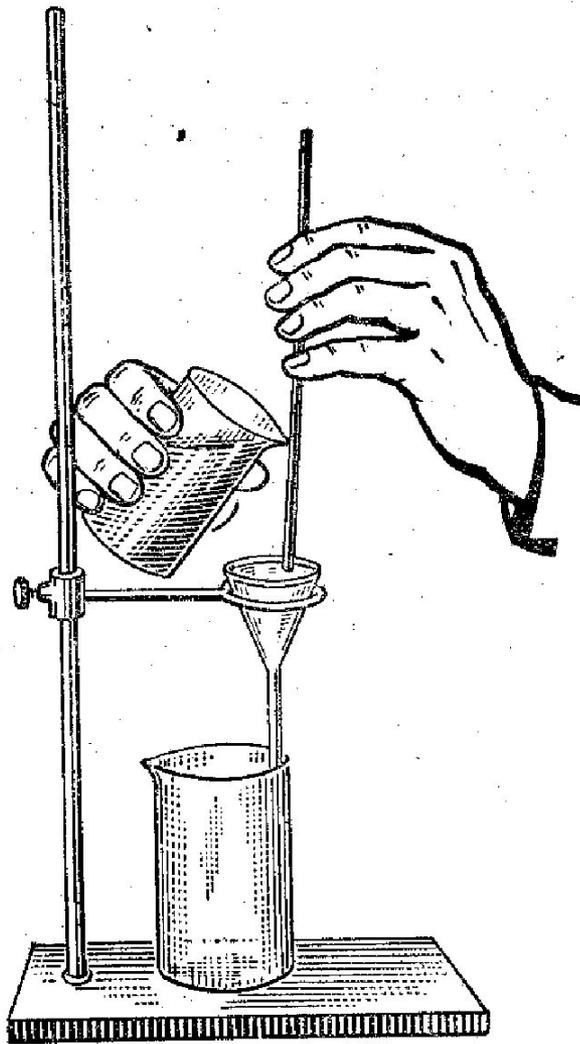


Рис. 39. Декантация

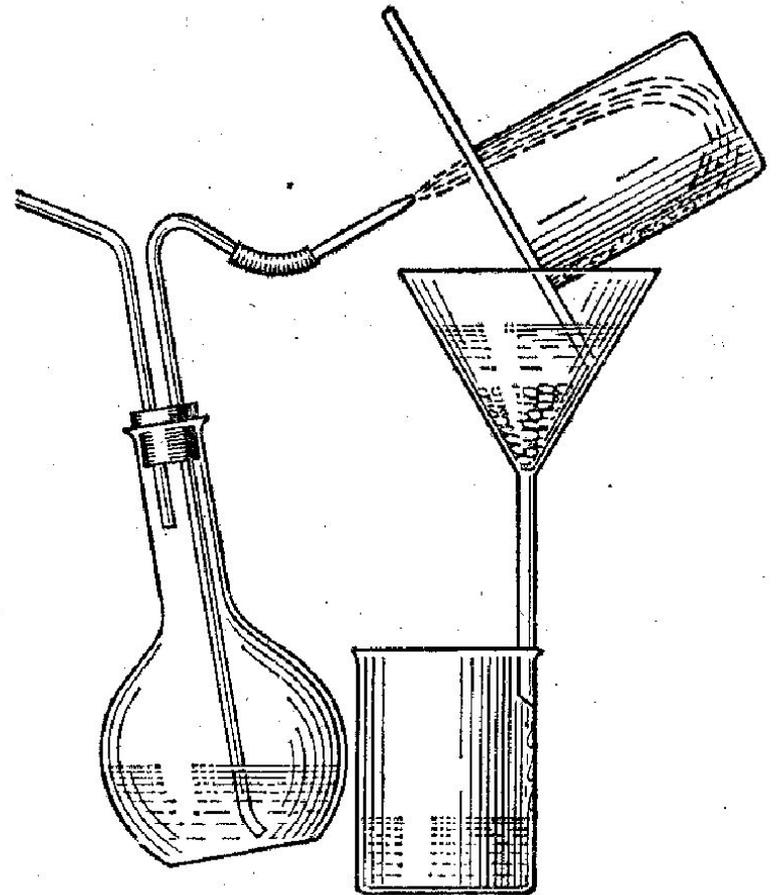


Рис. 33. Перенесение осадка на фильтр.

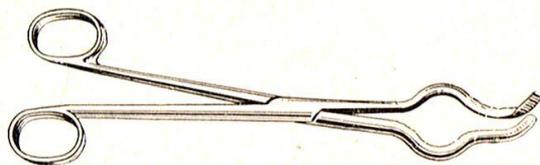
# Высушивание и прокаливание осадка

- **Высушивание** проводится для удаления воды, летучих примесей, перевода ОФ в ГФ (для органических соединений).  
Выполняется в сушильном шкафу (в бюксах и тиглях) при температуре 80-280<sup>0</sup> С.
- **Прокаливание** проводится для перевода ОФ в ГФ (для неорганических соединений).  
Выполняется в муфельной печи (в тиглях) при температуре 450-1100<sup>0</sup> С.

# Техника выполнения просушивания и прокаливания



Сушильный шкаф



Тигельные щипцы



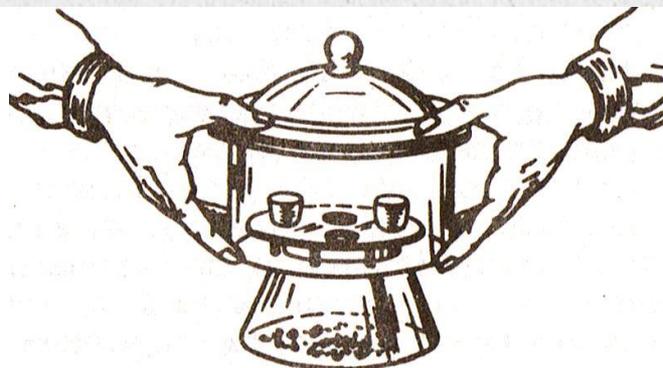
Муфельная печь



Рис. 17. Фарфоровые чашки и тигель.



Бюксы



Экзикатор



Тигли