Количественный анализ

Количественный анализ — совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества.

К классическим химическим методам количественно­го анализа относятся: *гравиметрический анализ,* основан­ный на точном измерении массы определяемого вещества, и *объемный анализ.* Последний включает титриметрический объемный анализ — методы измерения объема раствора реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым веществом, и газовый объемный анализ — методы изме­рения объема анализируемых газообразных продуктов.

Наряду с классическими химическими методами ши­роко распространены физические и физико-химические (инструментальные) методы количественного анализа, основанные на измерении оптических, электрических, ад­сорбционных, каталитических и других характеристик анализируемых веществ, зависящих от их количества (кон­центрации). Обычно эти методы делят на следующие груп­пы: электрохимические (кондуктометрия, полярография, потенциометрия и др.); спектральные или оптические (эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ, фотометрия, колориметрия, нефелометрия, люминесцен­тный анализ и др.); рентгеновские (абсорбционный и эмиссионный рентгеноспектральный анализ, рентгенофа- зовый анализ и др.); хроматографические (жидкостная, газовая, газо-жидкостная хроматография и др.); радиомет­рические (активационный анализ и др.); масс-спектрометрические.

При использовании физических и физико-химических методов количественного анализа требуются, как прави­ло, микроколичества веществ. Анализ может быть в ряде случаев выполнен без разрушения пробы; иногда возмож­на также непрерывная и автоматическая регистрация ре­зультатов. Эти методы используют для анализа веществ высокой чистоты, оценки выходов продукции, изучения свойств и строения веществ и т. д.

**Ошибки при количественном анализе**

По своему харак­теру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промах.

*Систематические* — погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения либо в сторону уменьшения. (зависят от особенности применяемого метода (неполное про­текание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора; недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов; способ­ность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки; ошибки, связанные с недостаточной точностью используемых приборов, ошибки лаборанта).

*Случайные* — неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

*Промахи* — грубые ошибки, которые обусловлены неправильным подсчетом разновесок, проливанием части раствора, просыпанием осадка.

**Сущность гравиметрического анализа**

*Гравиметрический, или весовой, анализ, один из важ­ных методов количественного химического анализа, осно­ван на точном измерении массы вещества.*

Существует несколько способов проведения гравимет­рического анализа.

Определяемое вещество удаляют из исследуемой про­бы и по разнице в массе рассчитывают содержание опре­деляемого вещества. Таким способом проводят определе­ние влажности сырья или различных видов кулинарной продукции. Например, если масса пробы до высушивания *а,* масса пробы после высушивания *b*, то влажность рас­считывается по следующей формуле: *w* = *а- b/ а • 100%*

Определяемое вещество полностью выделяют из анали­зируемой пробы и по его массе проводят расчет. Данный метод применяют для определения зольности продукта. Пусть а — масса пробы, b — масса золы после обуглива­ния, тогда расчет проводят следующим образом:w = *b*/ *а • 100%*

Гравимет­рический анализ начинается со взятия точной навески анализируемой пробы и перевода ее в раствор. Затем, при­бавляя соответствующий реактив, получают малораствори­мый осадок соединения, содержащего определяемое веще­ство. Данный осадок называется осаждаемой формой. Оса­док отделяют от раствора фильтрованием, промывают и сушат или прокаливают до постоянного значения массы. Вещество после высушивания или прокаливания называ­ется гравиметрической формой. Если в результате терми­ческого воздействия не происходит изменение химической формулы вещества осадка, то осаждаемая и гравиметри­ческая формы совпадают. Например, это наблюдается при определении содержания Ва2+ в виде BaS04, так как суль­фат бария устойчив при достаточно высоких температурах. Если же будем определять Са2+ в виде СаС03, то осаждае­мая и гравиметрическая формы не совпадают, так как при нагревании карбоната кальция происходит следующая ре­акция: СаС03 → СаО + С02↑. Поэтому необходимо убедиться в том, что гравиметри­ческая форма — это вещество точно известного постоян­ного состава, не содержащее примесей. Зная навеску ана­лизируемой пробы *а,* массу осадка (гравиметрической формы) b и его состав, вычисляют содержание определяе­мого вещества х (обычно в % по массе): *х = b • F •*  100/а, где *F* — фактор пересчета (аналитический множитель), представляющий собой отношение атомной массы опре­деляемого вещества (или величины, кратной атомной массе) к молекулярной массе соединения в осадке (гра­виметрической формы). Наиболее ответственная операция данного метода гра­виметрического анализа — получение легко фильтрующе­гося (по возможности крупнокристаллического) малора­створимого осадка (потеря вещества вследствие его растворимости не должна превышать 0,1 мг), свободного от примесей посторонних веществ, не удаляющихся при сушке или прокаливании.

**Требования к осаждаемой форме:**

Малая растворимость осаждаемой формы соедине­ния, содержащего определенное вещество, и, как более низкое, содержание в ней определяемого вещества.

Si → Н • Si02 • хН20 → Si02

осаждаемая форма весовая форма

Требование к осадку — малая растворимость, т. е. про­изведение растворимости получаемого осадка Должно быть < 10 -8. К таким осадкам относятся, например, AgCl, BaS04, Fe(OH)3, Sb2S3.

Структура осадка должна отвечать условиям фильт­рования и позволять проводить процесс промывания осад­ков от примесей с достаточной скоростью. Мелкокристал­лические осадки могут пройти через поры фильтра. Наиболее удобны крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, имеют слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние ионы и лег­ко отмываются от них. Кристаллические осадки образуются из пересыщенных растворов. Чем больше пересыщение, тем больше возни­кает центров кристаллизации, тем мельче получаются кри­сталлы. Следовательно, для получения крупных кристал­лов раствор не должен быть сильно пересыщенным, должны быть созданы условия, чтобы образующиеся мел­кие кристаллы растворялись и за их счет росли крупные. Этому способствуют нагревание раствора, перемешивание и присутствие веществ, повышающих растворимость осад­ка. Полученный осадок обычно сразу не фильтруют, а дают ему созреть. Созревание состоит в том, что мелкие крис­таллы, обладающие большой суммарной поверхностью, растворяются, создавая местное пересыщение, способству­ющее росту крупных кристаллов; кроме того, в процессе такой перекристаллизации в раствор переходят примеси, загрязнения, и кристаллы получаются более чистыми. Процесс созревания длится около суток, поэтому, произ­ведя осаждение, осадок следует оставить до следующего занятия, закрыв стакан бумагой или часовым стеклом. Важно, чтобы осаждаемая форма легко переходила в весовую.

**Требования к гравиметрической (весовой) форме:**

1.Точное соответствие ее состава химической форму­ле. Если такого соответствия нет, вычисление ре­зультатов невозможно.

2.Химическая устойчивость весовой формы.

3.Содержание определяемого в весовой форме долж­но быть как можно меньшим, тогда погрешности оп­ределения меньше скажутся на окончательном ре­зультате анализа.

4.Осаждаемая и весовая формы должны быть химичес­ки инертными, чтобы не приводить к количествен­ным ошибкам.

Пример: 1) 2AgCl → 2Ag° + Cl2 ↑; AgN03 + NaCl → AgCl↓.

2) СаС12 + Н2С204 → СаС204↓ + НС1;

*↓*

СаО + 2С02.

СаО — высокореакционное вещество, это означает, что оно может «захватить» пары воды или углекислый газ: СаО + Н20 → Са(ОН)2; СаО + С02 → СаС03.

Требования, предъявляемые к осадкам, в значительной степени определяют выбор осадителя. Осадок увлекает за собой некоторые ионы, присутствующие в растворе. Обычно осадок полностью отмыть от примесей не удает­ся, поэтому очень важно, чтобы примеси были летучими и удалялись при прокаливании осадка. Например, осаж­дение бария ведут раствором серной кислоты, а не раство­ром Na2S04, хотя и в том, и в другом случае получился бы осадок BaS04.

Не менее важным является и вопрос о количестве оса­дителя. Прежде всего оно должно быть достаточным, что­бы образовался осадок. Для этого необходимо, чтобы про­изведение концентраций ионов Ва2+ и S042- превысило величину произведения растворимости. Как только произведение концентраций ста­нет равным произведению растворимости, выпадение осадка прекратится. Обычно для осаждения берут 1,5—2-кратный избыток осадителя, большего избытка брать не следует, так как это может привести к частично­му растворению осадка за счет образования комплексных соединений и кислых солей.

Гравиметрический анализ отличается большой точно­стью: относительная ошибка опыта не превышает 0,1 %, а при особо тщательной работе может быть доведена до 0,02—0,03 %. Недостатки гравиметрического анализа — длительность выполнения и необходимость применения сравнительно больших количеств анализируемой пробы (- 0,5 г).

**Техника выполнения гравиметрического анализа**

**Весы и взвешивание**. В зависимости от задачи, стоящей перед аналити­ком, используют весы различных типов. Для приближенного взвешивания масс до 1 кг с точностью 0,1 — 0,01 г применяют технохимические весы. Для аналитичес­ких работ используют аналитические весы с предельной нагрузкой 100 или 200 г и точностью 0,2 мг. Аналитичес­кие весы представляют собой прибор высокой точности, требующий осторожного обращения. Для анали­за взвешивают определенную массу вещества, называемую навеской. навески зави­сит от свойств вещества и методики анализа. Для взвешивания вещество помещают в бюкс – стаканчик с притертой крышкой или на часовое стекло.

**Правила взвешивания на анали­тических весах:**

1.К каждым весам дается свой аналитический равновес.

2.Все взвешивания необходимо проводить на одних и тех же весах и одним и тем же равновесом.

3. Установленные весы нельзя сдвигать с места. После перестановки вновь установить весы по уровню.

4.Нагрузка на весах изменяется только после арретирования (выключения). 5.Взвешиваемый предмет должен находиться в темпе­ратурном равновесии с весами.

6.Взвешиваемый предмет должен быть сухим и не иметь загрязнений на поверхности.

7.Во время взвешивания открывают только боковые дверцы весов.

8.Нельзя нагружать весы выше их предельной нагрузки.

9.Равновес берут только пинцетом.

10.Равновес помещают в центре чашки.

11.Твердые вещества взвешивают только на часовом стекле, в пробирке или в стаканчике. Жидкости, ле­тучие и гидростатические вещества — в бюксе с закрытой крышкой.

12.Перед взвешиванием на аналитических весах пред­варительно определяют вес на технических весах с большей нагрузкой.

13.Взвешивают на аналитических весах только сидя.

14.Перед взвешиванием устанавливают нулевую точку весов и уровень.

15.Взвешиваемый предмет помешают на левую чашку весов, а гирьки на правую.

16.Гирьки подбирают равномерно, последовательно.

17.Кольцевой равновес подбирают последовательно (сначала десятые, затем сотые). 18.Записывают в журнал массу взвешиваемого веще­ства, весы выключают.

19.Убирают равновес.

20.Лимфы ставят на нулевое положение.

21.Проверяют нулевую точку весов.

**Основные операции гравиметрического анализа**

**Растворение.** Взятую навеску переносят в химический стакан и растворяют, используя в качестве растворителя воду, кислоту или щелочь. Количество растворителя и условия растворения указаны в методиках анализа. Чтобы ускорить растворение, содержимое стакана подогревают и перемешивают стеклянной палочкой.

**Осаждение.** Цель — перевести оп­ределяемую часть анализируемого вещества в химическое соединение, удобное для определения весовым способом. Также необ­ходимо чтобы осаждение происходило количественно, т. е. определяемый ион полностью переходил в осадок. Для этого необходимо соблюдать вышеуказанные требования к осадку. Осаждение ведут, прили­вая раствор осадителя в стакан с раствором анализируемо­го вещества при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Полноту осаждения определяют после отстаи­вания осадка и образования над ним прозрачного раство­ра. К нему осторожно добавляют несколько капель раство­ра осадителя — отсутствие помутнения указывает на полноту осаждения.

**Фильтрование.** Цель операции — отделение осадка от раствора, из которого он выпал (маточного раствора). Для фильтрования используют беззольные фильтры — бумаж­ные. Эти фильтры при сгорании образуют так мало золы, что ее массой можно пренебречь. В зависимости от харак­тера осадка используют беззольные фильтры различных марок. Их различают по цвету ленты на упаковке фильт­ра. Самые плотные (т. е. с наименьшим размером пор) — с синей лентой, фильтры средней плотности — с белой лентой, наименее плотные, быстро фильтрующие — с красной лентой. Бумажный фильтр помещают в стеклян­ную воронку. Для этого круглый фильтр складывают пополам по ди­аметру, затем снова пополам и вкладывают в сухую ворон­ку. Затем наполняют фильтр дистиллированной водой и плотно прижимают к воронке. Воронку помещают в коль­цо, укрепленное на штативе. Под воронку помещают ста­кан. Фильтрацию ведут, декантируя жидкость: сливают на фильтр по стеклянной палочке отстоявшуюся жидкость, не взмучивая осадок. Когда почти весь раствор слит, добавля­ют 50—70 мл промывной жидкости, перемешивают осадок, дают ему отстояться и вновь декантируют. Декантацию по­вторяют 2—3 раза и наконец сливают на фильтр жидкость вместе с осадком. Стакан споласкивают 2—3 раза малень­кими порциями промывной жидкости и сливают на фильтр. Затем ополаскивают стеклянную палочку, по которой сливали осадок. При этом недопустима поте­ря частиц осадка — он должен быть перенесен на фильтр количественно. Фильтрацию продолжают до тех пор, пока с носика воронки не перестанут стекать капли жидкости. После этого струей жидкости из промывалки ополаскива­ют верхний край фильтра, смывая осадок в нижнюю часть фильтра. Основное правило фильтрации и промывки: наливать на фильтр новую порцию только после того, как полнос­тью отфильтровалась предыдущая. По окончании делают пробу на полноту протекания промывки, т. е. на отсутствие в жидкости, стекающей с воронки, отмываемого вещества. Например, для проверки на полноту отмывания сульфат- ионов к нескольким каплям жидкости, стекающей с во­ронки, добавляют каплю раствора хлорида бария. Отсут­ствие помутнения указывает на окончание промывки. Далее воронку с осадком накрывают листом фильтрован­ной бумаги, смоченной дистиллированной водой, плотно прижимают бумагу к краям воронки и помещают в су­шильный шкаф. После подсушивания фильтр с осадком количественно переносят в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель.

**Прокаливание осадка.** После фильтрации и промывки на фильтре находится чистый осадок. Чтобы узнать его массу, в большинстве случаев фильтр сжигают, а осадок подсушивают и прокаливают. Прокаливание ведут в фар­форовых тиглях. Тигель предварительно прокаливают до постоянной массы в тех же условиях, в которых будет про­каливаться осадок. Фильтр с подсушенным осадком осто­рожно отделяют от воронки, стеклянным шпателем осто­рожно загибают края фильтра, так чтобы осадок оказался внутри фильтра, и переносят в тигель. Тигель с осадком помещают в специальный фарфоровый треугольник, по­ложенный на кольцо штатива, и газовой горелкой нагре­вают тигель таким образом, чтобы фильтр постепенно обуглился.

Тигель с обугленным фильтром и осадком помещают в муфельную печь, отрегулированную на заданную температуру, и прокаливают в течении 2 ч. Затем тигель­ными щипцами вынимают тигель и ставят его в эксикатор, который защищает содержимое тигля от влаги воздуха. В эксикаторе тигель постепенно охлаждается до комнатной температуры. Его взвешивают, затем снова ста­вят в муфель, прокаливают еще 20—30 мин, охлаждают и взвешивают; если масса при двух последовательных взве­шиваниях различается не более чем на 0,0002 г, прокали­вание закончено. Осадок прокален до постоянной массы.

**Титриметрический анализ**

**Индикаторы**

Индикаторы – вещества, которые дают возможность установить конечную точку титрования.

Различают ***внутренние*** и ***внешние индикаторы***. Часто индикатор вводят в титруемый раствор. В процессе титрования он всё время там находится. Такая индикация называется ***внутренней***. Иногда во время титрования отбирают каплю титруемого раствора и помещают её на индикаторную бумагу или фильтровальную бумагу, пропитанную раствором индикатора, а также смешивают каплю титруемого раствора с каплей индикатора на часовом стекле. Такая индикация называется ***внешней***.

Различают ***обратимые*** и ***необратимые*** ***индикаторы.***

Индикатор может представлять собой обратимую систему, изменяющуюся в ту или иную сторону по мере изменения того или иного физико-химического параметра ( например, рН раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т.д.). Это ***обратимые*** ***индикаторы.***

***Пример.*** Индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, способны менять свою окраску практически любое число раз по мере изменения рН в сторону кислотной или щелочной реакции.

***Необратимые индикаторы*** – индикаторы, с помощью которых можно наблюдать конечную точку титрования только один раз, что обусловлено необратимым изменением химического состава и строения индикатора.

***Пример***. Окислительно-восстановительные индикаторы, которые в процессе окисления-восстановления подвергаются химическому разрушению.

В ряде случаев роль индикатора выполняет одно из веществ, принимающих участие в реакции или образующихся в ходе титрования.

***Пример*** . Титрование тиосульфатом натрия (Na2S2O3) перманганата калия (KMnO4), избыток которого окрашивает титруемый раствор в малиновый цвет.

***Пример.*** Титрование броматом в кислой среде, сопровождающееся при избытке бромата выделением свободного брома, окрашенного в желто-бурый цвет.