

**Mariana POPESCU  
Gabriela COSTACHE  
Mirela Antonela MIHĂILĂ**

# **CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ**

*Note de curs și laborator*

EDITURA UNIVERSITĂȚII „TITU MAIORESCU” • EDITURA HAMANGIU  
BUCUREȘTI, 2024

## 2. GRAVIMETRIA

Cunoscută ca metodă cantitativă, *gravimetria* este una dintre cele mai vechi metode de analiză, fiind folosită la dozare odată cu introducerea balanței, echipamentul utilizat pentru măsurarea exactă a maselor.

Operația care caracterizează această metodă de analiză gravimetrică este măsurarea cu exactitate analitică a maselor, de aceea ea mai este cunoscută și sub numele de metodă ponderală.

### 2.1. Principii. Procedee gravimetrice

În analiza gravimetrică procedeele chimice (gravimetria chimică) și fizico-chimice (gravimetria fizico-chimică), utilizate pentru transformarea unui analit într-un produs de reacție cu o compoziție unitară, stabilă sunt:

- *precipitarea*, unde separarea analitului din mediul de reacție, are loc sub forma unei combinații greu solubile (precipitat). După uscare, aceasta se cântărește sau în funcție de cerințe se poate prelucra în continuare prin diverse procedee (ex. calcinare), pentru a se obține un produs caracterizat printr-o compoziție stabilă, ce poate fi cântărit ulterior;
- *descompunerea termică* a analitului la o anumită temperatură: acest procedeu presupune ulterior măsurarea masei rezidului, dacă acesta îndeplinește condițiile pentru a fi cântărit ca atare și măsurarea masei de substanță volatilizată, prin absorbția ei într-un mediu adecvat.

**Notă:** În domeniul farmaceutic acest procedeu este folosit la dozarea hidrogenocarbonatului de sodiu (bicarbonatul de sodiu,  $\text{NaHCO}_3$ ) din comprimatele utilizate ca produse antiacide. În acest caz proba se tratează cu acid sulfuric ( $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4$ )

Dioxidul de carbon rezultat din reacție se trece printr-un mediu deshidratant și apoi este reținut într-un tub care conține hidroxid de sodiu solid ( $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )

Diferența între masa tubului înainte și după absorbție reprezintă calculul cantității de hidrogenocarbonat de sodiu din probă.

- *transformarea analitului într-un produs termostabil care poate fi cântărit după îndepărtarea compușilor volatili la temperaturi mai scăzute;*
- *precipitarea analitului urmată de extracția produsului final;*
- *electroliza (electrogravimetria), procedeu care are la bază reacția electrochimică de depunere a unui metal pe un electrod adecvat. Diferența dintre masa electrodului înainte și după electroliză reprezintă calculul cantității de analit din probă.*

Dintre toate procedeele enumerate se va studia în detaliu cel bazat pe reacția de precipitare.

## 2.2. Etapele analizei gravimetrice

Exactitatea și precizia determinărilor gravimetrice sunt dependente de modul de efectuare a operației de precipitare și de proprietățile precipitatului obținut. Precipitarea este o operație care trebuie să aibă loc cantitativ și cu viteză mare. Precipitatele obținute trebuie să aibă compoziție unitară, solubilitate minimă, ușor de separat, purificat și prelucrat iar în final să poată fi cântărit cu exactitate. Foarte importante sunt și proprietățile fizice ale precipitatelor (capacitatea de adsorbție, dimensiunea particulelor etc.), proprietăți care trebuie să asigure o purificare și prelucrare ușoară a acestora.

Gravimetria are ca scop efectuarea riguroasă a unui număr mare de operații, care necesită un control corespunzător pe parcursul efectuării lor, fiecare din acestea poate fi o potențială sursă de eroare.

Principalele etape ale unei analize gravimetrice sunt:

- dizolvarea probei;
- eliminarea interferențelor;
- precipitarea;
- filtrarea;
- spălarea precipitatului;
- uscarea și calcinarea;
- cântărirea.

Condițiile experimentale pentru etapa de *dizolvare a probei*, necesită utilizarea unui pahar de laborator cilindric (Berzelius) sau conic (Erlenmayer) prin ajustarea volumului de soluție la 150-200 mL. Se lucrează cu soluții diluate de analit pentru a se reduce gradul de supra-saturare, în vederea efectuării operației de precipitare.

*Eliminarea interferențelor* presupune ajustarea pH-ului și separarea sau mascarea speciilor chimice interferente. Astfel se previne precipitarea simultană a speciilor chimice nedorite și se reduce posibilitatea includerii impurităților la etapa de precipitare.

*Precipitarea* se poate efectua prin adăugarea reactivului necesar de precipitare în soluție diluată, la cald, în porțiuni mici, cu agitare continuă, cu un mic exces (10-15%) sau generarea reactivului de precipitare în mediu omogen, păstrarea precipitatului în contact cu lichidul mamă (digestia) o perioadă variabilă de timp, în funcție de natura precipitatului (uneori 24 ore), fără amestecare. Digestia influențează de regulă precipitatele cristaline și are un efect redus asupra precipitatelor amorfe și gelatinoase.

Aceste condiții experimentale favorizează obținerea precipitatelor cu particule mari și reduce posibilitățile de coprecipitare prin incluziune.

Etapă de *filtrare* a precipitatului presupune utilizarea hârtiei de filtru sau a creuzetului filtrant, operația fiind efectuată prin filtrare simplă sau filtrare la vid, la rece sau la cald. În cazul filtrării efectuate la rece se asigură micșorarea solubilității precipitatului iar la cald este diminuată adsorbția impurităților pe suprafața acestuia.

Etapa de *spălare* a precipitatelor, presupune spălarea acestora cu o soluție diluată de electrolit. Prin spălarea precipitatului se îndepărtează impuritățile de pe filtru și de pe precipitat. Astfel, se îndepărtează numai impuritățile reținute la suprafața precipitatului (adsorbite) nu și cele incluse în matricea acestuia (absorbite).

Scopul etapei de *uscare și calcinare* a precipitatelor este de a se obține compuși stabili și cu o compoziție bine definită, care pot fi cântăriți.

*Uscarea* presupune tratament termic la temperaturi  $\leq 400^{\circ}\text{C}$ , operație prin care se elimină urmele de solvenți sau de produși volatili sau apa de cristalizare. Operația se face în etuvă în curent de aer sau la vid la temperaturi între  $50$  și  $200^{\circ}\text{C}$ .

*Calcinarea* precipitatelor se face la temperaturi cuprinse între  $400$  și  $1200^{\circ}\text{C}$ , în cuptor de calcinare sau la bec de gaz, utilizând creuzete de porțelan sau metalice (platină).

Operația de *cântărire* a precipitatelor se face prin utilizarea balanțelor farmaceutice sau analitice. Precizia balanțelor utilizate este dată de reproductibilitatea rezultatelor, respectiv de dispersie a rezultatelor în jurul valorii medii.

### 2.3. Aplicații farmaceutice

Analiza gravimetrică, metodă ce presupune procedee laborioase și timp mai îndelungat de efectuare a acestora, oferă posibilități de dozare, pentru multe substanțe unitare, de natură anorganică și organică, sau amestecuri complexe, având avantajul de a prezenta rezultate cu exactitate și precizie ridicată.