

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 10: Σταθμική Ανάλυση

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

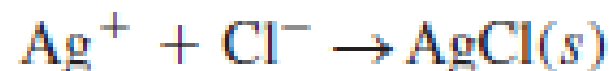
Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

1. Σταθμική ανάλυση (gravimetric analysis)

Στην σταθμική ανάλυση, η μάζα ενός προϊόντος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό την ποσότητας του αναλύτη. Ένα παράδειγμα σταθμικής ανάλυσης:



EXAMPLE A Gravimetric Calculation

A 10.00-mL solution containing Cl^- was treated with excess AgNO_3 to precipitate 0.436 8 g of AgCl . What was the molarity of Cl^- in the unknown?

Solution The formula mass of AgCl is 143.321. Precipitate weighing 0.436 8 g contains

$$\frac{0.436\ 8\ \text{g-AgCl}}{143.321\ \text{g-AgCl/mol AgCl}} = 3.048 \times 10^{-3}\ \text{mol AgCl}$$

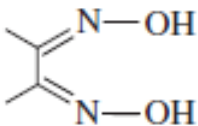
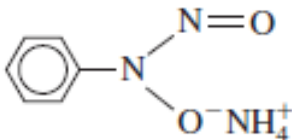
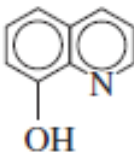
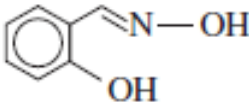
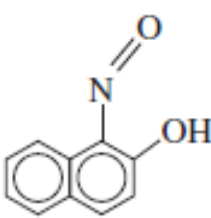
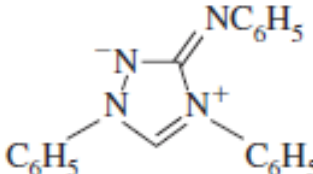
Because 1 mol of AgCl contains 1 mol of Cl^- , there must have been 3.048×10^{-3} mol of Cl^- in the unknown.

$$[\text{Cl}^-] = \frac{3.048 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.010\ 00\ \text{L}} = 0.304\ 8\ \text{M}$$

Representative gravimetric analyses

Species analyzed	Precipitated form	Form weighed	Interfering species
K ⁺	KB(C ₆ H ₅) ₄ *	KB(C ₆ H ₅) ₄	NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Mg ²⁺	Mg(NH ₄)PO ₄ · 6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Many metals except Na ⁺ and K ⁺
Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	CaCO ₃ or CaO	Many metals except Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺
Ba ²⁺	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
Ti ⁴⁺	TiO (5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline) ₂	Same	Fe ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Cu ²⁺ , C ₂ O ₄ ²⁻ , citrate, HF
VO ₄ ³⁻	Hg ₃ VO ₄	V ₂ O ₅	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻
Cr ³⁺	PbCrO ₄	PbCrO ₄	Ag ⁺ , NH ₄ ⁺
Mn ²⁺	Mn(NH ₄)PO ₄ · H ₂ O	Mn ₂ P ₂ O ₇	Many metals
Fe ³⁺	Fe(HCO ₂) ₃	Fe ₂ O ₃	Many metals
Co ²⁺	Co(1-nitroso-2-naphthoate) ₂	CoSO ₄ (by reaction with H ₂ SO ₄)	Fe ³⁺ , Pd ²⁺ , Zr ⁴⁺
Ni ²⁺	Ni(dimethylglyoximate) ₂	Same	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Bi ³⁺ , Au ³⁺
Cu ²⁺	CuSCN (after reduction of Cu ²⁺ to Cu ⁺ with HSO ₃ ⁻)	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
Zn ²⁺	Zn(NH ₄)PO ₄ · H ₂ O	Zn ₂ P ₂ O ₇	Many metals
Ce ⁴⁺	Ce(IO ₃) ₄	CeO ₂	Th ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺
Al ³⁺	Al(8-hydroxyquinolate) ₃	Same	Many metals
Sn ⁴⁺	Sn(cupferron) ₄	SnO ₂	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , As(III)
Pb ²⁺	PbSO ₄	PbSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , HCl, HNO ₃
NH ₄ ⁺	NH ₄ B(C ₆ H ₅) ₄ *	NH ₄ B(C ₆ H ₅) ₄	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr	AgBr	Cl ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
I ⁻	AgI	AgI	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	CuSCN	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
CN ⁻	AgCN	AgCN	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
F ⁻	(C ₆ H ₅) ₃ SnF	(C ₆ H ₅) ₃ SnF	Many metals (except alkali metals), SiO ₄ ⁴⁻ , CO ₃ ²⁻
ClO ₄ ⁻	KClO ₄	KClO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	Many metals except Na ⁺ , K ⁺
PO ₄ ³⁻	Mg(NH ₄)PO ₄ · 6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Many metals except Na ⁺ , K ⁺
NO ₃ ⁻	Nitron nitrate	Nitron nitrate	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	CO ₂ (by acidification)	CO ₂	(The liberated CO ₂ is trapped with Ascarite and weighed.)

Common organic precipitating agents

Name	Structure	Ions precipitated
Dimethylglyoxime		Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}
Cupferron		Fe^{3+} , VO_2^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ga^{3+} , Sn^{4+}
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , TiO^{2+}
Salicylaldoxime		Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naphthol		Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zr^{4+}
Nitron		NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , WO_4^{2-}
Sodium tetraphenylborate	$\text{Na}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , organic ammonium ions
Tetraphenylarsonium chloride	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \text{Cl}^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ClO_4^- , I_3^-

2. Καθίζηση (precipitation)

Το ιδανικό προϊόν μιας σταθμικής ανάλυσης πρέπει να είναι καθαρό, αδιάλυτο και ευκόλως διηθήσιμο, και θα πρέπει να έχει γνωστή σύσταση. Λίγες ενώσεις ικανοποιούν αυτές τις απαιτήσεις, αλλά με κατάλληλες τεχνικές οι ιδιότητες των ιζημάτων μπορούν να βελτιστοποιηθούν.

Τα σωματίδια που καθιζάνουν δεν θα πρέπει να είναι πολύ μικρά, έτσι ώστε να μην προκαλούν φράξιμο του ηθμού ή να περνούν μέσα από τον ηθμό. Μεγάλοι κρύσταλλοι έχουν λιγότερη επιφάνεια πάνω στην οποία μπορούν να προσκολληθούν ακαθαρσίες. Στο άλλο άκρο είναι τα κολλοειδή εναιωρήματα σωματιδίων που έχουν διαμέτρους περίπου στο εύρος 1–500 nm, και περνάνε μέσα από τον ηθμό. Οι συνθήκες καθίζησης προσδιορίζουν το μέγεθος των σωματιδίων.

Η αύξηση των κολλοειδών σωματιδίων σε μεγαλύτερα σωματίδια είναι θερμοδυναμικώς ευνοϊκή, επειδή η ενέργεια των ατόμων στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου είναι υψηλότερη από την ενέργεια των ατόμων στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Καθώς ένα σωματίδιο αυξάνει σε μέγεθος, το κλάσμα των ατόμων στην επιφάνεια μειώνεται.

Τα σωματίδια με μέγεθος νανόμετρων είναι πιο διαλυτά απ' ό,τι τα σωματίδια με μέγεθος μικρόμετρων. Η διεργασία κατά την οποία τα μικρά σωματίδια διαλύονται και τα μεγάλα αυξάνουν σε μέγεθος ονομάζεται ωρίμανση Ostwald (Ostwald ripening).

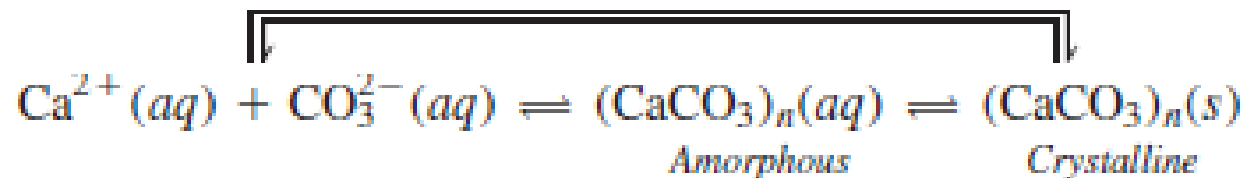
2. Καθίζηση (precipitation)

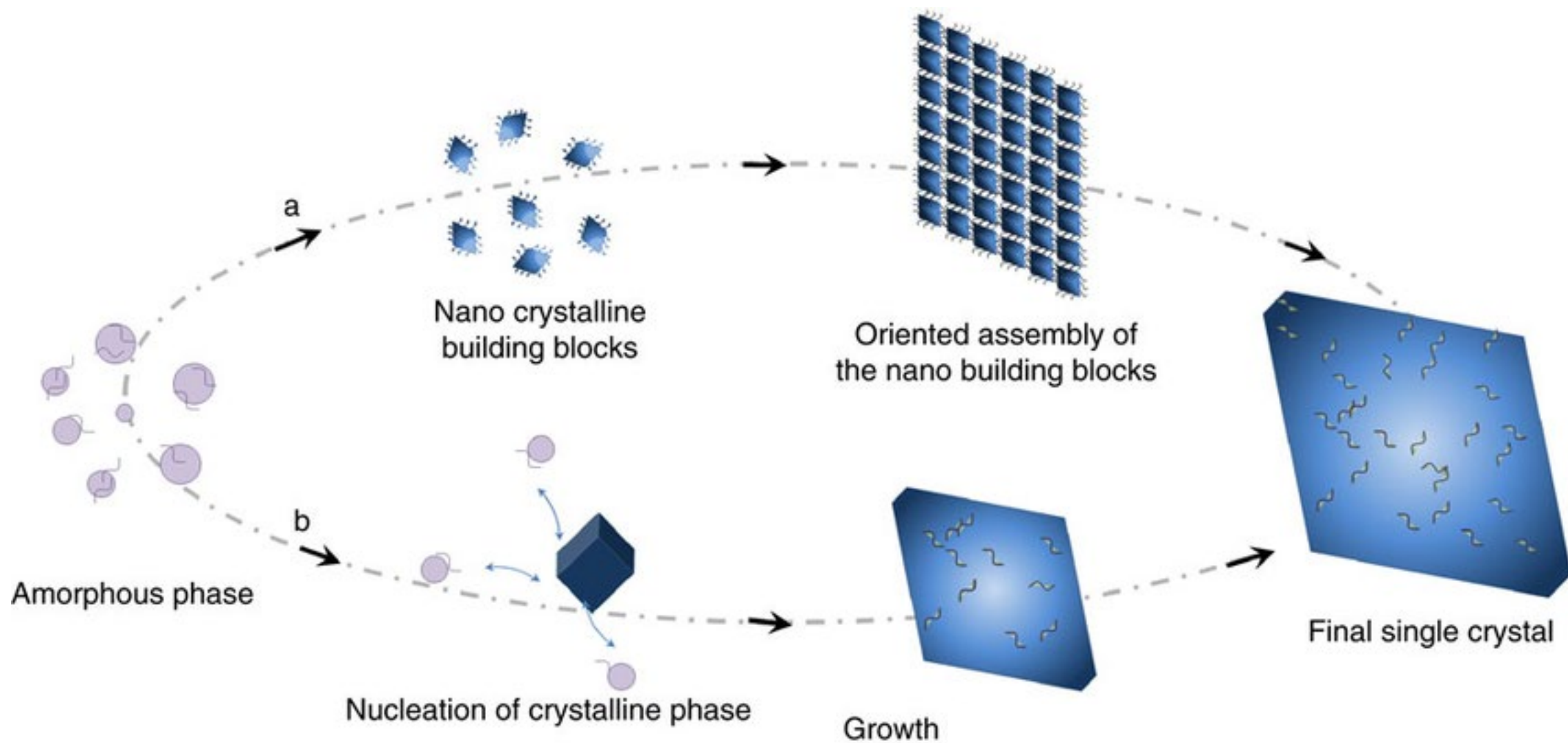
Ανάπτυξη κρυστάλλων

Για μικρό χρονικό διάστημα μετά την προσθήκη ιζηματοποιητή, το διάλυμα με τον αναλύτη περιέχει περισσότερη διαλυμένη ουσία απ' ότι επιβάλλεται από την ισορροπία. Αυτό το διάλυμα είναι υπέρκορο. Τότε η κρυστάλλωση συμβαίνει σε δύο στάδια: πυρήνωση και αύξηση μεγέθους σωματιδίων.

Στην πυρήνωση, οι διαλυμένες ουσίες δημιουργούν βότρυες επαρκούς μεγέθους, οι οποίοι αναδιοργανώνονται σε διατεταγμένη δομή, ικανή να δημιουργήσει μεγαλύτερα σωματίδια. Η πυρήνωση μπορεί να συμβεί σε αιωρούμενα σωματίδια ακαθαρσιών ή ανωμαλίες στην επιφάνεια του υάλινου δοχείου.

Στην αύξηση μεγέθους, μόρια, ιόντα ή άλλοι πυρήνες συμπυκνώνονται σε πυρήνα προς δημιουργία ενός μεγαλύτερου κρυστάλλου. Στην κρυστάλλωση, δημιουργείται ένα στερεό με μεγαλύτερου εύρους δομή.





2. Καθίζηση (precipitation)

Ανάπτυξη κρυστάλλων

Στην καθίζηση, η πυρήνωση εξελίσσεται ταχύτερα απ' ότι η αύξηση μεγέθους σ' ένα πολύ υπέρκορο διάλυμα, παράγοντας μικροσκοπικά σωματίδια ή, το χειρότερο, ένα κολλοειδές. Σε λιγότερο υπέρκορα διαλύματα, η πυρήνωση είναι βραδύτερη, κι έτσι οι πυρήνες μπορούν να αυξηθούν σε μεγαλύτερα και πιο διαχειρίσιμα σωματίδια.

Οι τεχνικές που συμβάλουν αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων περιλαμβάνουν:

1. Αύξηση της θερμοκρασίας για ν' αυξηθεί η διαλυτότητα και επομένως ο υπερκορεσμός.
2. Βραδεία προσθήκη του ιζηματοποιητή με καλή ανάμιξη, προς αποφυγή τοπικής κατάστασης υψηλού υπερκορεσμού, την στιγμή που προστίθεται ο ιζηματοποιητής στο διάλυμα.
3. Η χρήση μεγάλου όγκου διαλύματος, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις του αναλύτη και του ιζηματοποιητή να είναι χαμηλές.

2. Καθίζηση (precipitation)

Ομοιογενής καθίζηση

Στην ομοιογενή καθίζηση, ο ιζηματοποιητής δημιουργείται αργά μέσα σ' ένα αρχικά ομοιογενές διάλυμα, μέσω μιας χημικής αντίδρασης.

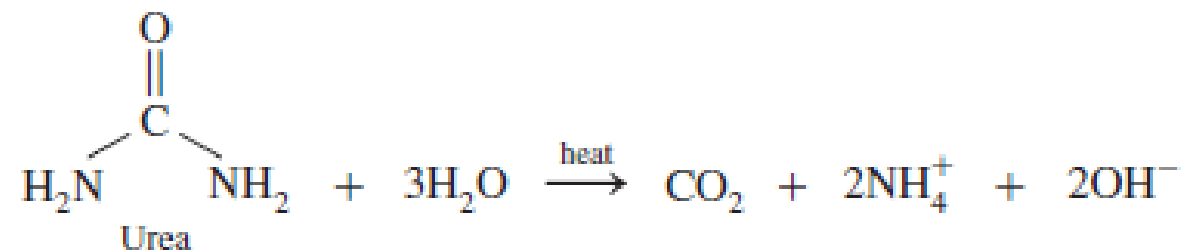
Αυτό είναι ευεργετικό γιατί, όταν η καθίζηση είναι αργή, η αύξηση μεγέθους των σωματιδίων υπερέχει σε σχέση με την πυρήνωση, για να δώσει μεγαλύτερα και καθαρότερα σωματίδια, τα οποία διηθούνται ευκολότερα.

Όταν η καθίζηση είναι ταχεία, η πυρήνωση τείνει να υπερέχει της κρυστάλλωσης και τα σωματίδια που δημιουργούνται είναι μικρά και διηθούνται δύσκολα.

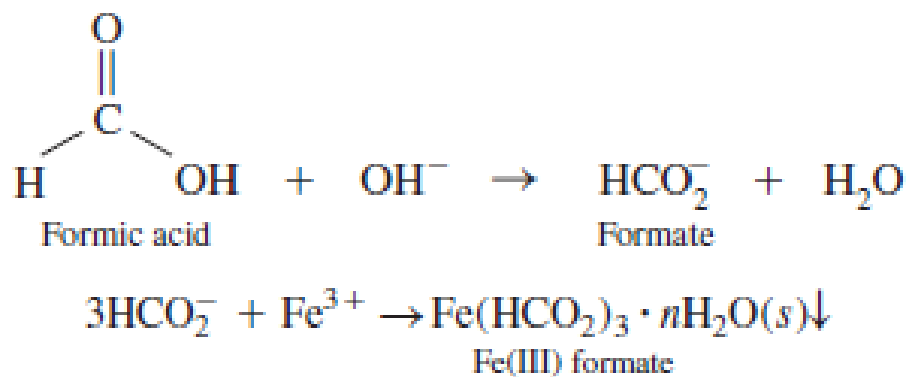
2. Καθίζηση (precipitation)

Ομοιογενής καθίζηση

Ένα παράδειγμα ομοιογενούς καθίζησης είναι ο αργός σχηματισμός φορμικού Fe(III) από ένα διάλυμα Fe(III) και φορμικού οξέος. Η καθίζηση ξεκινάει μέσω διάσπασης της ουρίας σε βραστό νερό για την αργή δημιουργία OH⁻:



Η σταδιακή παραγωγή OH⁻ ενισχύει το μέγεθος των σωματιδίων του ιζήματος φορμικού Fe(III):



Το ενυδατωμένο προϊόν του φορμικού Fe(III) δεν έχει καθορισμένη και σταθερή σύσταση. Γι' αυτό και θερμαίνεται στους 850 °C για 1 h, έτσι ώστε να διασπαστεί σε Fe₂O₃, το οποίο ζυγίζεται και υπολογίζεται η ποσότητα του Fe(III).

Common reagents used for homogeneous precipitation

Precipitant	Reagent	Reaction	Some elements precipitated
OH^-	Urea	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
OH^-	Potassium cyanate	$\text{HOCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{OH}^-$ Hydrogen cyanate	Cr, Fe
S^{2-}	Thioacetamide ^a	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
SO_4^{2-}	Sulfamic acid	$\text{H}_3\text{N}^+\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Dimethyl oxalate	$\text{CH}_3\text{OCCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Ca, Mg, Zn
PO_4^{3-}	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	Zr, Hf
CrO_4^{2-}	Chromic ion plus bromate	$2\text{Cr}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 10\text{H}^+$	Pb
8-Hydroxyquinoline	8-Acetoxyquinoline	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{N} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{N} \end{array} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} $	Al, U, Mg, Zn

2. Καθίζηση (precipitation)

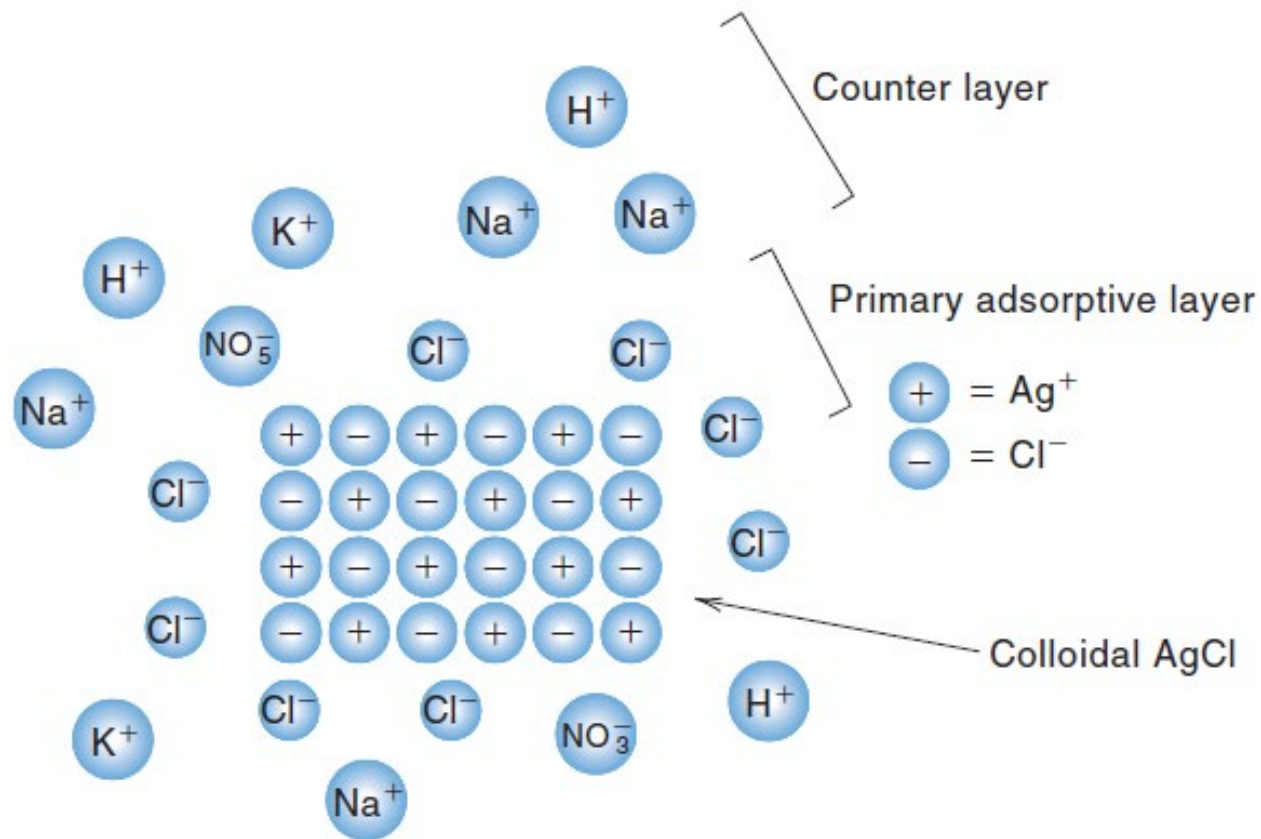
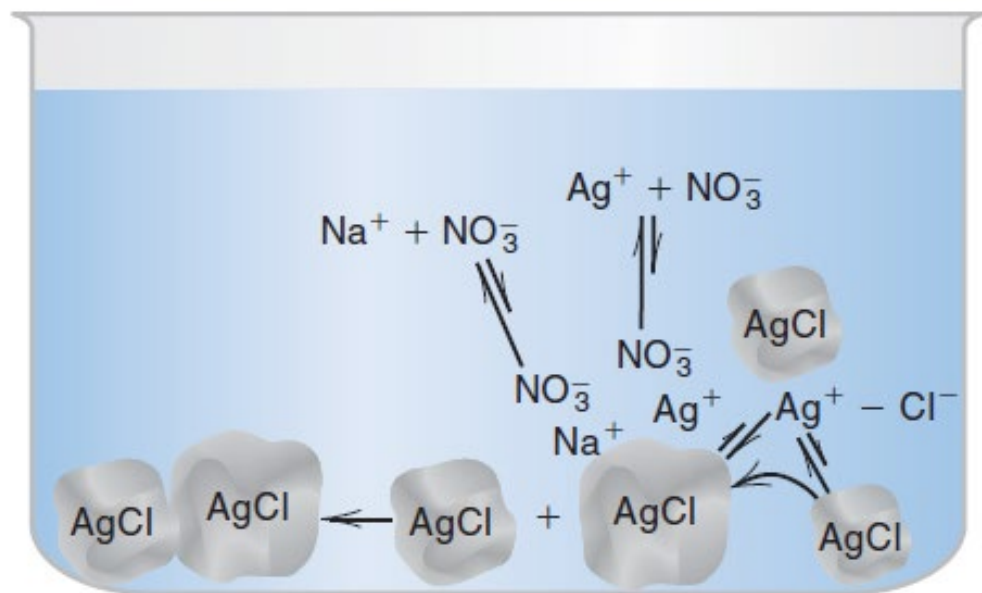
Καθίζηση υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη

Οι ιοντικές ενώσεις συνήθως καθιζάνουν υπό την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα δίνεται ο AgCl, ο οποίος δημιουργείται σε 0.1 M HNO_3 . Τα κολλοειδή σωματίδια του AgCl αυξάνουν σε μέγεθος μέσα σε διάλυμα που περιέχει περίσσεια Ag^+ , H^+ , and NO_3^- .

Η επιφάνεια των σωματιδίων έχει περίσσεια θετικού φορτίου εξαιτίας της προσρόφησης των επιπλέον ιόντων Ag στα εκτιθέμενα ιόντα Cl. Η θετικώς φορτισμένη επιφάνεια έλκει ανιόντα και απωθεί κατιόντα από το ιοντικό περιβάλλον των σωματιδίων. Τα θετικώς φορτισμένα σωματίδια και το αρνητικά φορτισμένο περιβάλλον αποκαλούνται μαζί «το ηλεκτρικό διπλό στρώμα». Τα κολλοειδή σωματίδια πρέπει να συγκρουστούν μεταξύ τους για να συνενωθούν.

Εντούτοις, το αρνητικά φορτισμένο ιοντικό περιβάλλον των σωματιδίων δρα απωστικά για τα σωματίδια. Τα σωματίδια πρέπει να έχουν επαρκή κινητική ενέργεια για να υπερκεράσουν την ηλεκτροστατική άπωση πριν μπορέσουν να συνενωθούν. Η θέρμανση υποβοηθά την συνένωση αυξάνοντας την κινητική ενέργεια.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη (για τον AgCl είναι το HNO_3) μειώνει το πάχος του ιοντικού περιβάλλοντος και επιτρέπει τα σωματίδια να έρθουν εγγύτερα πριν η ηλεκτροστατική άπωση γίνει σημαντική. Γι' αυτόν τον λόγο, οι περισσότερες σταθμικές καθιζήσεις γίνονται υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη.



2. Καθίζηση (precipitation)

Χώνευση (digestion)

Το υγρό από το οποίο καθιζάνει ή κρυσταλλώνει μια ουσία, ονομάζεται **μητρικό υγρό**. Μετά την καθίζηση, οι περισσότερες διαδικασίες απαιτούν μια περίοδο στασιμότητας υπό την παρουσία θερμού μητρικού υγρού.

Αυτή η επεξεργασία, η οποία ονομάζεται **χώνευση**, υποβοηθά την αργή ανακρυστάλλωση του ιζήματος. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνει και οι προσμίξεις τείνουν ν' αποβληθούν από τους κρυστάλλους.

2. Καθίζηση (precipitation)

Καθαρότητα (purity)

Οι προσροφημένες προσμίξεις δεσμεύονται στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Οι απορροφημένες προσμίξεις (μέσα στον κρύσταλλο) κατηγοριοποιούνται ως έγκλειστες (inclusions) ή περικλειστες (occlusions).

Οι έγκλειστές είναι ιόντα προσμείξεων που καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, οι οποίες φυσιολογικά καταλαμβάνονται από ιόντα του κρυστάλλου. Οι έγκλειστες είναι περισσότερο πιθανές όταν τα ιόντα μιας πρόσμιξης έχουν μέγεθος και φορτίο όμοιο με κάποιο από τα ιόντα του κρυστάλλου.

Οι περικλειστες είναι θύλακες προσμίξεων που είναι κυριολεκτικά εγκλωβισμένοι στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου που αυξάνει σε μέγεθος. Οι προσροφημένες, έγκλειστες και περικλειστες προσμίξεις ονομάζονται συν-ίζημα (coprecipitated).

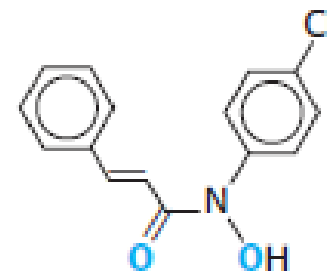
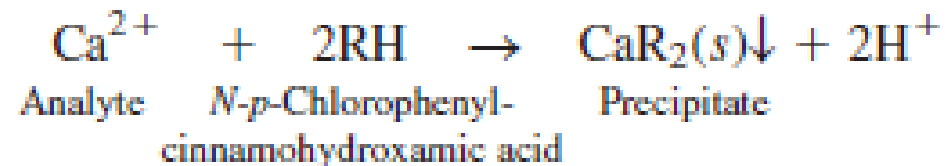
Δηλαδή, οι προσμίξεις καθιζάνουν μαζί με το επιθυμητό προϊόν, ακόμα κι αν δεν έχει γίνει υπέρβαση της διαλυτότητας της πρόσμιξης. Η συν-καθίζηση τείνει να χειροτερεύει σε κολλοειδή ιζήματα, όπως BaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, και $\text{Fe}(\text{OH})_3$, που έχουν μεγάλη επιφάνεια.

2. Καθίζηση (precipitation)

Καθαρότητα (purity)

Μερικές προσμίξεις μπορούν ν' αποφευχθούν με χρήση μιας ουσίας κάλυψης (masking agent), για την αποτροπή αντίδρασης με τον ιζηματοποιητή.

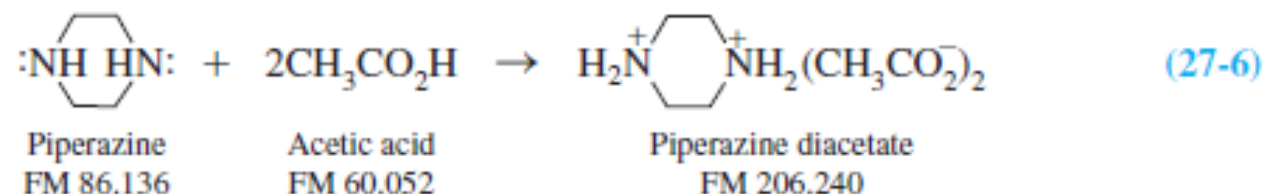
Για παράδειγμα, στην σταθμική ανάλυση των Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ή Ba^{2+} με το αντιδραστήριο *N-p*-χλωροφαινυλκινναμωυδροξαμικο οξύ, οι προσμίξεις όπως Ag^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , and Ga^{3+} διατηρούνται στο διάλυμα με περίσσεια KCN.



N-p-Chlorophenylcinnamohydroxamic acid (RH)
(ligand atoms are **bold**)

EXAMPLE Relating Mass of Product to Mass of Reactant

The piperazine content of an impure commercial material can be determined by precipitating and weighing the diacetate:¹²



In one experiment, 0.312 6 g of sample was dissolved in 25 mL of acetone, and 1 mL of acetic acid was added. After 5 min, the precipitate was filtered, washed with acetone, dried at 110°C, and found to weigh 0.712 1 g. Find the wt% of piperazine in the sample.

Solution For each mole of piperazine in the impure material, 1 mol of product is formed.

$$\text{Moles of product} = \frac{0.712 \text{ 1 g}}{206.240 \text{ g/mol}} = 3.453 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

This many moles of piperazine corresponds to

$$\text{Grams of piperazine} = (3.453 \times 10^{-3} \text{ mol}) \left(86.136 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.297 \text{ 4 g}$$

which gives

$$\text{Percentage of piperazine in analyte} = \frac{0.297 \text{ 4 g}}{0.312 \text{ 6 g}} \times 100 = 95.14\%$$

Βιβλιογραφία

Christian G.D., Dasgupta P.K., Schug K.A., **2014**. Analytical Chemistry, 7th Edition, Wiley, NJ, U.S.A.

Harris D.C., **2016**. Quantitative Chemical Analysis, 9th Edition, W. H. Freeman and Company, NY, U.S.A.