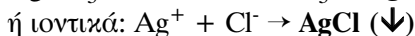
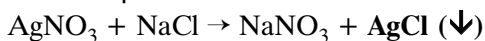


3.4 Σταθμική Ανάλυση

Η σταθμική ανάλυση είναι μια από τις πλέον ακριβείς και αναπαραγωγίσιμες μεθόδους της ποσοτικής ανάλυσης. Η ουσία που προσδιορίζεται μετατρέπεται εκλεκτικά σε **αδιάλυτο σώμα (ίζημα)** με μια αντίδραση **καταβύθισης**. Το ίζημα, στη συνέχεια, διαχωρίζεται με **διήθηση, ξηραίνεται ή πυρώνεται** μετατροπόμενο σε άλλη μορφή και τελικά **ζυγίζεται** με ακρίβεια. Από τη μάζα του τελικού προϊόντος και τον τύπο του υπολογίζεται η μάζα της αρχικής ουσίας.

Η μέθοδος λοιπόν στηρίζεται βασικά σε μια αντίδραση **καταβύθισης**. Σ' αυτή δυο διαφορετικά ιόντα όταν βρεθούν σε κοινό διάλυμα ενώνονται και δίνουν ένα τελικό προϊόν το οποίο είναι **αδιάλυτο** (καλύτερα πολύ λίγο διαλυτό στο διάλυμα). Έτσι αν σε διάλυμα AgNO_3 προστεθεί διάλυμα NaCl τότε τα ιόντα Ag^+ ενώνονται με τα Cl^- δίνοντας ένα λευκό ίζημα, AgCl . Η αντίδραση που παριστά το φαινόμενο είναι η:



3.4.1 Ταξινόμηση των σταθμικών μεθόδων ανάλυσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης διακρίνονται στις **άμεσες** και **έμμεσες**.

Στις **άμεσες μεθόδους** το προσδιοριζόμενο συστατικό διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος με τη μορφή καθαρής ουσίας, η οποία μπορεί να είναι το ίδιο το προσδιοριζόμενο συστατικό ή γνωστή ένωση καθορισμένης σύστασης που περιέχει το συστατικό, από το βάρος της οποίας υπολογίζεται το βάρος του προσδιοριζόμενου συστατικού. Π.χ. από το βάρος του ιζήματος του BaSO_4 μπορούμε να υπολογίσουμε το καθαρό βάρος των θειικών ($\text{SO}_4^{=}$) ανιόντων.

Στις **έμμεσες μεθόδους** έχουμε μεταβολή του βάρους δύο ή περισσότερων ουσιών ενός μίγματος με την ίδια χημική επίδραση ενός αντιδραστήριου. Π.χ. το βάρος ενός μίγματος Na_2SO_4 και K_2SO_4 διαλυόμενο σε νερό και με την προσθήκη BaCl_2 καθιζάνουν τα θειικά ως BaSO_4 . Έτσι από τα

Οι όροι **μάζα** και **βάρος** χρησιμοποιούνται αδιάκριτα στη σταθμική ανάλυση και δημιουργούν σύγχυση. Η σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη είναι: **$B=mg$** όπου **B** η δύναμη της της έλξης της γης πάνω στο σώμα και συμβολίζει το **βάρος** και **m** το αμετάβλητο μέτρο της ποσότητας της ύλης του σώματος και συμβολίζει τη **μάζα** και **g** η **επιτάχυνση** της βαρύτητας στο σημείο που πραγματοποιείται η ζύγιση. Έτσι τα δεδομένα και τα αποτελέσματα του προσδιορισμού στη αναλυτική ποσοτική ανάλυση βασίζονται σε μετρήσεις **μάζας** και όχι **βάρους**.

x g του μίγματος και ψ g του ιζήματος υπολογίζουμε την αναλογία του μίγματος των αλάτων του Na_2SO_4 και K_2SO_4 .

Συνηθίζεται η ταξινόμηση των άμεσων σταθμικών προσδιορισμών ανάλυσης να βασίζεται στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό ενός στοιχείου ή ιόντος ή ένωσης από το περιβάλλον του διαλύματος.

Σύμφωνα με αυτή την εκδοχή διακρίνουμε:

1. **σταθμικές μεθόδους καταβύθισης και**
2. **σταθμικές μεθόδους στηριζόμενες στην πτητικότητα μιας ουσίας**

Στην πρώτη κατηγορία όπως ήδη ελέγχθη καταβυθίζεται εκλεκτικά το ιόν που προσδιορίζεται με το αντιδραστήριο καταβύθισης. Ακολουθεί διήθηση και ζύγιση του ιζήματος.

Για παράδειγμα τα ιόντα Fe^{3+} καταβυθίζονται με διάλυμα αμμωνίας, NH_3 (aq) ή απλά NH_3 ως ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Το ίζημα διηθείται με κατάλληλο ηθμό και πυρώνεται οπότε μετατρέπεται σε Fe_2O_3 . Αυτό το τελευταίο ζυγίζεται (m g) και από την μάζα του και την αναλογία του τύπου υπολογίζεται η ποσότητα του Fe^{3+} που υπήρχε στο αρχικό δείγμα.

(Ar Fe = 56 και Ar O = 16 για ευκολία υπολογισμών)

σε 160 g Fe_2O_3 περιέχονται 112 g Fe

σε m g X;

$X = m \cdot (112/160)$

Σταθμικός συντελεστής
ή συντελεστής μετατροπής

Ο τελευταίος μάλιστα λόγος εδώ 112/160 λέγεται σταθμικός συντελεστής. Σε πιο εξειδικευμένα βιβλία μπορεί κανείς να αναζητήσει τους σταθμικούς συντελεστές πολλών στοιχείων στα αντίστοιχα ιζήματά τους.

Στη δεύτερη κατηγορία η μέθοδος στηρίζεται στην πτητικότητα μιας ουσίας. Έτσι αν ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης είναι μια πτητική ουσία ή γίνεται πτητική στις συνθήκες της αντίδρασης όπως τα H_2O , CO_2 κλπ., είναι δυνατόν ο προσδιορισμός να γίνεται με την μεταβολή μάζας.

Δηλαδή μπορεί να ζυγίζεται η ουσία πριν και μετά τη θέρμανση ή πύρωση και από την απώλεια μάζας υπολογίζεται η ποσότητα του πτητικού προϊόντος. Έτσι π.χ. προσδιορίζεται το κρυσταλλικό νερό πολλών ενύδρων ενώσεων ή το ποσοστό υγρασίας διαφόρων ουσιών.

Επίσης είναι δυνατόν το πτητικό προϊόν να δεσμεύεται από μια κατάλληλη παγίδα. Τότε η αύξηση μάζας της παγίδας παριστά την μάζα του πτητικού προϊόντος.

3.4.2 Προϋποθέσεις και στάδια σταθμικής ανάλυσης

Κάθε αντίδραση καταβύθισης δεν μπορεί να αποτελεί τη βάση για μια σταθμική μέθοδο. Για να γίνει αυτό πρέπει να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις όπως:

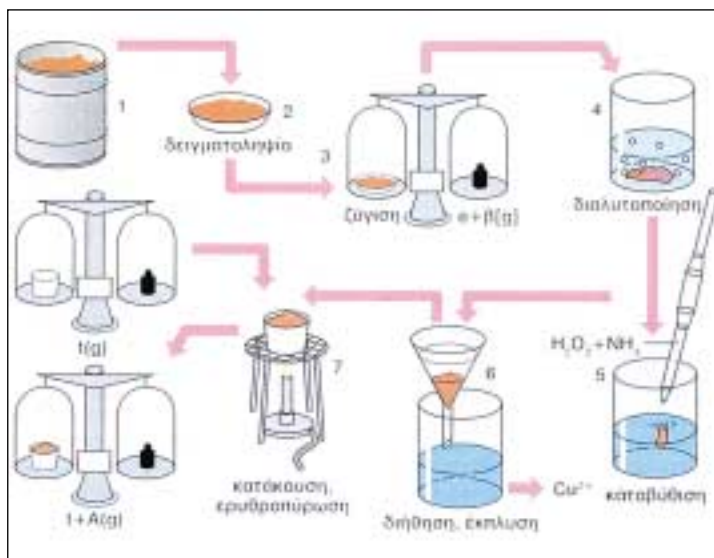
1. να είναι το δυνατόν ποσοτική ή το ίζημα να έχει τη μικρότερη δυνατή διαλυτότητα
2. το ίζημα να διηθείται εύκολα
3. η τελική μορφή με την οποία το ίζημα θα ζυγιστεί να είναι σταθερή και γνωστή.

Υπάρχουν πίνακες που δίνουν τη διαλυτότητα των διαφόρων ενώσεων οι οποίοι δίνονται ως πίνακες ιζημάτων. Αυτοί μπορούν να χρησιμοποιούνται για να βρούμε κανείς το ίζημα που θα σχηματίζεται κάθε φορά που αναμειγνύονται δύο διαλύματα και έρχονται σε επαφή τα διάφορα ιόντα μεταξύ τους. Επίσης ο πίνακας αυτός διευρύνθηκε με οργανικά αντιδραστήρια τα οποία καταβυθίζουν εκλεκτικά, κάτω από ορισμένες συνθήκες και κύρια το pH του διαλύματος, πολλά κατιόντα κυρίως.

Τα **στάδια** της πορείας μιας σταθμικής μεθόδου ανάλυσης είναι:

1. Η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος (προκαταρκτική κατεργασία – δειγματοληψία)
2. Η ακριβής ζύγιση της ποσότητας του δείγματος
3. Η διάλυτοποίηση του δείγματος
4. Η ρύθμιση των συνθηκών πριν από την αντίδραση καταβύθισης π.χ. αραιώση, μεταβολή του αριθμού οξείδωσης, η ρύθμιση και διατήρηση του pH του διαλύματος, δέσμευση ιόντων που παρεμποδίζουν την αντίδραση κ.λπ.
5. Η καταβύθιση με την προσθήκη του κατάλληλου αντιδραστηρίου (συνήθως εν θερμώ)
6. Η πέψη του ιζήματος
7. Η διήθηση και η έκπλυση του ιζήματος με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου ηθμού και διαλύματος ηλεκτρολύτη αντίστοιχα.

Το προϊόν της αντίδρασης καταβύθισης πρέπει να διηθείται εύκολα, να έχει χαμηλή διαλυτότητα, να μην αντιδρά με τα συστατικά της ατμόσφαιρας και είναι γνωστής σύστασης μετά τη ξήρανση – θέρμανση.



Σχήμα 3.6: Τα στάδια μιας σταθμικής ανάλυσης.
(Οι αριθμοί στο σχήμα δεν αντιστοιχούν με εκείνους στο κείμενο)

8. Η ξήρανση ή πύρωση του ιζήματος
9. Η ζύγιση του ιζήματος
10. Ο υπολογισμός της ποσότητας του υπό προσδιορισμό στοιχείου, ιόντος ή ένωσης
11. Η εκτίμηση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων

Ας δούμε, περιληπτικά, τα κυριότερα στάδια, τα οποία δίνονται στο σχήμα 3.6.

Η προετοιμασία του διαλύματος.

Το διάλυμα στο οποίο θα γίνει η καταβύθιση υφίσταται κάποιες προκαταρκτικές διαδικασίες με σκοπό να απομακρυνθούν οι ουσίες που παρενοχλούν. Επιπλέον ρυθμίζονται οι συνθήκες καταβύθισης έτσι ώστε η διαλυτότητα του ιζήματος να είναι η ελάχιστη δυνατή και η μορφή του κατάλληλη για διήθηση. Παράγοντες που πρέπει να ρυθμιστούν είναι: ο όγκος του διαλύματος που θα διηθηθεί, η περιοχή συγκέντρωσης της ουσίας που προσδιορίζεται, η θερμοκρασία και κύρια το pH του διαλύματος. Κατά κανόνα δε χρειάζονται άλλοι ιδιαίτεροι διαχωρισμοί μια και οι καταβυθίσεις, κύρια σε ελεγχόμενο pH, είναι εκλεκτικές.

Η καταβύθιση.

Οι συνθήκες κατά την διάρκεια της καταβύθισης πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να εξασφαλίζονται αφενός η **μικρή διαλυτότητα** του ιζήματος και αφετέρου το **μεγάλο μέγεθος των κρυστάλλων** που θα σχηματισθούν. Το μεγάλο μέγεθος των κρυστάλλων εκτός του ότι κάνει το ίζημα πιο εύκολα διηθήσιμο το κάνει και καθαρότερο, απαλλαγμένο προσμείξεων.

Για τους λόγους αυτούς η καταβύθιση γίνεται με :

- 1 αραιό διάλυμα της ουσίας.
- 2 διάλυμα του αντιδραστηρίου που πρέπει να είναι και αυτό αραιό. Η προσθήκη του να γίνεται με συνεχή ανάδευση ώστε να αποφεύγονται τοπικοί κορεσμοί.
- 3 διαλύματα σχετικά θερμά. Τότε η διαλυτότητα αυξάνει, συνήθως. Το κύριο μέρος του ιζήματος θα καταβυθιστεί ενώ το υπόλοιπο όταν το διάλυμα ψυχθεί.
- 4 μικρή περίσσεια, περίπου 10%, του αντιδραστηρίου καταβύθισης ώστε να μειώνεται η διαλυτότητα του ιζήματος.

Οι παραπάνω συνθήκες προσφέρουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- δεν επιτρέπουν την καταβύθιση προσμείξεων
- ο χαμηλός ρυθμός καταβύθισης δεν επιτρέπει τις προσμείξεις αυτές να παγιδεύονται στο ίζημα που καταβυθίζεται
- οι μεγάλοι κρύσταλλοι δεν προσροφούν στην επιφάνειά τους τέτοιες προσμείξεις.

Η πέψη του ιζήματος.

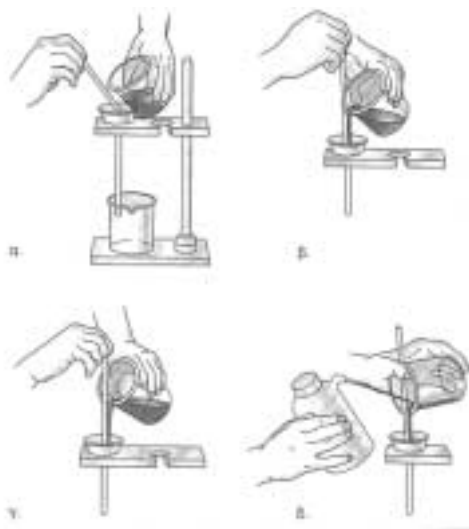
Γενικά οι μικροί κρύσταλλοι, έχοντας μεγάλη επιφάνεια, έχουν μεγαλύτερη σχετική διαλυτότητα από τους μεγάλους κρυστάλλους. Έτσι λοιπόν όταν το αρχικό ίζημα, που μπορεί να είναι μικροκρυσταλλικό, παραμείνει αρκετό χρόνο σε επαφή με το λεγόμενο *μητρικό υγρό* (το διάλυμα από το οποίο καταβυθίστηκε) τότε οι μικροί κρύσταλλοι επαναδιαλύονται και επανακαταβυθίζονται ως πιο μεγάλοι και πιο «τέλειοι». Αυτή η διαδικασία της παραμονής (συνήθως σε ατμόλουτρο) οδηγεί σε *συσσωμάτωση* των μικρών

κόκκων ακόμα και αν αυτοί ανήκουν στην κολλοειδή διάσταση (κατάσταση). Για τον ίδιο λόγο όταν το ιζήμα εκπλένεται στον ηθμό, καλόν είναι, αυτό να γίνεται όχι με νερό αλλά με αραιό διάλυμα ηλεκτρολύτη. Και αυτό για να αποφεύγεται το αντίθετο της πέψης που οδηγεί σε μετατροπή του κρυσταλλικού ιζήματος σε κολλοειδές. Το φαινόμενο αυτό καλείται *πεπτιδοποίηση* (peptization) ή αποσυσσωμάτωση.

Η έκπλυση και διήθηση του ιζήματος.

Το ιζήμα είναι δυνατόν στην επιφάνειά του να συγκρατεί προσμείξεις ή ιόντα από το μητρικό υγρό. Για την απομάκρυνσή τους αυτό πρέπει να ξεπλένεται επάνω στον ηθμό. Η έκπλυση πρέπει να γίνεται με νερό ή στις περισσότερες περιπτώσεις με αραιό διάλυμα ηλεκτρολύτη, ώστε να αποφεύγεται η μετατροπή του σε κολλοειδές (αποσυσσωμάτωση).

Αφού το ιζήμα εκπλυθεί κατάλληλα διηθείται. Η τεχνική της διήθησης έχει πολλές παραλλαγές και δυνατότητες ανάλογα με το είδος του ιζήματος (μέγεθος κόκκων). Γίνεται με χωνί και ηθμό είτε χάρτινο είτε γυάλινο είτε από πορσελάνη. Η τεχνική με χωνί φαίνεται στο κατωτέρω σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Η τεχνική της διήθησης, ποσοτικής μεταφοράς του ιζήματος, με χωνί και χάρτινο ηθμό.

Οι χάρτινοι ηθμοί (οι λεγόμενοι χωρίς στάχτη ή με γνωστή ποσότητα στάχτης), ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους. Αυτό στο κουτί που τους περιέχει φαίνεται από το χρώμα της χαρακτηριστικής ταινίας στο καπάκι του κουτιού. Έτσι έχουμε:

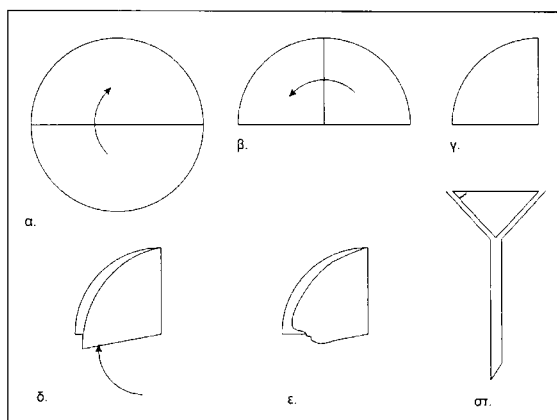
Χρώμα ταινίας (ή No στους Whatman)	Έζημα (κόκκοι)
Μπλε ή κόκκινο (42)	λεπτοκρυσταλλικό π.χ. BaSO_4
Λευκό (40)	μέση διάσταση π.χ. οξαλικό Ca ή AgCl
Μαύρο (41)	μεγάλοι κρύσταλλοι π.χ. $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Οι No 40 έχουν διάμετρο πόρων 8 μm και ταχύτητα διήθησης 340 s/100 mL.

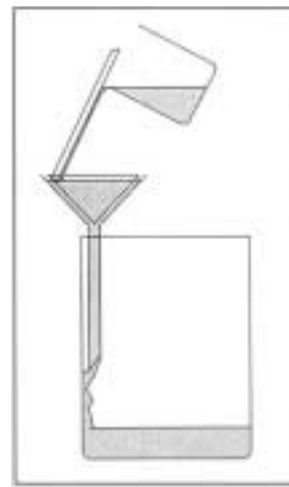
Οι No 41 έχουν διάμετρο πόρων 20-25 μm και ταχύτητα διήθησης 54 s/100 mL.

Οι No 42 έχουν διάμετρο πόρων 2,5 μm και ταχύτητα διήθησης 1870 s/100 mL.

Οι ηθμοί αυτοί, όντας κυκλικοί στην συσκευασία τους, αναδιπλώνονται με ορισμένο τρόπο. Στο κατωτέρω σχήμα 3.8 φαίνεται ένας ορθός τρόπος αναδίπλωσης.



Σχήμα 3.8: Δίπλωμα χάρτινου ηθμού.
Το κόψιμο για καλή πρόσφυση.



Διήθηση με χωνί

Για ιζήματα που δεν προορίζονται να πυρωθούν σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιούνται γυάλινοι ηθμοί. Πρόκειται για φίλτρα τύπου χωνευτηρίου με πυθμένα από συντηγμένο γυαλί και με ορισμένη διάμετρο πόρων. Λέγονται και ηθμοί Gooch. Χαρακτηρίζονται ανάλογα με το πορώδες τους σαν F (fine= λεπτοί πόροι), M (medium = μέσοι) και C (coarse = σκληροί) ή σαν G3 ή G4 ανάλογα με την εταιρία κατασκευής. Όταν χρησιμοποιούνται οι ηθμοί αυτοί η διήθηση γίνεται με ελαττωμένη πίεση (υπό κενό, όπως λέγεται) με την βοήθεια μιας υδραντλίας (δες σχήμα 3.9).



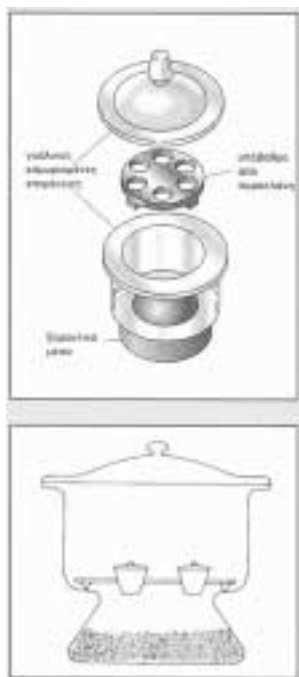
Σχήμα 3.9: Διάταξη διήθησης υπό ελαττωμένη πίεση. Δεξιά η υποδοχή για την υδραντλία.

Μετά το τέλος της διήθησης ακολουθεί όπως ελέγχθη η έκπλυση με μικρές ποσότητες του υγρού έκπλυσης (νερού ή αραιού διαλύματος ηλεκτρολύτη). Το τέλος της έκπλυσης πιστοποιείται με ανίχνευση των ιόντων που συγκρατούσε το ιζημα και τα οποία απομακρύνθηκαν με αυτή. Π.χ. στην έκπλυση του AgCl για απομάκρυνση Cl^- αυτά ανιχνεύονται στα υγρά έκπλυσης με αραιό διάλυμα AgNO_3 .

Η ξήρανση ή πύρωση του ιζήματος.

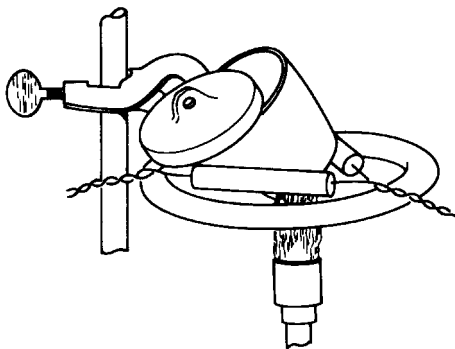
Αν το ιζημα είναι σε μορφή κατάλληλη για να ζυγιστεί, τότε αυτό **ξηραίνεται** για απομάκρυνση του νερού ή του ηλεκτρολύτη που συγκρατεί. Αυτό γίνεται σε πυριατήριο στους $110 - 120^\circ \text{C}$ για μια έως δύο ώρες, μιλώντας πάντα για γυάλινους ηθμούς, οι οποίοι έχουν προζυγιστεί με ακρίβεια. Στην συνέχεια ψύχεται σε ξηραντήρα και ζυγίζεται «μέχρι σταθερού βάρους». Το τελευταίο σημαίνει επανάληψη της διαδικασίας θέρμανσης - ψύξης μέχρις ότου δύο τελευταίες συνεχόμενες ζυγίσεις να δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα.

Αν το ιζημα πρόκειται να μετατραπεί σε άλλη πιο κατάλληλη μορφή (όπως π.χ. τα υδροξείδια τύπου $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x$



Εκόνα ξηραντήρα

H_2O μετατρέπονται σε οξείδια Fe_2O_3) πυρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία. Τότε το χάρτινο φίλτρο θα μεταφερθεί με προσοχή σε χωνευτήριο, συνήθως, πορσελάνης το οποίο έχει κατάλληλα προζυγιστεί. Στην αρχή με χαμηλή φλόγα θα εκδιωχθεί το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας και μετά σε φούρνο ή με λύχνο θα καεί το φίλτρο (σταθερή στάχτη...) και θα πυρωθεί το υλικό σε $600 - 900\text{ }^\circ\text{C}$. Το κατωτέρω σχήμα 3.10 δείχνει την θέση του χωνευτηρίου και του πώματος κατά την πύρωση.



Σχήμα 3.10: Αποτέφρωση του ηθμού στο χωνευτήριο.

Στην συνέχεια το χωνευτήριο ψύχεται στον ξηραντήρα αφού ψυχθεί για πολύ λίγο στον αέρα ώστε να μην εισαχθεί σε αυτόν ερυθροπυρωμένο. Ζυγίζεται πάλι μέχρι σταθερού βάρους και από τη διαφορά βάρους βρίσκεται η μάζα του τελικού υλικού.

Υπολογισμοί.

Αφού ο τύπος και βέβαια η μάζα του τελικού υλικού που ζυγίζεται είναι γνωστός, μπορεί κανείς να υπολογίσει την μάζα του αρχικά ζητούμενου στοιχείου ή ένωσης.

Για παράδειγμα σε ορνικό του σιδήρου ζητείται η % περιεκτικότητά του σε σιδήρο. Αν ζυγίστηκαν m g από το ξηρό ορνικό και παρήχθησαν τελικά m_1 g Fe_2O_3 , τότε η μάζα του σιδήρου στο αρχικό δείγμα είναι:

$$m_{\text{Fe}} = m_1 \cdot (112/160),$$



εικόνα πυριατηρίου

όπου η Ατ του Fe είναι 56 ή 56g/mol. Ο συντελεστής (για τη συγκεκριμένη περίπτωση) 112/160 λέγεται **σταθμικός συντελεστής** και μετατρέπει την μάζα του τελικού υλικού σε μάζα του ζητούμενου με βάση την στοιχειομετρία του τύπου. Τελικά αν θέλει κανείς ένα γενικό τύπο που να δίνει την % περιεκτικότητα του αρχικού υλικού στο ζητούμενο, θα είναι:

$$\% = (\text{μάζα ιζήματος} \cdot \text{σταθμικό συντελεστή} / \text{μάζα δείγματος}) \cdot 100$$

ο οποίος προκύπτει ως εξής:

στα 160 g Fe_2O_3 περιέχονται 112 g Fe
 m_1 X;

$$x = m_1 \cdot 112/160 \text{ g Fe}$$

οπότε για την %w/w περιεκτικότητα του ορυκτού σε Fe:

στα m g ορυκτού περιέχονται $m_1 112/160$ g Fe
100 X;

$$X = m_1 \cdot (112/160) \cdot (100/m) \text{ gFe\% w/w}$$

Ακολουθεί υπόδειγμα του φύλλου ημερολογίου σταθμικής ανάλυσης, το οποίο πρέπει να κρατείται σε κάθε εργαστηριακή άσκηση.