



GRABIMETRIAK

Oreka Desberdinen Aplikazioak
7.6 GAIA



INDIZEA

- 1.- Analisi Bolumetrikoa. Sarrera
- 2.- Hauspeaketa Bolumetriren aplikazioak
- 3.- Azido-base bolumetriren aplikazioak
- 3.- Konplexu eraketa bolumetriren aplikazioak
- 4.- Erredox bolumetriren aplikazioak
- 6.- Grabimetriak
 - I. Sarrera
 - II. Analisi grabimetrikoaren etapak
 - a) Hauspeaketa eta digestioa
 - b) Iragazpena eta ikuzketa
 - c) Lehorketa, kaltzinazioa eta pisaketa
 - III. kalkuluak



I. Sarrera

Analisi grabimetrikoan produktu baten **pisua** erabiltzen da analito kantitatea determinatzeko \Rightarrow neurketaren oinarria: **PISAKETA**. Neurtutako produktua analitoa bera edo honekin estekiometrikoki erlazionatutako konposatu bat izan daiteke. Balantza analitiko batek 4 hamartar.

Metodo grabimetriko motak :

1. Analitoa barne duen konposatu baten lurrinketa eragin eta laginean gertatutako pisu aldaketa neurtu (**lurrinketa** metodo ez-zuzena). Batzuetan era absorbatzaileak ere erabil daitezke.
2. Analitoa barne duen konposatu bat hauspeatu, iragazi, lehortu eta pisatu (**hauspeaketa** metodoa). Guk praktiketan erabilitakoa
3. Analitoa elektrodo batetan ezarri elektrolitikoki eta elektrodoan gertatutako pisu aldaketa neurtu (**elektrograbimetria**)

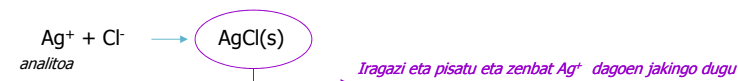


I. Sarrera

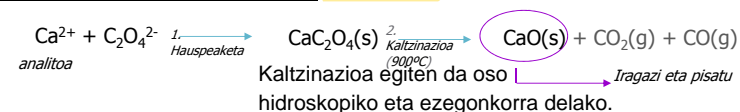
Analisi grabimetrikoan produktu baten **pisua** erabiltzen da analito kantitatea determinatzeko \Rightarrow neurketaren oinarria: PISAKETA.

ADIBIDEAK

- *Cl⁻-ren determinazioa Ag⁺-rekin*



- *Ca²⁺-ren determinazioa CaO moduan: bi urratsetan*



Baliagarria izateko: Banatu ahal izateko behar diren baldintzak

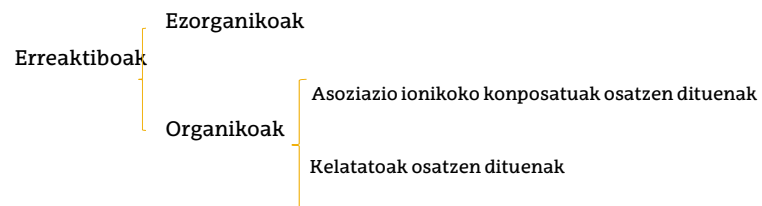
1. Banatze-prozedura kuantitatiboa. Produktua disolbaezina. Hauspeatzailea soberan.
2. Produktua iragazteko erreza, purutasun handikoa eta konposizio ezaguna



I. Sarrera

Hauspeaketa. Erreaktibo hauspeatzaileak

Espezifikotasuna behar da



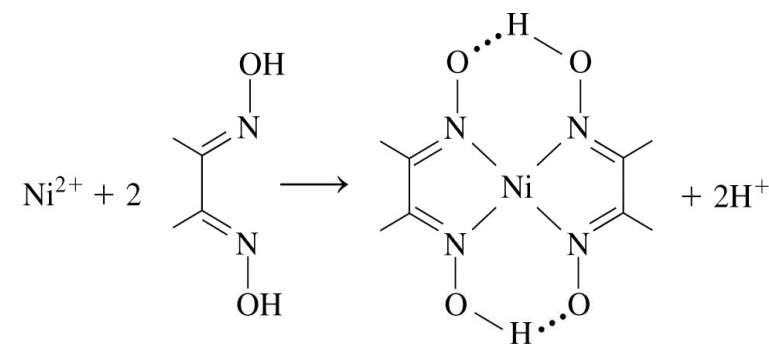
Erreaktibo organiko gehiengoak, kelatoak osatzen dituztenak, talde elektroemaileak dituzte, beraz, katioi metalikoekin interakzionatzerakoan, hauek eraztun heteroziklikoko parte batean bihurtzen dira. Adibidez .Ni²⁺ dimetilglioximarekin.

Hurrengo Taulan (26.1) agertzen dira gehien ezagutzen diren hauspeaketa analitikoak.

Eta 26.2 Taulan. Erreaktibo hauspeatzaile organiko batzuk.

5

I. Sarrera



DMG FM 58.69
Bis(dimethylglyoximate)nickel(II) FM 288.91

Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8e

© 2011 W. H. Freeman



6

I. Sarrera

TABLE 26-1 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⁺ , TI ⁺ , 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 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-naphtholate) 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 (a ter 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(cup erron) 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	
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
PO ₄ ³⁻	Mg(NH ₄)PO ₄ · 6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Many metals except Na ⁺ , K ⁺
NO ₂ ⁻	Nitron nitrate	Nitron nitrate	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , 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.)

Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8e
© 2011 W. H. Freeman

7

I. Sarrera

TABLE 26-2 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	Na ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , organic ammonium ions
Tetraphenylarsonium chloride	(C ₆ H ₅) ₄ As ⁺ Cl ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , I ₃ ⁻

Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8e
© 2011 W. H. Freeman

8

II. Analisi grabimetrikoaren etapak

Orokorrean, **analisi grabimetriko** batean ondorengo **urratsak jarraitzen dira** :

Lagina disolbatu.

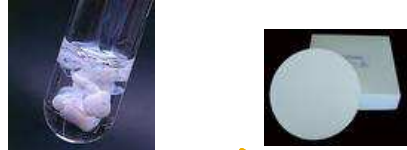
a. Hauspeaketa eta digestioa

b. Iragazpena eta garbiketa

c. Lehorketa ($\approx 100^\circ\text{C}$) edo kaltzinazioa ($\approx 1000^\circ\text{C}$)

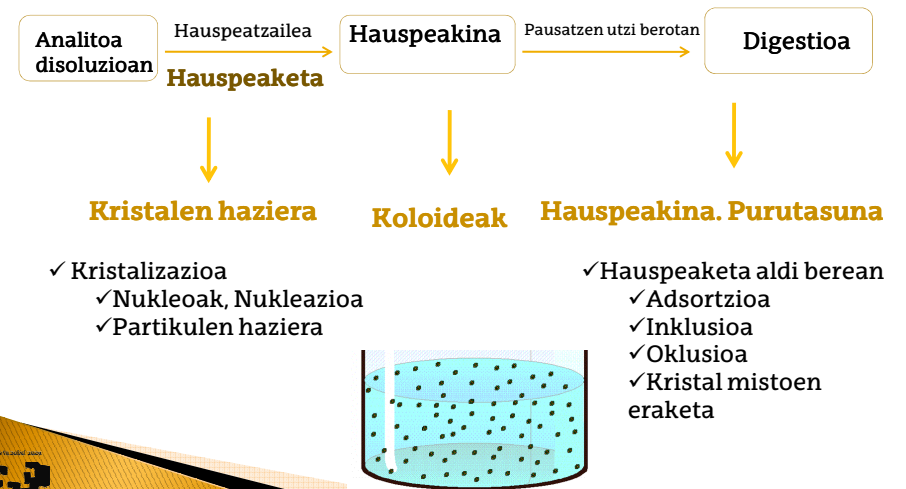
d. Pisaketa

e. Kalkuluak



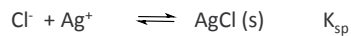
a. Hauspeaketa eta digestioa

Lagina disoluzioan jarri behar da, ahal den baldintza egokietan; bolumena, analitoaren kontzentrazioa eta pH-a.



a. Hauspeaketa eta digestioa

PARTIKULA TAMAINA Garrantzitsua!



$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{sp} \rightarrow$ **HAUSPEAKINA SORTU**

Hauspeaketa eragiteko: Ag^+ disoluziora gehitu

Ag^+ asko bapatean gehitu

Nukleazioa azkarragoa partikulen hazkuntza baino zilar partikula txiki askoz osatutako suspentsio bat izango dugu eta hori ez da komeni.

Partikula TXIKIZ osatutako suspentsioa

Ez dira disoluzioaren hondora joaten, flotatzen gelditzen dira.

Ag^+ piskanaka gehitu

Nukleazio geldoa, nukleoak handitu

Partikula **HANDIZ** osatutako suspentsioa

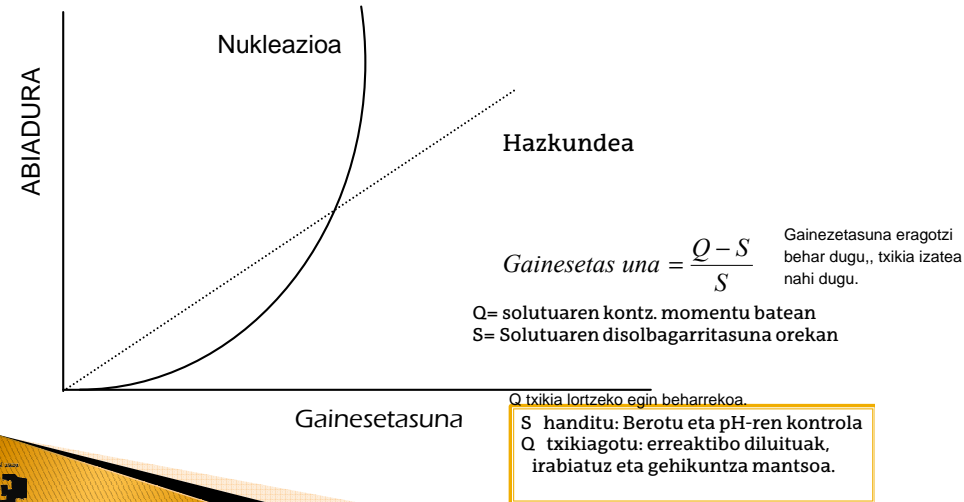
IRAGAZPENA ERRAZAGOA

Erreaktiboa diluituak, gehikuntza mantsoa. Hauspeakina nabarmenki handiagoa eta iragazteko errazagoa.

Arazo nagusia hemen partikula tamaina da: hauspeatzailea azkarregi botatzen bada nukleazioa handiegi izango da partikulen tamaina baino eta beraz, partikula txikiak izango ditugu.

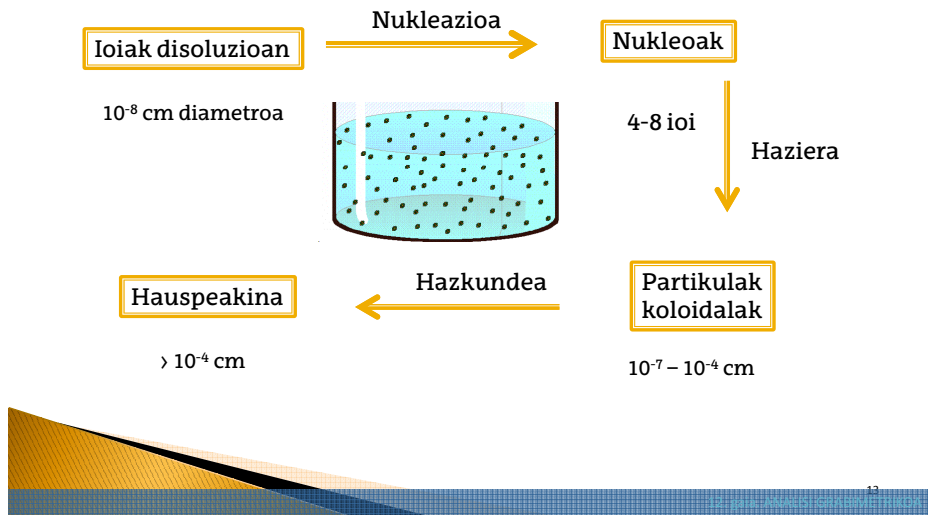
a. Hauspeaketa eta digestioa

PARTIKULA TAMAINA



a. Hauspeaketa eta digestioa

Eskematikoki

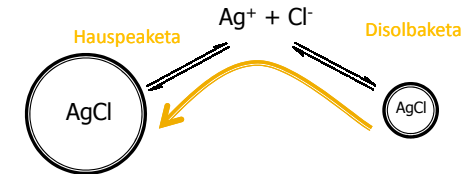


a. Hauspeaketa eta digestioa

PARTIKULA TAMAINA

DIGESTIOA: hauspeatzailea gehitu ondoren, hauspeakina **berotan** mantentzea denbora batetan jatorrizko disoluzioan. Hauspeakina jatorrizko disoluzioan eta berotan mantendu behar da. Honela partikulen tamaina handitzea sustatuko da.

HELBURUA: hauspeakinaren partikula tamaina handitzea da. Disoluzioa berotan mantenduz lortzen da.



- AgCl solidoan, partikula handiak eta txikiak, orekan Ag^+ eta Cl^- ioiekin.
- Partikula txikiak partikula handiak baino disolbagarriagoak.
- Hauspeaketa oreka dinamikoa da, **beraz partikula handiak geroz eta handiagoak eta txikiak geroz eta txikiagoak** \Rightarrow **HAUSPEAKINA ZAHARTU.**
- Prozesu hau azkarragoa da berotan egiten bada.

14

a. Hauspeaketa eta digestioa

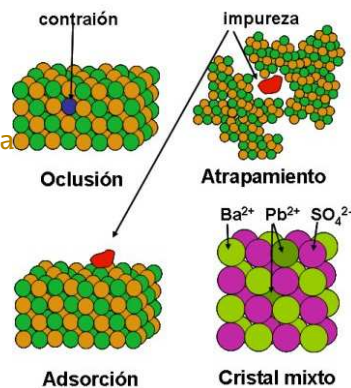
Hauspeakinaren purutasuna

Analisian lortzen diren hauspeakinak eraman ditzaken disoluziotik disolbagarriak diren beste osagaiak, eta honela hauspeakina "kutsatu" egiten dela esan genezake.

ALDI BEREKO HAUSPEAKETA

Metal gehiago badaude, arazoak eman daitteke hauspeaketan:

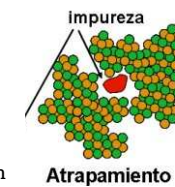
- ✓ Adsortzioa
- ✓ Inklusioa edo harrapaketa
- ✓ Oklusioa
- ✓ Kristal mistoen eraketa



a. Hauspeaketa eta digestioa

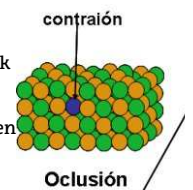
Inklusioa edo harrapaketa.

Hazten den heinean ezpurutasunak harrapaturik geratzen dira kristalaren barnean. Prozedura zinetikoa da, zenbat eta azkarrago izan hazkunde kristalinoa gero eta aukera gehiago ezpurutasunak harrapaturik geratzeko.



Oklusioa

Ezpurutasun ionikoak kristal sareko leku batzuk modu aleatorioan okupatzen dituzte, sareko ioi batzuk ordezkatuz



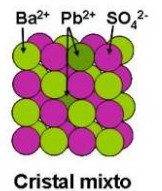
Adsorción

Ezpurutasunak kristalaren gainazalean biltzen dira.



Kristal mistoen eraketa

Sare kristalinoaren ioi bat beste ioi batengatik ordezkatzen da



b. Iratzpena eta ikuzketa

Hauspeakina lortu ondoren iragazi egin behar da jatorrizko disoluziotik banatzeko. Tamaina egokia bada, arazorik ez da egongo iragazpena egiteko.

Hauspeakina Banatu eta ikuzi

Hauspekin ontzia ondo garbitua

iragazpapa

iragazia

Kaxan etorri behar dira dituen aztarnak, kiskaltzerakoan kontuan hartzeko

Iragazketan solidoa nahi denean, konikoa erabiltzen da, bestela, likidoa nahi bada tolestutakoa erabiltzen da.

Determinazioa kuantitatiboa

b. Iratzpena eta ikuzketa

Iragazpenarekin hauspeakina disoluziotik banatzen da.

Teknikak:

- **Iragaz.papera** (hauspeakina kaltzinatzen denean)
- **Iragaz-plakarekin** (hauspeakina lehortzen denean)

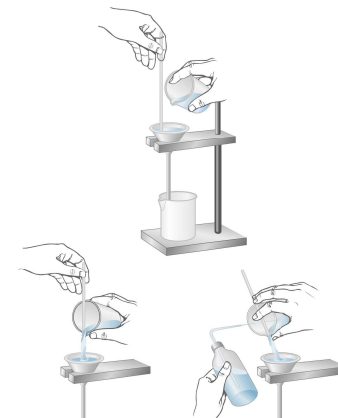
Ikuzketaren helburua hauspeakinaren azalean adsorbaturik dauden ezpurutasunak eliminatzea da.

• Orokorrean erabiltzen diren disoluzioak, errektibo hauspeatzaile edo **peptizazioa** saihesteko dituzten errektiboak (elektrolitoak) izaten dituzte. Honela hauspeakinaren disolbatzea saihestu daiteke.

• Orokorrean **ikuzketarako hobeki da disoluzioa garbitzailearen zati txiki asko erabiltzea**, bolumen handiko bat baino.

• Erabilitako elektrolitoak hegazkorrak izan behar dute **lehortze-fasean errez eliminatzeko**.

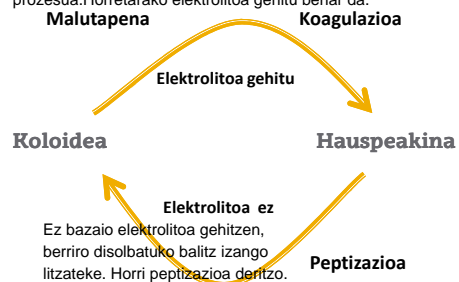
• Adibideak: HNO_3 , HCl , NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Iragazpena eta hauspeakinaren ikuzketa

b. Iratzpena eta ikuzketa

Koagulazio/malutapena, koloidea hauspeakina izatera pasatzeko prozesua. Horretarako elektrolitoa gehitu behar da.

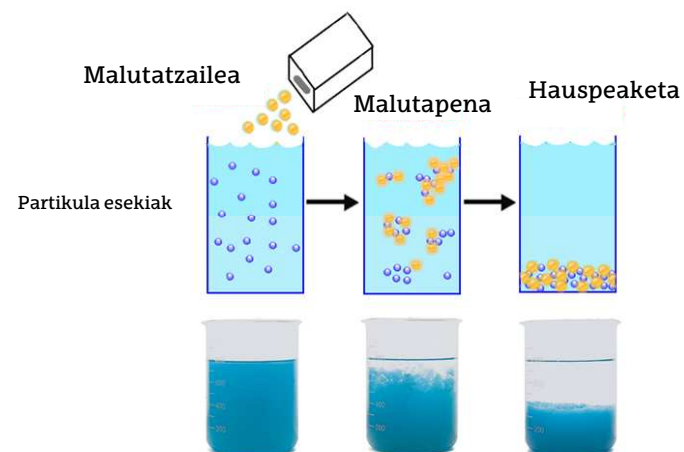


Ikuzketa

Peptizazioa ebitatu nahi da, koloidea bihurtzen bada berriz, hauspeakina galduko gugalako.



b. Iratzpena eta ikuzketa



c. Lehorketa, kaltzinazioa

Lehorketa



Erlouja beira

Kiskalketa



Portzelana arragoa

110 -150 °C –tan ledo 2 ordu.
Praktiketan denbora gutxiago uzten da
motzagoak izateko, baino berez 2 ordu.
**Ura edo elektrolito hegazkorrak
aska daitezten**
Honek absortzio ura edo hezetasuna kanporatzen du.

500 -650 °C tan 1-2 h
1000-1200 °C tan 1-2 h
**Hauspeakina higroskopikoa bada,
kiskaldu behar da.**
Honek konposizio edo kristalizazio ura kanporatzen du.

d. Pisaketa

Arragoaren pisaketan kontu hartzeko alderdiak:

- ✓ Arragoa hauspeakinarekin eta hutsa, baldintza beretan pisatu behar da.
- ✓ Pisaketa giro tenperaturan egin behar da.
- ✓ Ez du hezetasun atmosferikorik ezta CO₂rik xurgatu behar. lehorgailuan jarri behar da.
behin pixka bat tenperatura galdu duenean.
Hau aurrez ikusteko, lehorgailu batean hoztea beharrezkoa da.
- ✓ Lehorketa edo kiskalketa prozesua behin da berrito egin behar da,
arragoak pisu konstantea eduki arte, hau da, pisaldien arteko desberdintasuna
0.5-3.0 mg baina handiagoa ez izan arte.



Balantza analitikoa

22

III. Kalkuluak

- Bukaerako emaitza lagineko analito portzentajea (%) modura eman ohi da. Horretarako, faktore grabimetrikoa (F.G.) erabiltzen da.

$$\text{Analito\%} = \frac{\text{F.G.} \times \text{hauspeakin gramoak}}{\text{lagin gramoak}} \times 100$$



$$\text{Ag}^+ \text{ molak} = \text{AgCl molak}$$

$$\frac{\text{Ag}^+ \text{ gramoak}}{\text{Ag}} = \frac{\text{AgCl gramoak}}{\text{AgCl}}$$

$$\text{Ag}^+ \text{ gramoak} = \text{AgCl gramoak} \left(\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} \right)$$

F.G:

