

# ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ  
4<sup>ΟΣ</sup> ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2  
[eribizani@chem.uoa.gr](mailto:eribizani@chem.uoa.gr)  
2107274573

# ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (1)

- Οι χημικοί σε ακαδημαϊκά ιδρύματα και βιομηχανία κατά κανόνα έχουν να κάνουν με υλικά που δεν είναι απλά ούτε διαθέτουν ιδανικά χαρακτηριστικά διαλυτότητας, πτητικότητας, σταθερότητας και ομοιογένειας.
- Θα πρέπει να προηγηθούν πολλά στάδια πριν την τελική μέτρηση, η οποία ίσως είναι και το ευκολότερο και λιγότερο χρονοβόρο στάδιο.
- Για τα **πραγματικά δείγματα (real samples)** συχνά απαιτείται συμβιβασμός μεταξύ διαθέσιμου χρόνου και της κρινόμενης ως απαραίτητη ακρίβειας.

## ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ (2)

- Παράδειγμα προσδιορισμός ασβεστίου σε υδατικό διάλυμα (πχ περιεκτικότητα σε ασβέστιο ενός απλού άλατος):
  - Τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα EDTA
  - Μέτρηση δυναμικού ενός εκλεκτικού ηλεκτροδίου
  - Με ατομική απορρόφηση ή ατομική εκπομπή
  - Με καθίζηση ως οξαλικό άλας και ζύγιση ή ογκομέτρηση με υπερμαγγανικό κάλιο
- Ωστόσο πιθανότερο είναι να ζητείται η περιεκτικότητα σε ασβέστιο δειγμάτων ζωικών ιστών, πυριτικών ορυκτών ή δείγματος υάλου
  - Κανένα από τα υλικά αυτά δεν είναι διαλυτό στο νερό ή σε αραιά διαλύματα αντιδραστηρίων
  - Πριν από τον προσδιορισμό το δείγμα θα πρέπει να διασπαστεί σε υψηλές θερμοκρασίες και με πυκνά αντιδραστήρια, με κίνδυνο απώλειας ασβεστίου ή εισαγωγής ακαθαρσιών ασβεστίου.

# ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ (1)

## 1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

- ✓ Περιοχή συγκέντρωσης υπό προσδιορισμού ουσίας
- ✓ Επιθυμητή ακρίβεια
- ✓ Άλλα συστατικά που περιέχει το δείγμα
- ✓ Φυσικές και χημικές ιδιότητες χονδρικού δείγματος
- ✓ Πόσα δείγματα απαιτείται να αναλυθούν

Ο χρόνος διεξαγωγής μιας ανάλυσης συχνά αυξάνει εκθετικά με το απαιτούμενο επίπεδο ακριβείας

Μπορεί να είναι απαραίτητη η ταυτοποίηση συστατικών ενός δείγματος πριν την ποσοτική ανάλυση

# ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ (2)

## 2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Επιπλέον χρόνος για τη μελέτη της βιβλιογραφίας εξοικονομεί χρόνο και προσπάθεια στο εργαστήριο

## 3. ΕΠΙΛΟΓΗ Η' ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Αν η προς ανάλυση ουσία είναι συνηθισμένη, επιλέγεται μια από τις εναλλακτικές μεθόδους που πετυχαίνει την επιθυμητή αξιοπιστία με το μικρότερο κόστος σε χρόνο και προσπάθεια

Αν δεν υπάρχει μέθοδος για τον συγκεκριμένο τύπο δείγματος ίσως χρειαστεί προκαταρκτική εργαστηριακή δοκιμασία για την αξιολόγηση αλλαγών σε καθιερωμένες μεθόδους.

# ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ (3)

## 4. ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

- Ανάλυση προτύπων δειγμάτων

Είναι απαραίτητο τα πρότυπα να είναι παρόμοια με τα δείγματα ως προς τη συγκέντρωση του αναλύτη και ως προς την ολική τους σύνθεση. Πηγή προτύπων υλικών αναφοράς για ουσίες του εμπορίου ή περιβαλλοντικών, κλινικών, βιολογικών ή ιατροδικαστικών μελετών: *Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST)*

- Χρησιμοποίηση άλλων μεθόδων
- Γνωστή προσθήκη στο δείγμα

Αναλύονται όχι μόνο τα δείγματα αλλά και δείγματα στα οποία έχουν προστεθεί γνωστές ποσότητες αναλύτη και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου κρίνεται από την ανάκτηση της προστεθείσας ποσότητας. Με τον τρόπο αυτό αναδεικνύονται σφάλματα που προέρχονται από τον τρόπο χειρισμού του δείγματος ή την παρουσία άλλων στοιχείων ή ενώσεων στη μήτρα.

# ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Προσδιορισμός σιδήρου σε διάφορα υλικά\*

Υλικά	Σίδηρος, %	Αριθμός αναλύσεων	Μέσο απόλυτο σφάλμα	Μέσο σχετικό σφάλμα, %
Ύαλος σόδας-ασβέστου	0,064 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	13	0,01	15,6
Χυτός μπρούτζος	0,12	14	0,02	16,7
Chromel	0,45	6	0,03	6,7
Πυρίμαχο υλικό	0,90 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7	0,07	7,8
Μπρούτζος μαγγανίου	1,13	12	0,02	1,8
Πυρίμαχο υλικό	2,38 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7	0,07	2,9
Βωξίτης	5,66	5	0,06	1,1
Chromel	22,8	5	0,17	0,75
Θρυκτό σιδήρου	68,57	19	0,05	0,07

Από το: W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*, pp. 878. New York: Wiley, 1929. Ανατύπωση με άδεια της κ. Ernst D. Lundell.

- Αναλύσεις ακριβείς κατά μερικά δέκατα % αποτελούν εξαίρεση παρά κανόνα στις αναλύσεις πολύπλοκων δειγμάτων με κοινές μεθόδους
- Σφάλματα της τάξης του 1 ή 2 % πρέπει να γίνονται αποδεκτά εκτός και αν αυξηθεί πολύ ο χρόνος της ανάλυσης
- Για δείγματα που περιέχουν μικρότερο από 1% του αναλύτη τα σφάλματα είναι ακόμα μεγαλύτερα
- Σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές δεν έχουν λύσει απολύτως το πρόβλημα στην περίπτωση των πραγματικών πολύπλοκων δειγμάτων.<sup>7</sup>



# ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

- ΘΡΑΥΣΗ ΚΑΙ ΛΕΙΟΤΡΙΒΙΣΗ

Η θραύση (crushing) και η λειοτρίβιση (grinding) χρησιμοποιούνται για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων.

Οι διεργασίες αυτές μπορεί να αλλοιώσουν τη σύνθεση του δείγματος (ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, αύξηση της επιφάνειας και άρα και δυνατότητα αντίδρασης με την ατμόσφαιρα).

Η μηχανική τριβή των επιφανειών της συσκευής λειοτρίβισης μπορεί να επιβαρύνει το δείγμα.

Η θραύση και η λειοτρίβισης συνεχίζονται μέχρι όπου ολόκληρο το δείγμα περάσει από το κόσκινο με το επιθυμητό μέγεθος οπών.

Χρησιμοποιείται μεγάλη ποικιλία εργαλείων όπως θραυστήρες και κονιοποιητές με δίσκους, σφαιρόμυλοι και διάφοροι τύποι ιγδίων (γουδιά).

- ΑΝΑΜΙΞΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Απαραίτητη για την ομογενοποίηση του δείγματος. Πρέπει να επαναλαμβάνεται γιατί κατά την παραμονή διαχωρίζονται τα σωματίδια, λόγω μεγέθους και πυκνότητας.



## ΥΓΡΑΣΙΑ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ - ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ

Κοινή πρακτική η απομάκρυνση της υγρασίας των δειγμάτων πριν τη ζύγιση. Όπου αυτό δεν είναι δυνατό, επιδιώκεται η ρύθμιση της περιεκτικότητας σε σταθερό επίπεδο.

Η ξήρανση επιτυγχάνεται με θέρμανση σε φούρνο συμβατικό ή κενού ή φύλαξη σε ξηραντήρα καθορισμένης υγρασίας. Χρησιμοποιούνται επίσης φούρνοι μικροκυμάτων ή λυχνίες υπεριώδους για συντόμευση της διαδικασίας.

Οι διεργασίες αυτές διαρκούν όσο χρόνο απαιτεί η σταθεροποίηση της μάζας των υλικών.

# ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΣ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ (1)

## ➤ **Απαραίτητο ύδωρ (essential water):**

Αποτελεί τμήμα της κρυσταλλικής δομής μιας ένωσης στη στερεά της κατάσταση. Είναι το ύδωρ που περιλαμβάνει σε στοιχειομετρική ποσότητα μια σταθερή ένυδρη ένωση πχ.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

✧ **Συστατικό ύδωρ (water of constitution)** είναι το ύδωρ που σχηματίζεται από ένα καθαρό στερεό όταν αποσυντεθεί με θέρμανση ή με κάποια χημική επεξεργασία



# ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΣ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

## (2)

### ➤ Μη-απαραίτητο ύδωρ (non-essential water)

Είναι το ύδωρ που συγκρατείται από ένα στερεό κατά φυσικό τρόπο. Δεν είναι απαραίτητο για το χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης και δεν βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία.

### ✧ Προσροφημένο ύδωρ (adsorbed water)

Βρίσκεται στην επιφάνεια των σωματιδίων του υλικού και η ποσότητά του εξαρτάται από την υγρασία, τη θερμοκρασία και την επιφάνεια του στερεού

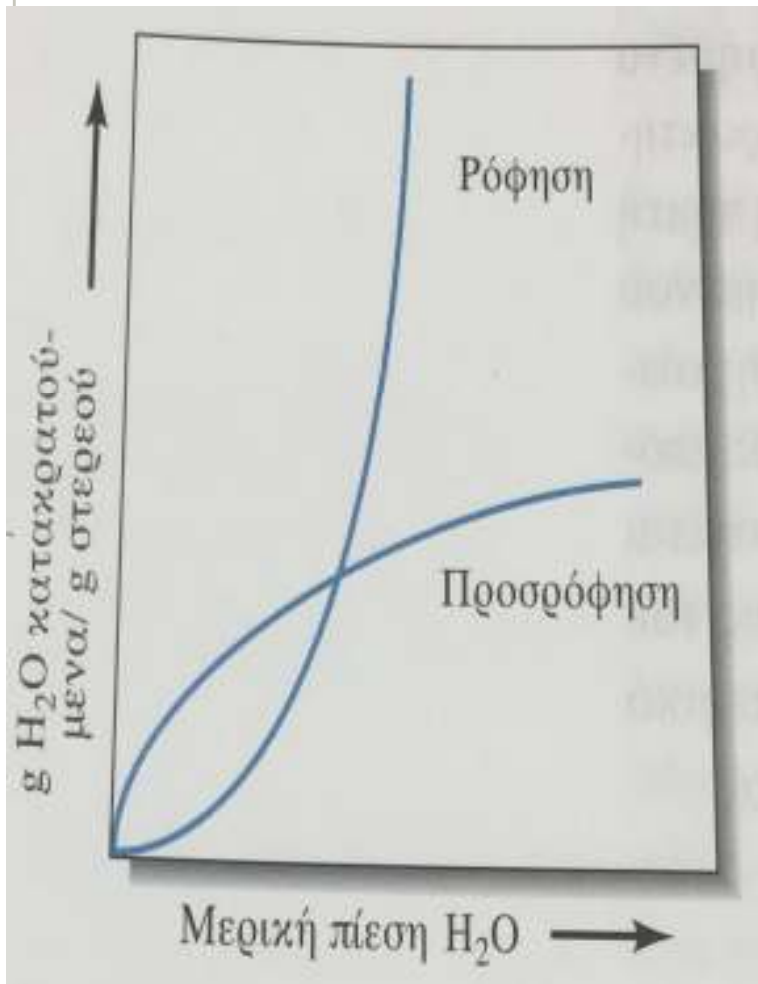
### ✧ Ροφημένο ύδωρ (sorbed water)

Βρίσκεται στα διάκενα της μοριακή δομής μια ένωσης κολλοειδούς χαρακτήρα (άμυλο, πρωτεΐνες, ενεργός άνθρακας, ζεόλιθοι). Η ποσότητα του ροφημένου ύδατος είναι μεγάλη και εξαρτάται από την υγρασία και τη θερμοκρασία.

### ✧ Έγκλειστο ύδωρ (occluded water)

Παγιδευμένο σε μικροσκοπικούς θυλάκους στερεών και κυρίως ορυκτών και πετρωμάτων

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΔΩΡ



Η προσρόφηση ή έκροφηση συνήθως επιτυγχάνεται γρήγορα και ολοκληρώνεται μετά από 5-10 min. (0,1- 1,0% της μάζας του στερεού).

Η ρόφηση μπορεί να χρειαστεί μέρες ή ακόμα και εβδομάδες για να έρθει σε ισορροπία (10-20% της μάζας του στερεού). Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης του νερού. Απαιτούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $100^\circ\text{C}$ .