

Α. Ν. Ανθεμίδης • Α. Ν. Βουλγαρόπουλος
Γ. Α. Ζαχαριάδης • Ι. Α. Στράτης

Ποσοτική Χημική Ανάλυση

Αρχές και Εργαστηριακές
Εφαρμογές



Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων

ISBN978-960-456-292-3

© Copyright: Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Α. Ν. Ανθεμίδης, Α. Ν. Βουλγαρόπουλος,
Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης, 2012, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση
Βιβλιοδεσία

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας

Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:

Αρμενοπούλου 27, 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ.: 2310.203.720, Fax: 2310.211.305 • e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Στοά του Βιβλίου (Πεσμαζόγλου 5), 105 64 Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210.3211.097

ΑΠΟΘΗΚΗ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΩΛΗΣΗ ΧΟΝΔΡΙΚΗ:

Ασκληπιού 60, 114 71 Αθήνα

Τηλ.-Fax: 210.3816.650 • e-mail: athina@ziti.gr

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

*Αφιερώνεται
στους δασκάλους μας*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο κλάδος της Αναλυτικής Χημείας είναι ένας από αυτούς που γνωρίζουν αλματώδη ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες επειδή πρέπει να ανταποκρίνεται και να προσαρμόζεται στις αυξημένες απαιτήσεις του σύγχρονου ανθρώπου, της κοινωνίας, των άλλων επιστημών και της τεχνολογίας. Η πρόοδος στις επιστήμες της Βιολογίας, της Ιατρικής, της φαρμακευτικής, των Τροφίμων, του Περιβάλλοντος, της Γεωτεχνίας, των Υλικών, της Αρχαιολογίας, κλπ., στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στην πρόοδο της Αναλυτικής Χημείας, που εξοπλίζει τις επιστήμες αυτές με αξιόπιστες, γρήγορες και ευαίσθητες μεθόδους για τη χημική ανάλυση των υλικών τα οποία μελετούν. Ειδικότερα ένας κρίσιμος τομέας της Χημικής Ανάλυσης είναι η Ποσοτική Χημική Ανάλυση, και στον τομέα αυτό αναφέρεται το παρόν σύγγραμμα.

Το βιβλίο αποτελεί κατά κάποιο τρόπο επιτομή και ταυτόχρονα επαύξηση σε κάποια κεφάλαια των δύο συγγραμμάτων της Εισαγωγής στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση και των Εργαστηριακών Μεθόδων Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης, ώστε να ανταποκρίνεται στις ανάγκες του αντίστοιχου μαθήματος που διδάσκεται στο Τμήμα Χημείας καθώς και σε άλλα τμήματα ΑΕΙ και ΤΕΙ. Στοχεύει να δημιουργήσει μια ολοκληρωμένη εικόνα των προβλημάτων που αντιμετωπίζει ο αναλυτικός χημικός καθώς και των λύσεών τους, αν και είναι αντιληπτό από τους συγγραφείς ότι μόνο κατά ένα μέρος είναι εφικτό να εκπληρώνεται ο φιλόδοξος αυτός στόχος. Φυσικά απευθύνεται και σε όλους τους επιστήμονες και τεχνολόγους που είτε ενδιαφέρονται για την Ποσοτική Χημική Ανάλυση ποικίλων τύπων δειγμάτων και υλικών, είτε ασχολούνται κατ'επάγγελμα με τη χημική ανάλυση.

Στα πρώτα κεφάλαια του βιβλίου περιγράφονται τα είδη της χημικής ανάλυσης όπως η κλασική ανάλυση, με τις κύριες μορφές της τιτλομετρική και σταθμική, καθώς και η σύγχρονη ενόργανη χημική ανάλυση, επίσης με τις διάφορες υποκατηγορίες της. Παράλληλα περιγράφονται βασικές αρχές ασφάλειας και υγιεινής που πρέπει να τηρούνται στο εργαστήριο. Ακολουθούν οι τρόποι και οι μονάδες που χρησιμοποιούνται σήμερα για την έκφραση της συγκέντρωσης ή περιεκτικότητας ενός αναλύτη σε ένα δείγμα καθώς και οι απαραίτητες στατιστικές παράμε-

τροι που πρέπει να εκτιμώνται με στόχο την παρουσίαση αναλυτικών αποτελεσμάτων με αυξημένη αξιοπιστία. Στη συνέχεια περιγράφονται τα χαρακτηριστικά επίδοσης των αναλυτικών μεθόδων, που είναι απαραίτητα για την επικύρωσή τους. Επειδή στην πλειοψηφία τους τα δείγματα σε ένα αναλυτικό εργαστήριο χρειάζονται κάποιας μορφής κατεργασία ώστε να είναι κατάλληλα για την χημική ανάλυσή τους, περιγράφονται συνοπτικά στα επόμενα κεφάλαια οι κυριότερες φυσικές και φυσικοχημικές διεργασίες που εφαρμόζονται. Ανάμεσα σ' αυτές δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις τεχνικές διαλυτοποίησης των στερεών δειγμάτων, αφού όπως είναι γνωστό, οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι προϋποθέτουν ότι το δείγμα ανεξάρτητα από την αρχική του φυσική κατάσταση είναι βολικότερο να αναλύεται έχοντας πάρει υγρή μορφή, συνήθως υδατική. Τέλος, για να είναι το βιβλίο χρήσιμο στους φοιτητές που σπουδάζουν και ασκούνται στη χημική ανάλυση, ακολουθούν κεφάλαια στα οποία περιγράφονται οι σημαντικότερες κλασικές μέθοδοι ανάλυσης, κυρίως τιτλομετρικές και σταθμικές, στις οποίες δίνονται αντίστοιχες υποδειγματικές εργαστηριακές μεθοδολογίες και αντιπροσωπευτικά προβλήματα λυμένα και άλυτα.

Επειδή η Αναλυτική Χημεία είναι σε συνεχή πρόοδο και πορεύεται σήμερα στο δρόμο της ανάπτυξης νέων μεθόδων πιο ευαίσθητων και ταυτόχρονα πιο φιλικών προς το περιβάλλον, είναι αυτονόητο ότι και τα αντίστοιχα συγγράμματα απαιτούν διορθώσεις, προσθαφαιρέσεις και ενημερώσεις σε περιοδικά διαστήματα. Επομένως είναι κοινή προσδοκία όλων των συγγραφέων του βιβλίου, παρά την πολύχρονη εμπειρία τους στο πεδίο αυτό, να γίνουν δέκτες κάθε χρήσιμης παρατήρησης, πρότασης ή καλόπιστης κριτικής που θα στοχεύει στην συνεχή βελτίωση της ποιότητάς του.

Οι συγγραφείς

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1	Σκοπός της χημικής ανάλυσης.....	21
1.2	Ιστορική αναδρομή.....	23
1.2.1	Σταθμική ανάλυση.....	25
1.2.2	Τιτλομετρική ανάλυση.....	26
1.2.3	Ενόργανη Χημική Ανάλυση.....	27
1.3	Πηγές δεδομένων - βιβλιογραφία.....	28
1.3.1	Επιστημονικά περιοδικά και μονογραφίες.....	29
1.3.2	Ηλεκτρονικά μέσα.....	32
1.4	Ταξινόμηση των μεθόδων ποσοτικής χημικής ανάλυσης.....	33
1.5	Στάδια της ποσοτικής χημικής ανάλυσης.....	37
1.6	Υγιεινή και ασφάλεια του εργαστηρίου.....	42
1.6.1	Ασφάλεια εργαστηρίου και περιβάλλοντος.....	42
1.6.1.1	Κανόνες υγιεινής και ασφάλειας μέσα στο εργαστήριο.....	42
1.6.1.2	Πράσινη Αναλυτική Χημεία.....	46
1.6.1.3	Διαχείριση αποβλήτων και προστασία του περιβάλλοντος.....	46
1.6.2	Επικινδυνότητα ουσιών και συσκευών.....	47
1.6.2.1	Επικινδυνότητα χημικών ουσιών.....	47
1.6.2.2	Αναλυτικές συσκευές με επικίνδυνες ιδιότητες.....	48

Κεφάλαιο 2

Μονάδες και τρόποι έκφρασης συγκέντρωσης

2.1	Βασικές έννοιες.....	51
2.2	Τρόποι και μονάδες έκφρασης συγκέντρωσης (περιεκτικότητας).....	53
2.3	Άλλες εμπειρικές μονάδες περιεκτικότητας.....	58

2.4	Μετατροπές μονάδων συγκέντρωσης	59
2.5	Παραδείγματα υπολογισμών συγκεντρώσεων	60

Κεφάλαιο 3

Σφάλματα

3.1	Ταξινόμηση των σφαλμάτων.....	63
3.1.1	Σφάλματα στη χημική ανάλυση.....	63
3.2	Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα	65
3.2.1	Προέλευση συστηματικών σφαλμάτων	65
3.2.2	Τύποι συστηματικών σφαλμάτων	66
3.2.3	Επίδραση εντοπισμός και διόρθωση των συστηματικών σφαλμάτων	68
3.3	Μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα	71
3.3.1	Προέλευση των τυχαίων σφαλμάτων	71

Κεφάλαιο 4

Περιγραφική στατιστική αποτελεσμάτων

4.1	Εισαγωγή	73
4.1.1	Στόχοι της στατιστικής	73
4.1.2	Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	73
4.1.3	Εφαρμογές της στατιστικής στην χημική ανάλυση	75
4.2	Ορισμοί στατιστικών παραμέτρων.....	76
4.2.1	Μέση και διάμεση τιμή	76
4.2.2	Απόκλιση. Τυπική απόκλιση. Διακύμανση.....	78
4.2.3	Ιδιότητες καμπύλης κατανομής κανονικού σφάλματος ή κατανομής Gauss	80
4.2.4	Εξισώσεις της κατανομής Gauss.....	84
4.3	Στατιστικές παράμετροι σε μικρό αριθμό δεδομένων.....	88
4.3.1	Αβεβαιότητα στον υπολογισμό του σ	89
4.3.2	Υπολογισμός της τυπικής απόκλισης s από το εύρος w	91
4.4	Εκτιμητική στατιστική.....	91
4.4.1	Διάστημα εμπιστοσύνης.....	91
4.4.2	Μέθοδοι λήψης καλής προσέγγισης του σ	92
4.4.3	Διάστημα εμπιστοσύνης όταν το s είναι καλή προσέγγιση του σ	94
4.4.4	Όρια εμπιστοσύνης όταν το σ είναι άγνωστο	97
4.5	Προβλήματα για λύση.....	99

Κεφάλαιο 5**Χαρακτηριστικά πρότυπων μεθόδων χημικής ανάλυσης**

- 5.1 Χαρακτηριστικά απόδοσης αναλυτικής μεθόδου105
5.2 Γενική μορφή πρότυπης μεθόδου109

Κεφάλαιο 6**Ποσοτικοί υπολογισμοί**

- 6.1 Αραίωση, συμπύκνωση, ανάμιξη, αντίδραση113
6.2 Σταθμικοί συντελεστές μετατροπής115
6.3 Βαθμονόμηση αναλυτικής μεθόδου117
6.3.1 Είδη βαθμονόμησης118

Κεφάλαιο 7**Αντιδραστήρια, σκεύη και υλικά**

- 7.1 Το νερό ως αντιδραστήριο και διαλύτης127
7.2 Αναλυτικά αντιδραστήρια129
7.2.1 Κατηγορίες αντιδραστηρίων ως προς την καθαρότητα129
7.2.2 Πρότυπα αντιδραστήρια131
7.2.3 Πρωτογενείς πρότυπες ουσίες134
7.2.4 Οργανισμοί πρότυπων υλικών και ουσιών135
7.3 Σκεύη και υλικά136
7.3.1 Σκεύη από γυαλί136
7.3.2 Σκεύη από πορσελάνη137
7.3.3 Σκεύη από οξειδία μετάλλων138
7.3.4 Σκεύη από γραφίτη138
7.3.5 Σκεύη από πολυμερή138
7.3.6 Σκεύη από μέταλλα ή κράματα140
7.4 Καθαρισμός σκευών143

Κεφάλαιο 8**Δειγματοληψία**

- 8.1 Εισαγωγή145
8.2 Τύποι υλικών146

8.3	Προφυλάξεις.....	146
8.4	Χρήσιμοι ορισμοί.....	147
8.5	Παράμετροι δειγματοληψίας.....	149
8.5.1	Είδος και ιδιότητες του υλικού	149
8.5.2	Σχήματα δειγματοληψίας.....	153
8.5.3	Ειδικές παράμετροι.....	155
8.6	Σταθερότητα του δείγματος	156
8.7	Χειρισμός δειγμάτων	158

Κεφάλαιο 9

Φυσικές και χημικές διεργασίες στην ανάλυση

9.1	Μέτρηση μάζας - Ζυγοί.....	161
9.1.1	Αναλυτικοί ζυγοί δύο δίσκων με ίσους βραχίονες.....	162
9.1.2	Αναλυτικοί ζυγοί ενός δίσκου με άνισους βραχίονες	163
9.1.3	Ηλεκτρονικοί αναλυτικοί ζυγοί ενός δίσκου.....	165
9.1.4	Χαρακτηριστικά αναλυτικών ζυγών.....	166
9.1.5	Χαρακτηριστικά σταθμών και αντίβαρων	167
9.1.6	Σφάλματα κατά τη ζύγιση.....	168
9.2	Μέτρηση όγκου	169
9.2.1	Ογκομετρικές φιάλες	169
9.2.2	Προχοΐδες	171
9.2.3	Σιφόνια.....	173
9.2.4	Βαθμονομημένοι (ογκομετρικοί) κύλινδροι.....	176
9.2.5	Άλλα ημογκομετρικά σκεύη.....	178
9.2.6	Βαθμονόμηση των σκευών μέτρησης όγκου	178
9.3	Λειοτρίβηση	179
9.4	Κοσκίνηση.....	181
9.5	Ξήρανση	182
9.5.1	Μορφές του νερού μέσα στα στερεά.....	182
9.5.2	Ξηραντήρες (<i>dessicators</i>).....	184
9.5.3	Ξηραντικά μέσα (<i>drying agents</i>).....	185
9.5.4	Πυριατήρια (<i>electric ovens</i>)	186
9.6	Θέρμανση - πύρωση.....	187
9.6.1	Λύχνοι (<i>burners</i>)	187
9.6.2	Υδρολούτρα - ατμόλουτρα - ελαιόλουτρα (<i>water - steam - oil baths</i>)	187

9.6.3	Θερμαντικές εστίες - Θερμαντικοί μανδύες (<i>heating plates - heating mandles</i>).....	188
9.6.4	Αμμόλουτρα (<i>sand bath</i>)	189
9.6.5	Κλίβανοι - Πυριατήρια (<i>electric ovens</i>).....	189
9.6.6	Φούρνοι πύρωσης (<i>muffle furnaces</i>)	189
9.6.7	Λυχνίες υπερούθρου (<i>Infrared lamps</i>)	190
9.7	Καταβύθιση	190
9.7.1	Συνθήκες καταβύθισης ιζήματος	190
9.7.2	Ποσοτική καταβύθιση	191
9.8	Διήθηση	193
9.8.1	Γενικά	193
9.8.2	Τύποι διήθησης	193
9.9	Φυγοκέντριση.....	200
9.9.1	Θεωρητικές αρχές	200
9.9.2	Τεχνικές φυγοκέντρισης.....	202
9.9.3	Κατηγορίες συσκευών φυγοκέντρισης.....	203
9.9.4	Περιστροφείς φυγοκέντρισης (<i>centrifuge rotors</i>)	203
9.9.5	Σωλήνες φυγοκέντρισης	204
9.10	Εκχύλιση.....	205
9.10.1	Εισαγωγικά	205
9.10.2	Ποσοτική παραλαβή μιας ουσίας με εκχύλιση.....	207
9.10.3	Εφαρμογές	208
9.10.4	Ορολογία της εκχύλισης στη χημική ανάλυση.....	209

Κεφάλαιο 10

Υγρή πέψη

10.1	Εισαγωγή.....	211
10.1.1	Φύση των δειγμάτων	211
10.1.2	Μηχανισμοί δράσης των οξέων	212
10.1.3	Συνεργιστική δράση μιγμάτων οξέων	213
10.1.4	Κριτήρια επιλογής των οξέων	214
10.2	Διαλυτοποίηση με οξέα	215
10.2.1	Διαλυτοποίηση με HCl.....	215
10.2.2	Διαλυτοποίηση με HF	217
10.2.3	Διαλυτοποίηση με HBr	219
10.2.4	Διαλυτοποίηση με HI	219

10.2.5	Διαλυτοποίηση με H_2O_2	219
10.2.6	Διαλυτοποίηση με HNO_3	221
10.2.7	Διαλυτοποίηση με H_2SO_4	223
10.2.8	Διαλυτοποίηση με $HClO_4$	225
10.2.9	Διαλυτοποίηση με H_3PO_4	226
10.2.10	Διαλυτοποίηση με H_3BO_3	227
10.3	Διαλυτοποίηση με μίγματα οξέων	228
10.3.1	Διαλυτοποίηση με μίγμα $HCl - HNO_3$	228
10.3.2	Διαλυτοποίηση με μίγμα $HNO_3 - HClO_4$	228
10.3.3	Διαλυτοποίηση με μίγμα $HNO_3 - HClO_4 - H_2SO_4$	229
10.4	Ειδικές μέθοδοι πέψης	230
10.4.1	Πέψη κατά Kjeldahl (<i>Kjeldahl digestion</i>)	230
10.4.2	Πέψη Carius (<i>Carius digestion</i>)	232
10.4.3	Πέψη Millon (<i>Millon digestion</i>)	233
10.4.4	Πέψη σε αυτόκλειστο με πίεση (<i>Pressurised bomb digestion</i>)	235

Κεφάλαιο 11

Σύντηξη

11.1	Εισαγωγή.....	239
11.1.1	Κατηγορίες σύντηξης	239
11.1.2	Πειραματική διαδικασία.....	240
11.1.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	241
11.2	Συλλιπάσματα	242
11.3	Μέθοδοι σύντηξης	245
11.3.1	Συντήξεις με ανθρακικά άλατα αλκαλίων	245
11.3.2	Συντήξεις με ενώσεις του λιθίου	247
11.3.3	Συντήξεις με βορικά.....	249
11.3.4	Συντήξεις με υπεροξειδίο του νατρίου.....	249
11.3.5	Συντήξεις με υδροξειδία αλκαλιμετάλλων	250
11.3.6	Άλλες μέθοδοι σύντηξης	250
11.3.7	Η συμπεριφορά του πυριτικού οξέος	251

Κεφάλαιο 12

Ξηρή τεφροποίηση

12.1	Εισαγωγή.....	253
12.1.1	Συνθήκες και παράμετροι στην ξηρή τεφροποίηση.....	253

12.2	Κατηγορίες ξηρής τεφροποίησης	255
12.2.1	Τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα χωρίς υποβοήθηση	255
12.2.2	Τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα με χρήση βοηθητικού μέσου	256
12.2.3	Τεφροποίηση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με οξυγόνο	256
12.2.4	Τεφροποίηση σε φούρνο μικροκυμάτων.....	257
12.2.5	Τεφροποίηση με επίδραση ακτινοβολίας IR.....	257
12.2.6	Συνδυασμός ξηρής με υγρή τεφροποίηση.....	257
12.2.7	Τεφροποίηση σε χαμηλή θερμοκρασία με πλάσμα οξυγόνου.....	257
12.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	260
12.4	Εφαρμογές της ξηρής τεφροποίησης.....	261

Κεφάλαιο 13

Αρχές της σταθμικής ανάλυσης

13.1	Ορισμοί.....	263
13.2	Μάζα και βάρος	264
13.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	264
13.4	Κατηγορίες των μεθόδων σταθμικής ανάλυσης.....	265
13.5	Σταθμικοί συντελεστές και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί	266
13.6	Ευαισθησία και εκλεκτικότητα της σταθμικής ανάλυσης	270
13.7	Λυμένα προβλήματα	271
13.8	Προβλήματα για λύση	277

Κεφάλαιο 14

Σταθμικές μέθοδοι καταβύθισης

14.1	Διαλυτότητα, κορεσμός και υπερκορεσμός	279
14.2	Μέγεθος σωματιδίων και είδη ιζημάτων	280
14.3	Μηχανισμοί σχηματισμού ιζημάτων	282
14.4	Δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σωματιδίου.....	284
14.5	Μηχανισμοί μεταβολής των ιδιοτήτων ιζημάτων	286
14.6	Μηχανισμοί επιμόλυνσης ιζημάτων	288
14.6.1	Συγκαταβύθιση (<i>coprecipitation</i>)	288
14.6.2	Μετακαταβύθιση (<i>post-precipitation</i>).....	290
14.7	Πειραματικές συνθήκες καταβύθισης ιζήματος	290
14.8	Ομογενής καταβύθιση	291
14.9	Στάδια των σταθμικών μεθόδων καταβύθισης.....	293

14.10	Καταβύθιση με ανόργανα αντιδραστήρια.....	295
14.10.1	Καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων	296
14.10.2	Καταβύθιση θειούχων αλάτων των μετάλλων.....	297
14.11	Καταβύθιση με οργανικά αντιδραστήρια.....	299
14.12	Εφαρμογές της σταθμικής ανάλυσης.....	302
14.12.1	Προσδιορισμός θειικών ιόντων.....	302
14.12.2	Προσδιορισμός χλωριούχων ιόντων.....	305
14.12.3	Προσδιορισμός ασβεστίου.....	308
14.12.4	Προσδιορισμός σιδήρου.....	311
14.12.5	Προσδιορισμός νικελίου	315
14.13	Λυμένα προβλήματα	317
14.14	Προβλήματα για λύση	320

Κεφάλαιο 15

Άλλες μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης

15.1	Μέθοδοι εξαέρωσης ή έκλυσης αερίων.....	325
15.1.1	Προσδιορισμός CO ₂ σε ορυκτά και πετρώματα.....	326
15.1.2	Προσδιορισμός H ₂ O.....	328
15.1.3	Προσδιορισμός ολικών στερεών σε φυσικά νερά.....	329
15.1.4	Προσδιορισμός C και H σε οργανικά δείγματα (στοιχειακή ανάλυση).....	329
15.2	Ηλεκτροσταθμική ανάλυση.....	331
15.2.1	Εισαγωγικά στοιχεία	331
15.2.2	Μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης	333
15.2.3	Εφαρμογές ηλεκτροσταθμικών μεθόδων ανάλυσης	334
15.2.4	Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός χαλκού.....	335
15.3	Θερμοσταθμικές μέθοδοι ανάλυσης.....	337
15.3.1	Εισαγωγικά στοιχεία	337
15.3.2	Εφαρμογές της θερμοσταθμικής ανάλυσης.....	339
15.4	Προβλήματα για λύση	341

Κεφάλαιο 16

Αρχές της τιτλομετρικής ανάλυσης

16.1	Μέθοδοι τιτλομετρικής ανάλυσης	343
16.2	Χρήσιμες έννοιες και ορισμοί.....	344

16.3	Ταξινόμηση τιτλομετρικών μεθόδων	346
16.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης	348
16.5	Πρότυπα διαλύματα	348
16.6	Πειραματική διαδικασία τιτλομετρικού προσδιορισμού	348
16.7	Υπολογισμοί	351
16.8	Λυμένα προβλήματα	353
16.9	Προβλήματα για λύση	359

Κεφάλαιο 17

Τιτλομετρήσεις Οξέων – Βάσεων

17.1	Γενικά	361
17.2	Πρότυπα διαλύματα οξέων - βάσεων	362
17.2.1	Πρότυπα διαλύματα οξέων	362
17.2.2	Πρότυπα διαλύματα βάσεων	362
17.3	Δείκτες Οξέων - βάσεων	363
17.3.1	Χρώμα των δεικτών	363
17.3.2	Κατηγορίες δεικτών	367
17.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης οξέων - βάσεων	369
17.5	Λυμένα προβλήματα	379
17.6	Προβλήματα για λύση	388

Κεφάλαιο 18

Εφαρμογές των τιτλομετρήσεων οξέων-βάσεων

18.1	Εισαγωγή	389
18.2	Στοιχειακή ανάλυση	389
18.3	Ανάλυση άγνωστου διαλύματος Na_2CO_3 (οξυμετρία)	391
18.4	Ανάλυση άγνωστου διαλύματος οξίνου φθαλικού καλίου (KHP), $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (αλκαλιμετρία)	393
18.5	Ανάλυση αντιόξινου φαρμακευτικού σκευάσματος και προσδιορισμός βασικότητας (επανατιτλομέτρηση + αλκαλιμετρία)	394
18.6	Ανάλυση ξιδιού ή κρασιού και προσδιορισμός ολικής οξύτητας (αλκαλιμετρία)	394
18.7	Αναλύσεις αλκαλικών μιγμάτων που περιέχουν ανθρακικά ιόντα (οξυμετρία)	395
18.7.1	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο διαδοχικές τιτλομετρήσεις	397

18.7.2	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο ξεχωριστές τιτλομετρήσεις	400
18.8	Ανάλυση αλκαλικών μιγμάτων που περιέχουν φωσφορικά ιόντα (οξύμετρία, αλκαλιμετρία)	404
18.8.1	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο διαδοχικές τιτλομετρήσεις	405
18.8.2	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο ξεχωριστές τιτλομετρήσεις	411
18.9	Λυμένα προβλήματα	418
18.10	Προβλήματα για λύση	441

Κεφάλαιο 19

Τιτλομετρήσεις καταβύθισης

19.1	Γενικά	443
19.2	Άμεσος προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Mohr.....	444
19.3	Έμμεσος προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Volhard	447
19.4	Καμπύλες τιτλομετρήσεων καταβύθισης	451
19.5	Λυμένα προβλήματα	456
19.6	Προβλήματα για λύση	462

Κεφάλαιο 20

Συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις

20.1	Γενικά	467
20.2	Προσδιορισμός του τελικού σημείου – Μεταλλοχρωμικοί δείκτες.....	468
20.3	Κατηγορίες υποκαταστάτων που χρησιμοποιούνται στις συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις	470
20.4	Ιδιότητες του EDTA.....	471
20.5	Σύμπλοκα μετάλλων με EDTA.....	473
20.6	Προσδιορισμός ασβεστίου και μαγνησίου στο νερό (σκληρότητα νερού)	474
20.7	Καμπύλες συμπλοκομετρικών τιτλομετρήσεων με EDTA.....	477
20.8	Συμπλοκομετρικοί προσδιορισμοί με ανόργανους υποκαταστάτες.....	479
20.9	Λυμένα προβλήματα	480
20.10	Προβλήματα για λύση	484

Κεφάλαιο 21**Εφαρμογές των τιτλομετρήσεων οξειδωσης-αναγωγής**

21.1	Βοηθητικά οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια	487
21.2	Βοηθητικά οξειδωτικά αντιδραστήρια.....	489
21.3	Εφαρμογές πρότυπων διαλυμάτων αναγωγικών μέσων	490
21.3.1	Διαλύματα σιδήρου (II)	490
21.3.2	Διαλύματα θειοθειικού νατρίου	491
21.4	Οξειδωτικά πρότυπα διαλύματα.....	495
21.4.1	Τα ισχυρά οξειδωτικά μέσα: υπερμαγγανικό κάλιο και δημήτριο (IV)	495
21.4.2	Προσδιορισμός Fe^{2+} (μαγγανιομετρία).....	505
21.4.3	Προσδιορισμός H_2O_2 (μαγγανιομετρία).....	506
21.5	Ιώδιο	507
21.5.1	Προσδιορισμός OCl^- (ιωδιομετρία έμμεση)	513
21.5.2	Προσδιορισμός Cu^{2+} (ιωδιομετρία έμμεση)	514
21.6	Λυμένα προβλήματα	515
21.7	Προβλήματα για λύση	525

Κεφάλαιο 22**Ποτενσιομετρικές τιτλομετρήσεις**

22.1	Γενικά	529
22.2	Τιτλομετρήσεις οξειδοαναγωγής.....	536
22.3	Τιτλομετρήσεις καταβύθισης	542

Κεφάλαιο 23**Ποτενσιομετρικές τιτλομετρήσεις οξέων-βάσεων**

23.1	Γενικά	551
23.2	Καμπύλες τιτλομέτρησης ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις.....	552
23.3	Καμπύλες τιτλομέτρησης ασθενών μονοπρωτικών οξέων με ισχυρές βάσεις.....	555
23.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης μονοπρωτικών βάσεων με ισχυρά οξέα.....	560
23.5	Καμπύλες τιτλομέτρησης πολυπρωτικών οξέων	561
23.6	Πεχαμετρικός προσδιορισμός άλατος ή μίγματος αλάτων με κατιονική ιοντοανταλλαγή	562

Παράρτημα	565
Βιβλιογραφία	585

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Σκοπός της χημικής ανάλυσης

Η Αναλυτική Χημεία θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους κλάδους της χημείας και γενικά των θετικών επιστημών και υπηρετεί σχεδόν όλους τους επιστημονικούς κλάδους αλλά και την παγκόσμια οικονομία. Είναι ο κλάδος της Χημείας που έχει ως στόχο τη διερεύνηση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των διαφόρων υλικών, καθώς και την ταυτοποίηση αγνώστων κατ'αρχήν ουσιών.

Η Αναλυτική Χημεία διακρίνεται στην Ποιοτική Χημική Ανάλυση, η οποία έχει ως στόχο την εύρεση των διαφόρων συστατικών ενός υλικού σώματος και την Ποσοτική Χημική Ανάλυση, η οποία έχει ως στόχο την εύρεση των περιεκτικοτήτων των συστατικών του σώματος. Με τον όρο ταυτοποίηση εννοούμε τη διαδικασία εύρεσης της ταυτότητας μιας ουσίας, δηλαδή μέσα από μια σύνθετη διαδικασία, πειραματική και υπολογιστική, βρίσκεται ποια ουσία είναι ακριβώς. Η σύγχρονη Αναλυτική Χημεία είναι συνώνυμη με την Ποσοτική Χημική Ανάλυση και η Ποιοτική έχει πλέον ως στόχο την παροχή πληροφοριών που αφορούν τις ιδιότητες των συστατικών ενός δείγματος για τη χρησιμοποίησή τους, είτε στον ποσοτικό προσδιορισμό τους, είτε στο σχεδιασμό της άρσης των παρεμποδίσεων είτε τέλος στην ταυτοποίηση ουσιών.

Συνήθως τα ερωτήματα που τίθενται στον αναλυτικό χημικό ανήκουν σε έναν από τους παρακάτω τύπους: “Πόσο χρώμιο περιέχεται σε συγκεκριμένο δείγμα” ή “πόσο όμοια (ή ανόμοια) είναι τα δείγματα αρχαίων κεραμικών που βρέθηκαν σε έναν αρχαιολογικό χώρο” (τέτοιου είδους ερωτήσεις προέρχονται κυρίως από αρχαιολόγους και εγκληματολόγους) ή “με ποιες μορφές και σε ποια αναλογία (ή κάθε μορφή) βρίσκεται ο υδράργυρος ή το θείο σε ένα συγκεκριμένο δείγμα”.

Έτσι, ο τύπος της ερώτησης “περιέχεται χρώμιο σε συγκεκριμένο δείγμα ή όχι” πρακτικά δεν υποβάλλεται πλέον σε αναλυτικούς χημικούς, δηλαδή η άποψη ότι “η Ποιοτική Χημική Ανάλυση πρέπει να προηγείται της Ποσοτικής” στη σύγχρονη αναλυτική χημεία πρακτικά περιορίστηκε.

Πολλές φορές αντί της έκφρασης “βρίσκεται σε ίχνη” χρησιμοποιείται η έκφραση “όχι περισσότερο από” (“*not more than*”) και ακολουθεί το όριο ανίχνευσης και σε ορισμένες περιπτώσεις το όριο προσδιορισμού του συγκεκριμένου συστατικού με τη μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί. Πολλές φορές ο αναλυτικός χημικός ενδιαφέρεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός συστατικού ή ορισμένων συστατικών στο όλο δείγμα και δεν ενδιαφέρεται για την πλήρη σύστασή του. Στην ανάλυση π.χ. χρυσοφόρου άμμου το κύριο ενδιαφέρον εστιάζεται στον προσδιορισμό του χρυσού, του αργύρου και ίσως ορισμένων ευγενών μετάλλων που πιθανόν συνυπάρχουν, και όχι στον προσδιορισμό πυριτίου, αργιλίου ή σιδήρου. Επίσης, ένα αποτέλεσμα μπορεί να αναφερθεί σε «δείγμα ως έχει» ή «επί ξηρού δείγματος», δηλαδή μετά την αφαίρεση της υγρασίας.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης αποτελούν απαραίτητες πληροφορίες για διάφορες κατηγορίες επιστημόνων, όπως υγεινολόγους και περιβαλλοντολόγους (π.χ. επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε νερά ή τρόφιμα), ιατρούς (για να ακολουθήσει ο ασθενής τους κάποια αγωγή), πολιτικούς μηχανικούς (ποιότητα δομικών υλικών), μεταλλουργούς, μεταλλειολόγους, γεωλόγους (σύσταση ορυκτών και μεταλλευμάτων), βιολόγους (σύσταση φυτικών ή ζωϊκών ιστών), γεωπόνους (σύσταση εδαφών, λιπασμάτων, φυτών), αρχαιολόγους, εγκληματολόγους, κλπ. Όλοι σχεδόν οι επιστημονικοί κλάδοι απαιτούν δεδομένα χημικής ανάλυσης για να κάνουν τις εκτιμήσεις τους σε κάποιο προβληματισμό και οι ειδικοί να πάρουν την τελική απόφασή τους. Εκτός των παραπάνω, σε πολλές περιπτώσεις μια Χημική Ανάλυση συγκεκριμένου δείγματος, έχει ενδιαφέρον για έναν ιδιώτη, μια επιχείρηση, μια βιομηχανία ή ακόμη και για ένα υπουργείο. Η Αναλυτική Χημεία είναι από τους πρώτους κλάδους των θετικών επιστημών που βρέθηκε κοντά στα προβλήματα που δημιουργήθηκαν με την οργάνωση των κοινωνιών πολύ πριν η Χημεία οργανωθεί ως ανεξάρτητη επιστήμη.

Η Αναλυτική Χημεία για να προσεγγίσει τους στόχους της “εκμεταλλεύεται” τις γνώσεις και τα δεδομένα όλων των γνωστικών πεδίων των θετικών επιστημών και κυρίως της φυσικοχημείας. Έτσι, στη Χημική Ανάλυση χρησιμοποιούνται οι φυσικές, οι χημικές, οι βιοχημικές ιδιότητες των ουσιών που πρόκειται να προσδιοριστούν ή που παρεμποδίζουν σε έναν προσδιορισμό, καθώς και διάφορες ανόργανες και κυρίως οργανικές ενώσεις (π.χ. ως εκλεκτικά χημικά αντιδραστήρια). Επιπλέον, η εφαρμογή διάφορων κλάδων των Μαθηματικών και της Στατι-

στικής έδωσαν μια άλλη διάσταση της Αναλυτικής Χημείας η οποία εκφράζεται με τον όρο χημειομετρία (*Chemometrics*).

Πριν από την έναρξη της χημικής ανάλυσης πρέπει να προηγηθούν:

- i) Μελέτη του αναλυτικού προβλήματος, δηλαδή να διερευνηθεί η φύση του δείγματος και να ζητηθεί, αν είναι δυνατόν, η γνώμη ενός ειδικού επιστήμονα, π.χ. αν είναι πέτρωμα η γνώμη ενός γεωλόγου.
- ii) Επιλογή της αναλυτικής μεθόδου που θα ακολουθηθεί έτσι ώστε το αποτέλεσμα του προσδιορισμού να βρίσκεται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στην «αλήθεια». Φυσικά στην τελική επιλογή της μεθόδου κύριο ρόλο παίζουν το κόστος της, η εμπειρία του επιστημονικού δυναμικού, ο εξοπλισμός του εργαστηρίου και άλλοι παράγοντες.
- iii) Πλήρης κατάστρωση της αναλυτικής πορείας και αμέσως πρέπει να συγκεντρωθούν τα διάφορα σκεύη και τα χημικά αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιηθούν. Τα αποτελέσματα μιας χημικής, ενόργανης ή κλασικής, σταθμικής ή τιτλομετρικής, απέχουν πάντοτε, λίγο ή πολύ από την πραγματική τιμή, όπως άλλωστε συμβαίνει και με τη μέτρηση κάθε φυσικού μεγέθους. Κάθε προσδιορισμός, λοιπόν πρέπει να επαναλαμβάνεται όσο το δυνατόν περισσότερες φορές και ο σπουδαστής να είναι, στοιχειωδώς τουλάχιστον, εξοικειωμένος με την εφαρμογή της στατιστικής επεξεργασίας των αναλυτικών δεδομένων. Οι λόγοι που αναφέρθηκαν παραπάνω καθόρισαν και την επιλογή της ύλης του βιβλίου αυτού.

1.2 Ιστορική αναδρομή

Σύμφωνα με τους ιστορικούς της χημείας, η Αναλυτική Χημεία προηγείται των άλλων κλάδων της σύγχρονης χημείας, αφού η ανάλυση των διαφόρων ουσιών αποτελεί την απαρχή της μελέτης τους. Οι διάφορες ουσίες πρώτα αναλύονται και κατόπιν χρησιμοποιούνται. Οι πρώτες μαζικές παραγωγές προϊόντων ήταν η αιτία να καθιερωθούν μέθοδοι ελέγχου ποιότητας οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν και πρόδρομες τεχνικές χημικής ανάλυσης. Ο στόχος των τεχνικών αυτών ήταν να διασφαλίσουν τον πελάτη και βασίζονταν κυρίως στη χρήση των αισθήσεων της γεύσης, της όρασης, της οσμής, της αφής και της ακοής από τον άνθρωπο. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί ο έλεγχος των κεραμικών σκευών με το χτύπημα με ένα σφυρί ή με το χέρι και το άκουσμα του ήχου ο οποίος πρόδιδε κάποιο ελάττωμα του αγγείου. Μέχρι σήμερα, οι ιδιότητες των τροφίμων και των ποτών που καθορίζονται από τις ανθρώπινες αισθήσεις ονομάζονται «οργανοληπτικές ιδιότητες» κι έχουν κυρίως ποιοτικό χαρακτήρα.

Η Χημική Ανάλυση αποτελεί ένα τμήμα του ελέγχου της ποιότητας των προϊόντων και πρέπει ίσως να τονιστεί ότι οι πρώτες οργανωμένες κοινωνίες των ανθρώπων αναζήτησαν μεθόδους ελέγχου της ποιότητας των προϊόντων που χρησιμοποιούσαν και μεταξύ αυτών των μεθόδων περιλαμβάνονται και οι πρώτες αναλυτικές τεχνικές. Ο έλεγχος της καθαρότητας του χρυσού και του αργύρου είναι μια παλιά υπόθεση και ο ζυγός αναφέρεται τόσο στη Βίβλο όσο και στον Όμηρο. Το πρώτο «ινστιτούτο μέτρων και σταθμών» μπορεί να θεωρηθεί αυτό που ιδρύθηκε στην περιοχή της Μεσοποταμίας περίπου το 2300 π.Χ. (βρέθηκαν σταθμά με τη σφραγίδα του ιερατείου). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μέθοδος ελέγχου της καθαρότητας του κασσιτέρου που ακολουθούσαν οι ιερείς των Αιγυπτίων μερικές χιλιάδες χρόνια πριν, και που βασιζόταν στο διαφορετικό σημείο τήξεως του καθαρού κασσιτέρου και του ευτηκτικού κράματός που δίνει όταν αναμιγνύεται με το μόλυβδο, με τον οποίο συνήθως νόθευαν τον κασσίτερο. Ο έλεγχος γινόταν με τη χρήση φωτιάς, η οποία θέρμαινε το δοκιμαζόμενο κασσίτερο και όταν αυτός έλιωνε, έσταζε από ορισμένο ύψος επάνω σε έναν πάπυρο. Αν ο πάπυρος καιγόταν σήμαινε ότι ο κασσίτερος ήταν ανόθευτος ενώ αν δεν καιγόταν σήμαινε ότι είναι νοθευμένος (χαμηλότερο σημείο τήξεως).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ως πρώτη ενόργανη Χημική Ανάλυση θεωρείται η εύρεση της νοθείας του χρυσού στέμματος του Τυράννου των Συρακουσών από τον Αρχιμήδη χρησιμοποιώντας την αρχή της άνωσης. Ταυτόχρονα, μπορεί να θεωρηθεί και ως πρώτη μη καταστρεπτική αξιόπιστη αναλυτική τεχνική.

Η Αναλυτική Χημεία ως σύνθετη επιστήμη εξαρτάται από την ανάπτυξη πολλών επιστημονικών κλάδων όπως της Φυσικής αλλά και της τεχνολογίας γενικά. Έτσι η συστηματοποίηση της Φυσικής και η παραγωγή ζυγών και σκευών μέτρησης όγκου με ακρίβεια έδωσαν ώθηση στην Αναλυτική Χημεία και η ιστορική διαδρομή της Αναλυτικής Χημείας βαδίζει παράλληλα τις περισσότερες φορές με τις βασικές ανακαλύψεις της Χημείας και της Φυσικής, και πρακτικά ξεκινάει από τον 17ο αιώνα. Όπως ήταν φυσικό στην αρχή (17ος - 19ος αιώνας) αναπτύχθηκαν οι κλασικές μέθοδοι ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης, ενώ στον 20ο αιώνα η αναλυτική χημεία αναπτύσσεται με ιλιγγιώδη ρυθμό, χάρη στην εφαρμογή των ενόργανων μεθόδων.

Ένας από τους σημαντικότερους σταθμούς της Χημικής Ανάλυσης είναι και η έκδοση του πρώτου επιστημονικού περιοδικού με περιεχόμενο τη Χημική Ανάλυση. Το περιοδικό εκδόθηκε το 1862 από τον C.R. Fresenius, με τον τίτλο: «Zeitschrift für Analytische Chemie» και σήμερα, 140 χρόνια μετά, υπάρχουν περισσότερα από 50 διεθνή και εθνικά επιστημονικά περιοδικά Αναλυτικής Χημείας. Ωστόσο, σχετικές μονογραφίες εμφανίζονται βέβαια πολύ νωρίτερα, και

ήδη από τον T. Bergman το 1776 δημοσιεύεται συστηματική συλλογή μεθόδων χημικής ανάλυσης ορυκτών, πετρωμάτων, μεταλλευμάτων και νερού.

Παρακάτω, θα αναφερθούν περιληπτικά, πρώτα για τις κλασικές μεθόδους ανάλυσης και στη συνέχεια για τις σύγχρονες ενόργανες μεθόδους, οι πρώτες καταγραμμένες αναφορές τους και οι αντίστοιχοι ερευνητές.

Η ανάπτυξη της Αναλυτικής Χημείας συνεχίζεται σε όλους πλέον τους κλάδους και οι σύγχρονες απαιτήσεις αποτελούν τον οδηγό για νέες εφαρμογές. Φυσικά η χρήση της κλασικής ανάλυσης έχει πλέον περιοριστεί και η εφαρμογή της ρομποτικής και του αυτοματισμού έδωσε λύσεις στα νέα προβλήματα τα οποία έχουν ανακύψει.

1.2.1 Σταθμική ανάλυση

1. Σταθμικές μέθοδοι καταβύθισης

Οι πρώτες αναφορές με ποσοτικά δεδομένα προέρχονται από τον 18ο αιώνα και αφορούν είτε την αναγωγή μετάλλων σε στοιχειακή κατάσταση και ζύγιση τους είτε την καταβύθιση του αργύρου ως χλωριούχος άργυρος. Η τεχνική μέχρι σήμερα δεν έχει αλλάξει σημαντικά, απλώς επεκτάθηκε στον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού στοιχείων και την παρασκευή πληθώρας αντιδραστηρίων καταβύθισης. Στην αρχή τα ιζήματα μπορούσαν μόνο να πυρωθούν και όχι να ξηραθούν λόγω έλλειψης πυριατηρίων που λειτουργούν με ελεγχόμενη χαμηλή θερμοκρασία (π.χ. 105°C). Πρώτα χρησιμοποιήθηκαν τα κεραμικά χωνευτήρια, μετά το 1820 τα χωνευτήρια πορσελάνης, και το 1878 ο Gooch εφεύρε τα χωνευτήρια - ηθμούς από πορώδες γυαλί. Επίσης, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν και χωνευτήρια από σίδηρο και αργότερα, μετά το 1800, χωνευτήρια από πορσελάνη.

2. Σταθμικές μέθοδοι έκλυσης αερίων

Στα τέλη του 18ου αιώνα αναπτύχθηκαν μέθοδοι οργανικής στοιχειακής ποσοτικής ανάλυσης που βασίστηκαν στην έκλυση αερίων κατά την καύση ή την οξείδωση οργανικών δειγμάτων. Ο Lavoisier το 1789 προσδιορίζει τον άνθρακα με καύση της οργανικής ουσίας και υπολογισμό του εκλυόμενου CO₂ από την ελάττωση όγκου των καυσαερίων κατά την απορρόφησή του από αλκαλικό διάλυμα, ενώ ο Gay Lussac ανακαλύπτει λίγο αργότερα το σωλήνα καύσης. Το 1832 ο Liebig χρησιμοποιώντας σωλήνα καύσης και στερεά προσροφητικά στρώματα, προσδιορίζει το υδρογόνο από τους εκλυόμενους υδρατμούς που συλλέγονται αυξάνοντας το βάρος των προσροφητικών. Παράλληλα, το 1831, ο Dumas με παρόμοιο τρόπο προσδιορίζει το άζωτο με καύση της οργανικής ύλης μετατρέποντάς το σε NH₃ που συλλέγεται ως αέριο, ενώ ο Kjeldahl το 1880 τροποποιεί την προηγούμενη μέθοδο, έτσι ώστε μετά από καταλυτική υδροχημική οξείδωση της οργανικής

ένωσης η συλλεγόμενη NH_3 συλλέγεται σε πρότυπο διάλυμα θειικού οξέος ορισμένου όγκου και τιτλομετρείται.

3. Ηλεκτροσταθμικές μέθοδοι ανάλυσης

Αναπτύχθηκαν φυσικά μετά την ανακάλυψη του βολταϊκού στοιχείου παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τον Volta. Ο πρώτος, και μέχρι σήμερα πολύ διαδεδομένος, ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός του χαλκού έγινε από τον Gibbs το 1864.

1.2.2 Τιτλομετρική ανάλυση

Αναπτύχθηκε από τις αρχές του 18ου αιώνα, κυρίως με τη μορφή μεθόδων ελέγχου της οξεοβασικής ή οξειδοαναγωγικής ισχύος διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται στη βαφική και την κατεργασία υφασμάτων. Το πρώτο βιβλίο με συλλογή τέτοιων μεθόδων δημοσιεύεται από τον Home το 1756, και έναν αιώνα αργότερα, το 1855, ο Mohr δημοσιεύει την πρώτη συστηματική και κριτική έκδοση όλων των μέχρι τότε γνωστών τιτλομετρικών μεθόδων. Τα απαραίτητα ογκομετρικά σκεύη, προχοϊδα, σιφώνιο και ογκομετρική φιάλη χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά από τον Descroizilles και βελτιώθηκαν από τον Gay Lussac. Η σταθμική τιτλομετρική ανάλυση προηγήθηκε της ογκομετρικής ανάλυσης.

1. Οξεοβασικές τιτλομετρήσεις

Ο Lewis, το 1767 περιέγραψε την τιτλομέτρηση οξέος με ανθρακικό κάλιο και δείκτη χαρτί ηλιοτροπίου, ζυγίζοντας τις προστιθέμενες ποσότητες του τιτλομέτρη. Πολύ γρήγορα στη συνέχεια βρέθηκαν αρκετές ουσίες, κυρίως εκχυλίσματα φυτικών χρωστικών, που δρουν ως πρωτολυτικοί δείκτες.

2. Τιτλομετρήσεις καταβύθισης

Οι Guyton και Morreau είναι οι πρώτοι που περιέγραψαν μια τιτλομέτρηση καταβύθισης, προσδιορίζοντας τον τίτλο διαλύματος HCl με προσθήκη $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, μέχρι να σταματήσει ο σχηματισμός ιζήματος PbCl_2 .

3. Συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις

Οι πρώτες αναφορές προέρχονται από τον Liebig το 1851, και στηρίζονται στο σχηματισμό διαλυτού χλωριούχου συμπλόκου του υδραργύρου. Όμως, τη μεγαλύτερη ώθηση στις μεθόδους αυτές έδωσε η ανακάλυψη των χηλικών αντιδράσεων και των μεταλλοχρωμικών δεικτών από τον Schwarzenbach, το 1946.

4. Οξειδοαναγωγικές τιτλομετρήσεις

Ο Descroizilles, το 1810 περίπου, περιγράφει την τιτλομέτρηση διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου που χρησιμοποιείται ως λευκαντικό, με διάλυμα indigo που δεν απαιτεί δείκτη. Επειδή μέχρι το 1915 δεν είχαν ανακαλυφθεί δείκτες οξει-

δοαναγωγής, οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν περισσότερο ήταν η μαγνανιόμετρία και η ιωδιομετρία που δεν απαιτούν τη χρήση δείκτη.

5. Φωτομετρικές τιτλομετρήσεις

Προτάθηκαν από πολλούς μετά την ανάπτυξη της φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης (φασματοφωτομετρία), και των αντίστοιχων οργάνων όπως π.χ. το χρωματόμετρο (1853).

6. Ηλεκτρομετρικές τιτλομετρήσεις

Ο Behrend το 1893 προσδιορίζει $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ με πρότυπο διάλυμα KCl και ηλεκτρόδιο καλομέλινα, εκτελώντας την πρώτη ποτενσιομετρική τιτλομέτρηση με βάση τις θεωρίες των Ostwald και Nernst. Η πρώτη αγωγιμομετρική τιτλομέτρηση αναφέρεται από τους Ostwald και Luther το 1902, ενώ η κουλομετρική τιτλομέτρηση προτάθηκε από τους Szebelledy και Somogyi το 1939. Τέλος, ο Heyrovsky το 1941 αναπτύσσει τις αντίστοιχες πολαρογραφικές και πεχαμετρικές μεθόδους.

7. Ραδιομετρικές τιτλομετρήσεις

Οι πρώτες βάσεις αυτών των μεθόδων οφείλονται στον Langer, το 1941, όμως μέχρι σήμερα, για πρακτικούς λόγους, έχουν μικρή εφαρμογή οι αντίστοιχες μέθοδοι.

1.2.3 Ενόργανη Χημική Ανάλυση

1. Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Ο Marggraf, το 1747 περιγράφει την αντιστοιχία των χρωμάτων που παίρνει μια φλόγα όταν καίγονται ορισμένα στοιχεία. Ήδη όμως από τον Νεύτωνα, το 1666, έχει επιτευχθεί η ανάλυση τους φωτός και μπήκαν οι πρώτες βάσεις της φασματοσκοπίας. Ο Fraunhofer το 1814 και ο Talbot το 1825 επεξηγούν τμήματα των γραμμικών φασμάτων. Οι Bunsen και Kirchhoff, το 1859, κατασκευάζουν τελικά το πρώτο φασματοσκόπιο για την ταυτοποίηση στοιχείων, τροποποιώντας ένα τηλεσκόπιο και χρησιμοποιώντας φλόγα για τη διέγερση των ατόμων. Ο Lundegardh κατασκευάζει το 1929 το πρώτο φλογοφωτόμετρο με ατομοποιητή, και ο Walsh το 1955 περιγράφει το πρώτο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης. Τέλος, οι L' von (1960) και Massman ανακαλύπτουν το φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη.

Οι αρχές της φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης ξεκινούν από την περιοχή του ορατού (Lampadius, 1838, Heine, 1846) και ο Müller κατασκευάζει το πρώτο «χρωματόμετρο» το 1853. Τέλος, οι Bouguer (1729), Lambert (1760) και Beer (1852) ορίζουν και τυποποιούν το διάσημο νόμο τους, στον οποίο στηρίζονται πλέον όλες οι εφαρμογές ποσοτικής ανάλυσης με φασματοσκοπικές μεθόδους. Η ανάπτυξη μεθόδων στην περιοχή του υπεριώδους ακολούθησε χωρίς τεχνικά προβλήματα, ενώ στην περιοχή του υπερώδρου υπήρξε μεγαλύτερη καθυστέρηση η

οποία οφείλεται σε κατασκευαστικές δυσκολίες. Όταν αυτές ξεπεράστηκαν, οι εφαρμογές που βρήκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου θεωρούνται πλέον πολύ σημαντικές.

2. Ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι

Όπως προαναφέρθηκε προηγουμένως, πρώτα αναπτύχθηκαν οι ηλεκτρομετρικές τιτλομετρήσεις και οι ηλεκτροσταθμικές μέθοδοι και στη συνέχεια οι γενικότερες μέθοδοι της ηλεκτροανάλυσης όπως η βολταμετρία, η πεχαμετρία, η ποτενσιομετρία, η αγωγιμομετρία και τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια, εφαρμόζοντας πάντοτε τις θεμελιώδεις αρχές και νόμους των Faraday, Nernst, Coulomb και Ohm.

3. Χρωματογραφικές μέθοδοι

Οι αρχές των χρωματογραφικών μεθόδων βρίσκονται στις τεχνικές διαχωρισμού διαλυμένων ουσιών και διαλυτών, που χρονολογούνται ήδη από τα μέσα του 19ου αιώνα. Ιδιαίτερη ώθηση δόθηκε από τον Tswett, το 1903, με την ανακάλυψη της χρωματογραφίας στήλης, τους Adams και Holmes, με την ανακάλυψη των ιονανταλλακτικών ρητινών, τους Martin και Synge, το 1941, με την ανακάλυψη της χρωματογραφικής κατανομής, τους Consden και Gordon με την ανακάλυψη της χρωματογραφίας σε χαρτί και τους Martin και James με την ανακάλυψη της αέριας χρωματογραφίας το 1952.

4. Ραδιοχημικές μέθοδοι

Οι αρχές τους εντοπίζονται στις αρχές του 20ού αιώνα, οπότε εμφανίζονται οι πρώτες εφαρμογές των ραδιοϊσοτόπων σαν ιχνηθέτες από τους Hevesy και Paneth το 1912. Στη συνέχεια αναπτύσσεται η τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης το 1929 και αργότερα της νετρονικής ενεργοποίησης το 1936, από τον ίδιο τον Hevesy.

1.3 Πηγές δεδομένων - βιβλιογραφία

Η βιβλιογραφία της χημείας είναι απόλυτα ταξινομημένη και ο κάθε χημικός οφείλει να ενημερώνεται για να μπορεί να γνωρίζει καλύτερα το αντικείμενό του. Η εφαρμογή της πληροφορικής υπήρξε άμεση σε θέματα χημείας αφού η χημική βιβλιογραφία είναι ίσως η πρώτη που ταξινομήθηκε, λόγω του μεγάλου οικονομικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει. Κάθε νέα γνώση ανακοινώνεται σε κάποιο εξειδικευμένο επιστημονικό συνέδριο ή δημοσιεύεται σε ένα κατάλληλο περιοδικό ή πρώτα ανακοινώνεται και, αφού υποστεί κρίση, στέλνεται για δημοσίευση. Σήμερα όλοι οι εκδοτικοί οίκοι εκτός από την έντυπη έκδοση των επιστημονικών περιοδικών, δημοσιεύουν τις ερευνητικές εργασίες και ηλεκτρονικά στις αντίστοιχες ιστοσελίδες τους. Εκτός από τα καθαρώς ερευνητικά άρθρα που παρουσιάζουν νέες αναλυτικές μεθο-

δολογίες και αποτελέσματα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν και τα άρθρα επισκόπησης (reviews) στα οποία γίνεται μια ανασκόπηση και κριτικός σχολιασμός των δημοσιευμένων εργασιών σε ένα συγκεκριμένο θέμα.

1.3.1 Επιστημονικά περιοδικά και μονογραφίες

Τα περιοδικά και οι βάσεις δεδομένων που αναφέρονται σε θέματα αναλυτικής χημείας χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- α) στα περιοδικά ή βάσεις δεδομένων με τίτλους εργασιών και βιβλιογραφικά στοιχεία,
- β) στα περιοδικά ή βάσεις δεδομένων που επιπλέον περιλαμβάνουν περιλήψεις και
- γ) στα περιοδικά ή βάσεις δεδομένων που επιπλέον περιλαμβάνουν πλήρεις επιστημονικές εργασίες.

Όταν μια εργασία δημοσιεύεται σχεδόν αμέσως αποκωδικοποιείται και δημοσιεύεται ο τίτλος, οι συγγραφείς, η περίληψη και το περιοδικό ή η βάση δεδομένων όπου δημοσιεύθηκε. Κάθε ενδιαφερόμενος μπορεί να πληροφορηθεί για τον τίτλο, το περιοδικό στο οποίο έχει δημοσιευτεί η πλήρης εργασία, καθώς και τη διεύθυνση του κύριου συγγραφέα, οπότε μπορεί να προμηθευτεί την πρωτότυπη εργασία (ανάτυπο εργασίας) από το συγγραφέα. Σήμερα προτιμούνται τα ηλεκτρονικά ανάτυπα που λαμβάνονται ταχύτερα και έχουν μικρότερο κόστος.

Στα **περιοδικά ή βάσεις δεδομένων περιλήψεων** (π.χ. Analytical Abstracts ή Chemical Abstracts) μπορεί να διαβάσει την περίληψη που αφορά μια εργασία σχετική με το ερευνητικό του πεδίο και ανάλογα να παραγγείλει την πλήρη εργασία ή όχι.

Τέλος, στα **περιοδικά ή βάσεις δεδομένων εργασιών** υπάρχουν δημοσιευμένες ολόκληρες οι εργασίες και είναι σε θέση ο ενδιαφερόμενος να τις μελετήσει και να τις εφαρμόσει σε δικούς του προβληματισμούς.

Τα κυριότερα περιοδικά τίτλων και περιλήψεων κυκλοφορούν και με ηλεκτρονική μορφή μέσω συνδρομών, στο διαδίκτυο (*Internet*). Τα κυριότερα έγγραφα διεθνή περιοδικά (*Journals*) που αφορούν τη Χημική Ανάλυση περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 1.3.1.

Στις διάφορες βιβλιοθήκες υπάρχουν ορισμένες επιστημονικές σειρές βιβλίων από τις οποίες αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες όπως π.χ. ASTM (American Standards for Testing and Measurements), εγκυκλοπαίδειες, βιβλία πινάκων και καταλόγων, μονογραφίες σχετικές με ένα θέμα και οι οποίες περιέχουν πλήρη βιβλιογραφική κάλυψη. Τέλος, υπάρχουν τα γενικά βιβλία Αναλυτικής Χημείας και μονογραφίες τα οποία καλύπτουν τις προπτυχιακές απαιτήσεις και ορισμένες φορές τις μεταπτυχιακές απαιτήσεις κάποιου πεδίου.

Πίνακας 1.3.1: Σημαντικά έγκυρα διεθνή περιοδικά που αναφέρονται στο πεδίο της Χημικής Ανάλυσης. (με αλφαβητική σειρά)

Συντετμημένος τίτλος περιοδικού	Impact Factor 2010	5-Year Impact Factor
ACCREDIT QUAL ASSUR	0,797	0,805
ACTA CHROMATOGR	0,779	0,898
ADV CHROMATOGR	1,050	1,375
AM LAB	0,227	0,214
ANAL BIOANAL CHEM	3,841	3,668
ANAL BIOCHEM	3,236	3,343
ANAL CHEM	5,874	5,903
ANAL CHIM ACTA	4,311	3,657
ANAL LETT	0,920	1,091
ANAL METHODS-UK	1,036	1,036
ANAL SCI	1,465	1,431
ANALYST	3,913	3,843
ANNU REV ANAL CHEM	10,404	10,404
APPL SPECTORS C	1,061	0,792
APPL SPECTROSC REV	3,686	4,750
ARCHAEOOMETRY	1,581	1,454
BIOANALYSIS	1,337	1,337
BIOMED CHROMATOGR	1,545	1,692
BIOSENS BIOELECTRON	5,361	5,397
BUNSEKI KAGAKU	0,352	0,307
CHEM ANAL-WARSAW	0,428	0,432
CHEMOMETR INTELL LAB	2,222	2,415
CHINESE J ANAL CHEM	0,798	0,566
CHIRALITY	2,892	2,528
CHROMATOGRAPHIA	1,075	1,216
COMMUN SOIL SCI PLAN	0,432	0,619
CRIT REV ANAL CHEM	3,250	3,552
CURR ANAL CHEM	1,809	1,654
ELECTROANAL	2,721	2,923
ELECTROPHORESIS	3,569	3,184
ENVIRON CHEM	1,818	2,653
ENVIRON POLLUT	3,395	3,860
INSTRUM SCI TECHNOL	0,448	0,367
INT J ENVIRON AN CH	1,169	1,066
INT J MASS SPECTROM	2,009	2,267
J AM SOC MASS SPECTR	3,830	3,625
J ANAL APPL PYROL	2,234	2,342

Συντετμημένος τίτλος περιοδικού	Impact Factor 2010	5-Year Impact Factor
J ANAL ATOM SPECTROM	4,372	3,480
J ANAL CHEM+	0,650	0,647
J ANAL TOXICOL	1,545	1,891
J AOAC INT	1,229	1,512
J BIOMOL SCREEN	2,550	2,408
J CHEMOMETR	1,377	1,858
J CHROMATOGR A	4,194	4,069
J CHROMATOGR B	2,971	3,000
J CHROMATOGR SCI	1,078	1,026
J CULT HERIT	1,162	1,377
J ELECTROANAL CHEM	2,733	2,670
J ENVIRON MONITOR	1,810	2,083
J FLUORESC	1,966	2,224
J FOOD COMPOS ANAL	1,948	2,883
J LABELLED COMPD RAD	1,096	0,906
J LIQ CHROMATOGR R T	0,953	0,984
J MASS SPECTROM	3,289	3,242
J PEPT SCI	1,954	1,836
J PHARMATEUT BIOMED	2,733	2,723
J RADIOANAL NUCL CH	0,777	0,717
J SEP SCI	2,631	2,624
J THERM ANAL CALORIM	1,752	1,561
J WATER CHEM TECHNO+	0,218	
JPC-J PLANAR CHROMAT	1,247	0,965
LC GC EUR	0,488	0,387
LC GC N AM	0,268	0,270
MICROCHEM J	2,480	2,385
MICRHOCHIM ACTA	2,578	2,275
PHYTOCHEM ANALYSIS	1,848	1,871
RAPID COMMUN MASS SP	2,846	2,786
REV ANAL CHEM	0,692	0,779
REV INORG CHEM	0,321	0,391
SENSOR ACTUAT B-CHEM	3,370	3,340
SENSOR LETT	0,602	0,756
SENSORS-BASEL	1,774	1,919
SEP PURIF REV	2,429	2,946
SPECTROCHIM ACTA B	3,552	3,075
STUD CONSERV	0,605	0,513
TALANTA	3,772	3,487
THERMOCHIM ACTA	1,908	2,022
TRAC-TREND ANAL CHEM	6,602	6,623
VIB SPECTROSC	2,083	2,175

Ο βιβλιογραφικός συντελεστής βαρύτητας ή επίδρασης ή “διείσδυσης” (*Impact Factor*) είναι δείκτης της έκτασης χρήσης του κάθε περιοδικού στη βιβλιογραφία των ερευνητικών εργασιών. Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται κατ’ έτος ISI Web of Knowledge από τον οργανισμό Journal Citation Report, τη μεγαλύτερη παγκοσμίως βάση βιβλιογραφικών αναφορών και συγγραφέων, όπου τα ονόματα των συγγραφέων, οι λέξεις κλειδιά (*keywords*) των τίτλων, και οι βιβλιογραφικές αναφορές τους κατατάσσονται αλφαβητικά. Τα δεδομένα αυτά διατίθενται και σε ηλεκτρονική μορφή για πιο αξιόπιστη και ταχύτερη σάρωση, στις αντίστοιχες ιστοσελίδες, όπου όμως προς το παρόν η πρόσβαση είναι μόνο συνδρομητική.

Οι σύγχρονες εκτεταμένες ηλεκτρονικές βάσεις βιβλιογραφικών δεδομένων μέσω διαδικτύου, όπως αυτή του Web of Science, Scopus, Pubmed, Science direct, Medline κλπ. καλύπτουν πλήρως, ανάμεσα στα άλλα επιστημονικά πεδία, και το πεδίο της αναλυτικής χημείας.

1.3.2 Ηλεκτρονικά μέσα

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 αλλά κυρίως μετά το 1990 τρεις παράγοντες οδήγησαν στην ανάπτυξη των ηλεκτρονικών βάσεων δεδομένων:

- 1) η υπερβολική έκταση της συσσωρευμένης γνώσης σε μορφή δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών που έκανε αδύνατη πλέον την προσπέλασή τους σε επαρκή βαθμό και
- 2) η ραγδαία ανάπτυξη των προσωπικών ηλεκτρονικών υπολογιστών, η απλούστευση της χρήσης τους από μη εξειδικευμένο προσωπικό (με τη βελτίωση του λογισμικού τους έγιναν φιλικόι στο χρήστη) η εκθετική μεγέθυνση της μνήμης από μονάδα όγκου συσκευής (βελτίωση δηλαδή των ηλεκτρονικών και μηχανικών τμημάτων, hardware).
- 3) Η ταχύτατη εξάπλωση του διαδικτύου σε όλο τον κόσμο, και η άνετη πρόσβαση σ’ αυτό από τους χρήστες είτε από τη θέση εργασίας τους είτε και από το σπίτι.

Τα δύο αυτά γεγονότα έδωσαν το κατάλληλο εργαλείο σε όλους τους επιστήμονες, και μεταξύ αυτών και στους αναλυτικούς χημικούς, για να ενισχύσουν την ανάπτυξη της έρευνας και των εφαρμογών της αναλυτικής χημείας. Έτσι, από το 1990 μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί αρκετές βάσεις δεδομένων που αφορούν μεταξύ άλλων και αναλυτικά θέματα. Οι βάσεις αυτές είναι προσπελάσιμες από τους χρήστες του δικτύου είτε δωρεάν είτε με κάποια συνδρομή. Οι φορείς των βάσεων αυτών είναι συνήθως Πανεπιστημιακές Σχολές, Βιβλιοθήκες, Επιστημονικές Ενώσεις και Εταιρείες.

Τέλος, στο πλαίσιο της λειτουργίας του ηλεκτρονικού διαδικτύου (*Internet*), υπάρχουν σήμερα και πολλαπλασιάζονται ραγδαία ιστοσελίδες ή τόποι (*sites*) όπου

μπορεί ο αναλυτής να βρει πληροφορίες για οποιοδήποτε ζήτημα ανάλυσης, αρκεί να χρησιμοποιήσει προσεκτικά τις κατάλληλες λέξεις κλειδιά. Είναι δυνατή η εύρεση ονομάτων ερευνητών που ασχολούνται με συγκεκριμένο θέμα, η ενημέρωση για διεθνή ή εθνικά συνέδρια σε ορισμένους τομείς, η πληροφόρηση για προγράμματα μεταπτυχιακών σπουδών στην Αναλυτική Χημεία, ή εύρεση ενημερωμένων τιμοκαταλόγων βιβλίων αναλυτικού περιεχομένου, η υποβολή ερωτημάτων που αφορούν χρήση οργάνων, η ενημέρωση για νέα προϊόντα της τεχνολογίας στο χώρο των οργάνων και συσκευών που χρησιμοποιούνται στα αναλυτικά εργαστήρια, και πλήθος άλλων εφαρμογών. Έτσι ως ένα από τα δυσκολότερα στάδια της έρευνας να θεωρείται πλέον η τοποθέτηση του όλου προβλήματος με τις κατάλληλες λέξεις κλειδιά (key words) γιατί η άντληση του συνόλου των πληροφοριών θεωρείται βέβαιη.

1.4 Ταξινόμηση των μεθόδων ποσοτικής χημικής ανάλυσης

Στη βιβλιογραφία της χημικής ανάλυσης αναφέρονται χιλιάδες μέθοδοι οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τα κριτήρια σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι με βάση τις διεργασίες και τις τεχνικές που ακολουθούνται σε μια χημική ανάλυση αυτή διακρίνεται σε κλασική και σε ενόργανη χημική ανάλυση. Η κλασική χημική ανάλυση διενεργείται συνήθως με απλά σκεύη ακριβείας μέτρησης μάζας (βάρους) ή όγκου, ενώ η ενόργανη χημική ανάλυση διενεργείται με τη βοήθεια πολύπλοκων οργάνων και η τελική μέτρηση βασίζεται κυρίως στη σύγκριση ενός φυσικού ή φυσικοχημικού μεγέθους.

Οι **κλασικές μέθοδοι** διακρίνονται σε **σταθμικές ή βαρυμετρικές** όταν βασίζονται στη μέτρηση της μάζας του τελικού προϊόντος στο οποίο έχει μετατραπεί το προσδιοριζόμενο συστατικό (π.χ. βάρος Fe_2O_3 στο σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου) και σε **τιτλομετρικές ή ογκομετρικές** όταν η τελική εκτίμηση της περιεκτικότητας βασίζεται στη μέτρηση του όγκου κάποιου διαλύματος γνωστού τίτλου.

Οι **ενόργανες μέθοδοι** διακρίνονται σε διάφορες ομάδες μεθόδων ανάλογα σε ποιες ιδιότητες των προσδιοριζόμενων συστατικών βασίζονται, όπως περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 1.4.1. Έτσι, διακρίνονται σε οπτικές ή φασματοσκοπικές τεχνικές οι οποίες συμπεριλαμβάνουν όλες τις μεθόδους που βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οπότε ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας διακρίνονται σε φασματοφωτομετρία ορατού, υπεριώδους και υπερέυθρου. Όταν βασίζονται στις ακτίνες X ταξινομούνται σε μεθόδους φθορισμού, απορρόφησης και περίθλασης με ακτίνες X. Μία μεγάλη κατηγορία ενόργανων μεθόδων χημικής ανάλυσης είναι οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι οι οποίες

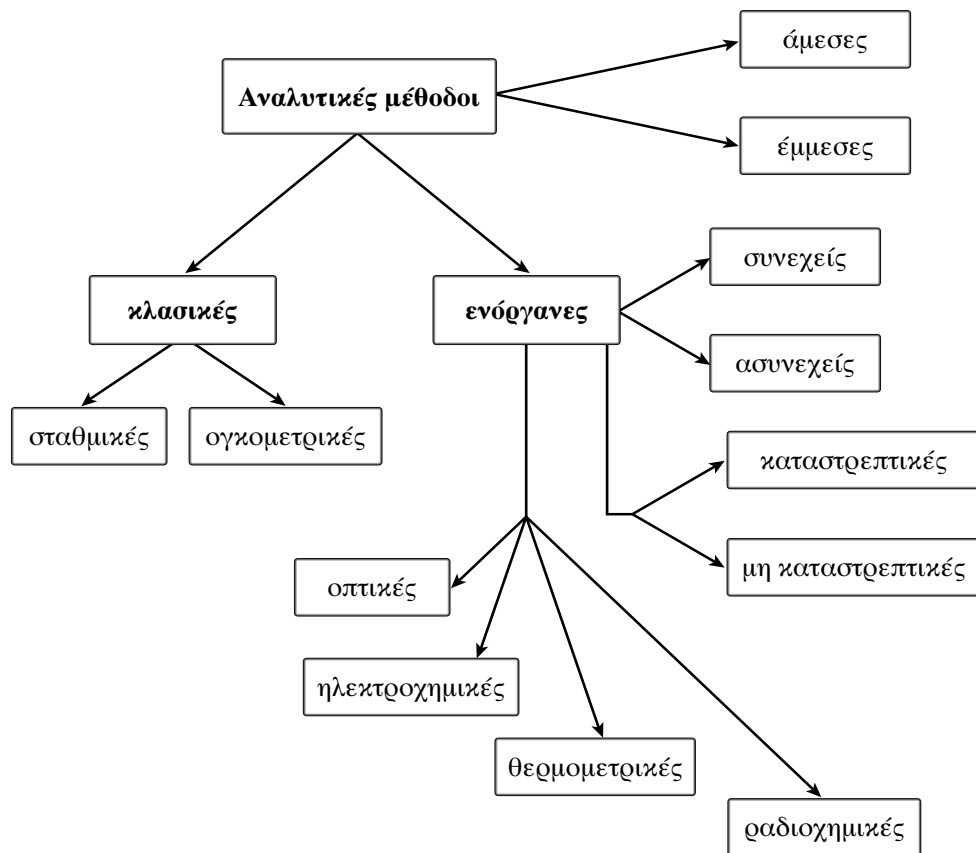
Πίνακας 1.4.1: Κατηγορίες των μεθόδων χημικής ανάλυσης

Μέθοδοι	Αρχή της μεθόδου
Σταθμικές	Το προσδιοριζόμενο συστατικό μετατρέπεται σε μια χημική ένωση σταθερής και γνωστής στοιχειομετρίας η οποία απομονώνεται και ζυγίζεται. Από το βάρος της ένωσης αυτής υπολογίζεται η περιεκτικότητα του συστατικού.
Τιτλομετρικές ή Ογκομετρικές	Το προσδιοριζόμενο συστατικό αντιδρά, σύμφωνα με μια καθορισμένη αντίδραση, με το συστατικό ενός διαλύματος γνωστής σύστασης. Από τον όγκο του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε, υπολογίζεται η περιεκτικότητα του συστατικού.
Οπτικές ή Φασματοσκοπικές	Αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών μεθόδων που όλες βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.
Ηλεκτροχημικές	Αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών μεθόδων που όλες βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα προσδιοριζόμενα συστατικά με τη μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού σε ένα διάλυμα.
Χρωματογραφικές	Αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναλυτικών μεθόδων που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των προσδιοριζόμενων συστατικών ενός υγρού ή αέριου διαλύματος μεταξύ μιας κινητής και μια ακίνητης φάσης.
Θερμομετρικές	Βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα συστατικά ενός δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του.
Ραδιοχημικές	Βασίζονται στις ιδιότητες των πυρήνων των ατόμων των χημικών στοιχείων.

βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα προσδιοριζόμενα συστατικά με τη μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού σε ένα διάλυμα. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι αποτελούν μια χρήσιμη πλειάδα μεθόδων οι οποίες βοηθούν στην επίλυση εξειδικευμένων προβλημάτων. Οι ηλεκτροχημικές, ανάλογα με το μετρούμενο μέγεθος, διακρίνονται σε αγωγιμομετρικές, αμπερομετρικές, ηλεκτροσταθμικές, κουλομετρικές, πολαρογραφικές, ποτενσιομετρικές και τεχνικές υψηλών συχνοτήτων. Μια άλλη μεγάλη κατηγορία μεθόδων είναι οι χρωματογραφικές μέθοδοι, που βασίζονται στο διαχωρισμό ουσιών με βάση τη διαφορετική κατανομή τους σε μια κινητή και μια ακίνητη φάση. Διακρίνονται σε μεθόδους υγρής, αέριας, ή υγρής-αέριας χρωματογραφίας. Μια εξειδικευμένη κατηγορία θεωρείται αυτή των θερμομετρικών τεχνικών (θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση) οι οποίες βασίζονται στις μεταβολές που υφίστανται τα διάφορα συστατικά ενός δείγματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας του. Οι ραδιοχημικές τεχνικές βασίζονται στις ιδιότητες των πυρήνων των ατόμων των χημικών στοιχείων. Τέλος, υπάρχουν και οι ειδικές τεχνικές όπως π.χ. οι κινητικές και ενζυμικές τεχνικές, οι ανοσοχημικές τεχνικές, οι μικροβιολογικές τεχνικές κλπ.

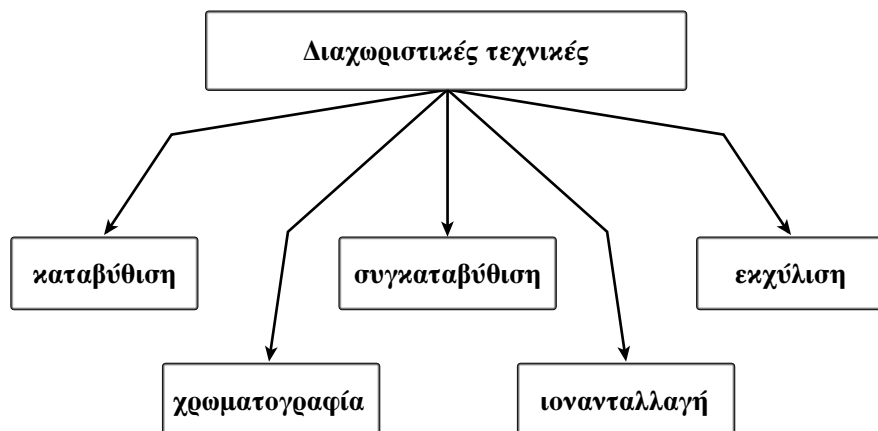
Οι χημικές μέθοδοι ανάλυσης μπορεί να διακριθούν σε καταστρεπτικές και σε μη καταστρεπτικές, όταν το δείγμα καταστρέφεται για να πραγματοποιηθούν οι διάφοροι προσδιορισμοί ή δεν καταστρέφεται, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις μια μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί μη καταστρεπτική ενώ σε άλλες όχι, όταν π.χ. το δείγμα απλώς κονιοποιείται. Αυτό δεν έχει σημασία στα περιβαλλοντικά δείγματα, ενώ στα αρχαιολογικά και γενικά στα τεχνουργήματα έχει. Διακρίνονται επίσης σε άμεσες και σε έμμεσες, όταν ο προσδιορισμός βασίζεται σε ιδιότητα του προσδιοριζόμενου συστατικού ή όταν βασίζεται σε ιδιότητα μιας άλλης ουσίας η οποία συνδέεται με το προσδιοριζόμενο συστατικό με μια γνωστή και σταθερή στοιχειομετρία. Διακρίνονται σε αυτόματες (ή συνεχείς) και σε μη αυτόματες (ή ασυνεχείς) όταν το δείγμα ρέει το ένα μετά το άλλο. Οι αυτόματες τεχνικές εφαρμόζονται όταν υπάρχει μεγάλη απαίτηση για πολλές αναλύσεις. Στο σχήμα 1.4.1 δίνονται διαγραμματικά οι διάφορες τεχνικές.

Τις περισσότερες φορές όμως, μια αναλυτική μέθοδος πρέπει να συνοδεύεται από μια διαχωριστική τεχνική, η οποία “απαλλάσσει” το προσδιοριζόμενο συστατικό από άλλες ουσίες οι οποίες συνυπάρχουν και έχουν παραπλήσιες χημικές ή φυσικές ιδιότητες ή γενικά αλλοιώνουν το τελικό σήμα που θα δώσει το όργανο και το οποίο είναι το μέτρο της συγκέντρωσης του προσδιοριζόμενου συστατικού. Τα συστατικά αυτά ονομάζονται με μια λέξη “παρεμποδίσες” ή “παρεμβολές” (*interference*) και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ονομάζονται διαχωριστικές τεχνικές (σχήμα 1.4.2). Οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται στην πράξη με τη βοήθεια οργάνων τα οποία συνοδεύο-



Σχήμα 1.4.1: Ταξινόμηση των μεθόδων χημικής ανάλυσης.

νται και από έναν ανιχνευτή για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό του ή των προσδιοριζόμενων συστατικών. Οι περισσότερες διαχωριστικές τεχνικές ανήκουν στη μεγάλη κατηγορία των χρωματογραφικών τεχνικών. Υπάρχει μια πλειάδα χρωματογραφικών τεχνικών, το κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών αυτών είναι η ύπαρξη μια κινητής φάσης (υγρή ή αέρια) και μιας ακίνητης (στερεής ή υγρής, προσροφημένης σε κάποια στερεά ουσία). Οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται λοιπόν σε διάφορες κατηγορίες οι κυριότερες από τις οποίες είναι: χρωματογραφία επί χάρτου (το προσροφητικό υλικό είναι χαρτί), χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (το προσροφητικό βρίσκεται με τη μορφή λεπτής στοιβάδας επικολημένο σε μια γυάλινη ή μεταλλική επιφάνεια) σε υγρή χρωματογραφία σε αέρια χρωματογραφία κλπ. Η σύγχρονη τάση είναι ο συνδυασμός τεχνικών γιατί εξασφαλίζει την αποφυγή των παρεμποδισμών και αυξάνει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

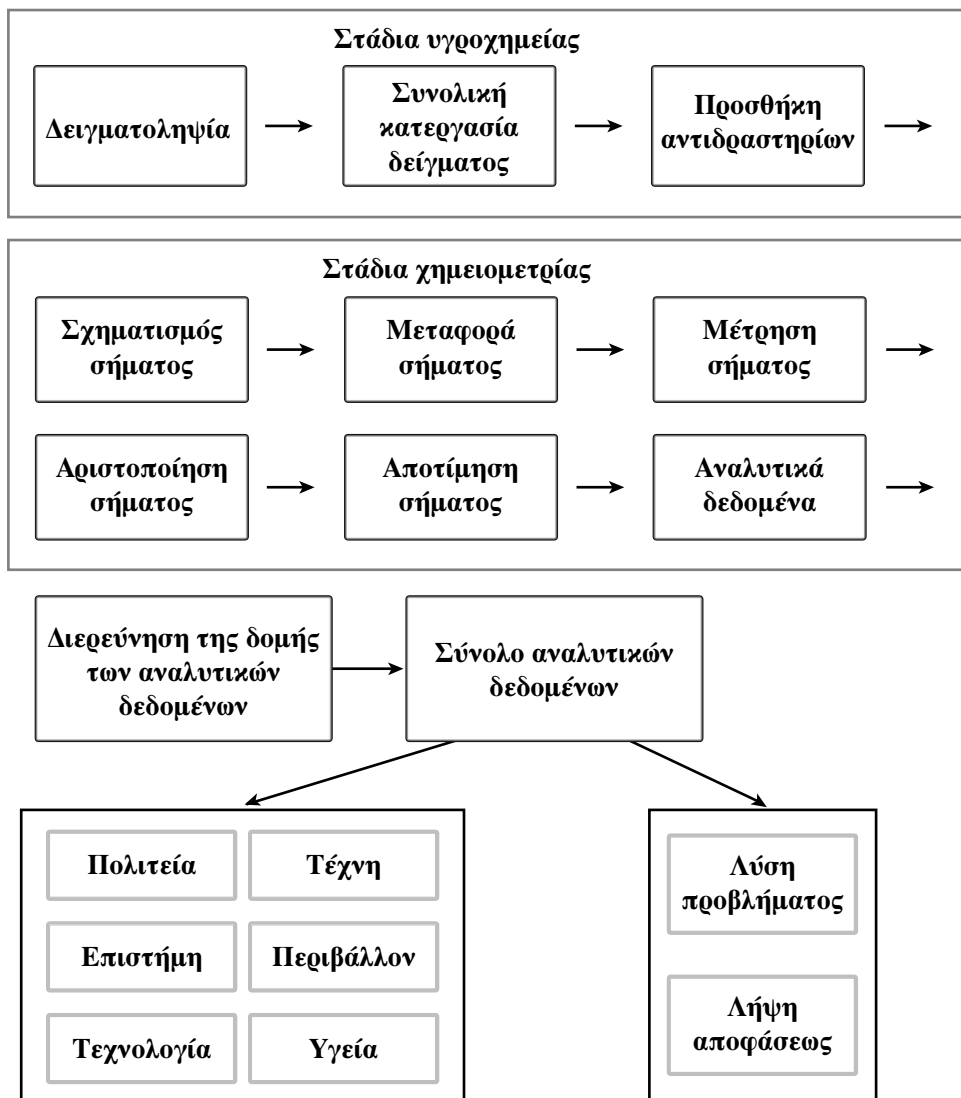


Σχήμα 1.4.2: Ταξινόμηση των διαχωριστικών τεχνικών.

1.5 Στάδια της ποσοτικής χημικής ανάλυσης

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο υπάρχει μια πλειάδα αναλυτικών τεχνικών. Η κάθε κατηγορία έχει τα δικά της κοινά χαρακτηριστικά αλλά από άποψης δομής οι αναλυτικές τεχνικές εμπίπτουν στο γενικό διάγραμμα ροής του σχήματος 1.5.1. Στο σχήμα αυτό δίνονται όλα τα στάδια μιας αναλυτικής πορείας. Όπως φαίνεται, κάθε ανάλυση ξεκινάει από τη δειγματοληψία η οποία αποτελεί και το πρωταρχικό στάδιο μιας χημικής ανάλυσης. Μετά από ένα σύνολο διεργασιών που ονομάστηκαν γενικά “προκατεργασία δείγματος” προστίθεται κάποιο χημικό αντιδραστήριο και παράγεται ένα σήμα το οποίο πρέπει να μεταφερθεί, να μετρηθεί και αριστοποιηθεί (δηλαδή να είναι όσο το δυνατόν πιο επαναλήψιμο και πιο μεγάλο έτσι ώστε η μέθοδος να είναι πιο ευαίσθητη) μέσα από μια πειραματική διαδικασία της οποίας ο σχεδιασμός εμπίπτει στο πεδίο της χημειομετρίας. Το σήμα αποτιμάται και δημιουργείται ένα σύνολο αναλυτικών δεδομένων τα οποία σχετίζονται με το συγκεκριμένο υλικό ή με ένα σύνολο υλικών. Το σύνολο αυτό των δεδομένων αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού και βοηθάει στη λήψη αποφάσεων ή στην επίλυση κάποιου συγκεκριμένου προβλήματος το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την πολιτεία, με την τέχνη, την επιστήμη, το περιβάλλον κλπ. Το γενικό αυτό σχήμα δεν μπορεί να βοηθήσει τις διάφορες κατηγορίες χημικών αναλύσεων άμεσα και περισσότερο ανταποκρίνεται στην ενόργανη

χημική ανάλυση, αφού το “σήμα” στην κλασική χημική ανάλυση ή θα είναι η μάζα (το μέτρο της οποίας είναι το βάρος του προσδιοριζόμενου συστατικού) στη σταθμική ανάλυση ή ο όγκος όπως αυτό εκδηλώνεται στην ογκομετρική ανάλυση. Για το λόγο αυτό θα εξεταστούν τα γενικά πειραματικά σχήματα της κάθε κατηγορίας χωριστά, έτσι ώστε να δίνονται όλα τα στάδια και να σχολιαστούν κατάλληλα.

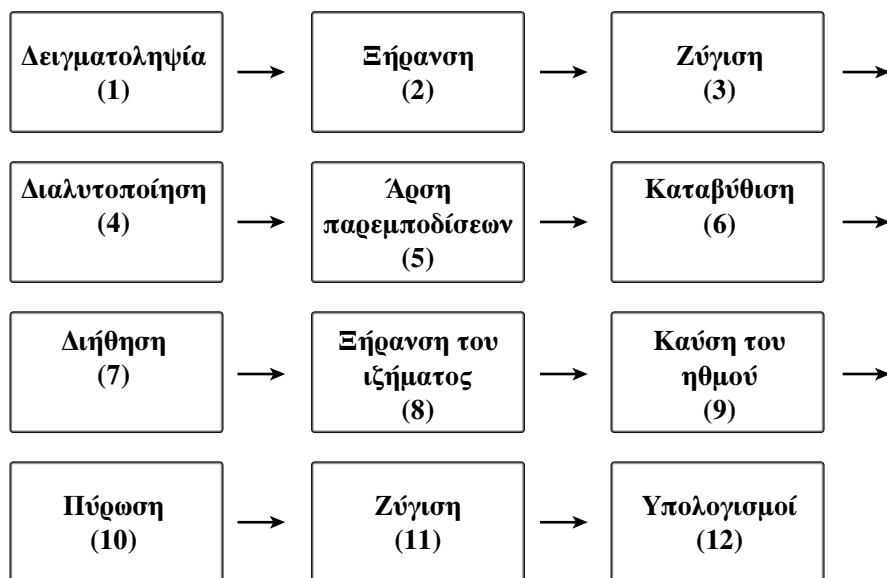


Σχήμα 1.5.1: Γενικό διάγραμμα ροής αναλυτικών μεθόδων.

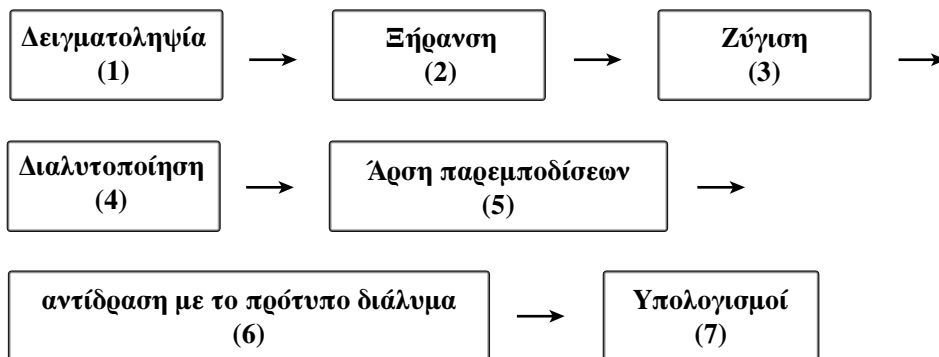
Όπως προαναφέρθηκε, η κλασική ποσοτική αναλυτική χημεία διακρίνεται σε σταθμική, όταν ο τελικός υπολογισμός βασίζεται στη μέτρηση βάρους και σε ογκομετρική, όταν ο τελικός υπολογισμός βασίζεται στη μέτρηση όγκου. Οι διεργασίες που περιλαμβάνει μια σταθμική ανάλυση δίνονται διαγραμματικά στο σχήμα 1.5.2 και αντίστοιχες διεργασίες της ογκομετρικής ανάλυσης στο σχήμα 1.5.3.

Όπως φαίνονται από τα σχήματα 1.5.2 και 1.5.3 τα πέντε πρώτα στάδια της αναλυτικής πορείας και στις δυο περιπτώσεις είναι κοινά. Το πρώτο στάδιο, δηλαδή η δειγματοληψία, όπως αναφέρθηκε είναι πολύ σημαντικό και θα αναπτυχθεί στο κεφάλαιο 8, ενώ λεπτομέρειες των άλλων σταδίων αναπτύσσονται στο κεφάλαιο 9.

Ξήρανση: Ξήρανση του δείγματος ονομάζεται η διαδικασία απομάκρυνσης της υγρασίας, δηλαδή του ύδατος το οποίο βρίσκεται προσροφημένο ή εγκλεισμένο στο δείγμα. Η υγρασία του δείγματος εξαρτάται από τη φύση του και από τις συνθήκες φύλαξής του. Συνήθως η ξήρανση επιτυγχάνεται με θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία 100-120 °C για 2 h το ελάχιστο και σε ορισμένες περιπτώσεις η ξήρανση επιτυγχάνεται με το συνδυασμό θέρμανσης και εφαρμογής κενού τόσο για τη συντόμευση του χρόνου όσο και για την ελάττωση της θερμοκρασίας σε ευαίσθητα δείγματα.



Σχήμα 1.5.2: Διάγραμμα ροής σταθμικής χημικής ανάλυσης.



Σχήμα 1.5.3: Διάγραμμα ροής ογκομετρικών μεθόδων.

Ζύγιση: Το βάρος του δείγματος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί συνήθως βρίσκεται διαφορετικά. Ζυγίζεται το δοχείο μέσα στο οποίο φυλάσσεται το δείγμα, με ακρίβεια $\pm 0,0001$ g, κατόπιν με τη βοήθεια μιας σπάτουλας ένα μέρος του δείγματος (υποδείγμα) μεταφέρεται στο σκεύος όπου θα πραγματοποιηθεί η επόμενη διεργασία και το αρχικό δοχείο ξαναζυγίζεται, η διαφορά των δύο βαρών δίνει το βάρος του δείγματος το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Επίσης η ζύγιση του δείγματος μπορεί να γίνει και απευθείας μέσα σε ένα κατάλληλο σκεύος το οποίο έχει προηγουμένως ζυγιστεί. Η τελευταία διαδικασία είναι απλούστερη και προτιμάται για δείγματα ελαφρώς υδροσκοπικά ή όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σχετικά μεγάλο ποσό δείγματος, π.χ. στην παρασκευή πυκνών προτύπων διαλυμάτων.

Διαλυτοποίηση: Το στάδιο αυτό της ανάλυσης είναι ορισμένες φορές από τα πλέον χρονοβόρα στάδια της υδροχημικής αναλυτικής πορείας. Είναι το στάδιο κατά το οποίο το δείγμα μετατρέπεται από στερεό σε διάλυμα, και πρέπει τουλάχιστον τα συστατικά του δείγματος τα οποία πρόκειται να προσδιοριστούν, να έχουν μεταφερθεί ποσοτικά στο διάλυμα. Ο όρος “διαλυτοποίηση” χρησιμοποιείται όταν το υλικό δεν είναι από τη φύση του διαλυτό, ενώ ο όρος “διάλυση” χρησιμοποιείται όταν το υλικό είναι από τη φύση του διαλυτό στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν τη μέθοδο που πρέπει να ακολουθηθεί για τη διαλυτοποίηση του δείγματος είναι η φύση τόσο του δείγματος όσο και της ουσίας που πρόκειται να προσδιοριστεί και επιπλέον καθοριστικό ρόλο παίζει η αναλυτική μέθοδος που πρόκειται να ακολουθηθεί. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές διαλυτοποίησης οι οποίες θα αναπτυχθούν στα κεφάλαια 15-19.

Άρση παρεμποδίσεων: Παρεμπόδιση ή παρεμβολή σε μια χημική ανάλυση, ποιοτική ή ποσοτική, θεωρείται κάθε ουσία η οποία μεταβάλλει το τελικό αποτέλεσμα,

θετικά ή αρνητικά. Έτσι π.χ. στον σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου η παρουσία αργιλίου αυξάνει το τελικό αποτέλεσμα, αφού το αργίλιο συγκαταβυθίζεται με το σίδηρο (θετική παρεμπόδιση), αντίθετα η παρουσία τρυγικών ιόντων δεν επιτρέπει την πλήρη καταβύθιση του σιδήρου (αρνητική παρεμπόδιση). Γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι οι ουσίες οι οποίες παρεμποδίζουν έναν προσδιορισμό πρέπει να απομακρυνθούν ή γενικά να εξουδετερωθούν. Στην πράξη ο αναλυτικός χημικός προσπαθεί να βρει μια διαφορετική χημική ή φυσική ιδιότητα μεταξύ της ουσίας που θέλει να προσδιορίσει και της ουσίας που παρεμποδίζει τον προσδιορισμό. Έτσι, χρησιμοποιεί μια διαχωριστική τεχνική, όπως π.χ. απόσταξη, καταβύθιση με άλλο αντιδραστήριο κλπ. Οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη είναι κυρίως τέσσερις, η φύση του δείγματος, η φύση της ουσίας που προσδιορίζεται, η φύση της ουσίας που παρεμποδίζει και η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόζεται. Το αργίλιο, π.χ. το οποίο παρεμποδίζει τον σταθμικό προσδιορισμό του σιδήρου, δεν παρεμποδίζει τον αντίστοιχο ογκομετρικό του σιδήρου.

Καταβύθιση: Η καταβύθιση αποτελεί ουσιαστικά την κύρια διαδικασία στη σταθμική ανάλυση για το σχηματισμό του “σήματος”. Το ίζημα το οποίο συλλέγεται πρέπει να είναι πρακτικά αδιάλυτο, κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που γίνεται η καταβύθιση. Αφού η ζύγιση γίνεται, συνήθως, με ακρίβεια ενός δεκάτου του χιλιοστογράμμου, δεν πρέπει στο διάλυμα να παραμένει ποσότητα διαλυμένη μεγαλύτερη από 0,1 mg. Όταν η διαλυτότητα του ιζήματος επιτρέπει τη διάλυση τέτοιων ποσοτήτων τότε εφαρμόζεται μία από τις γνωστές τεχνικές “ελάττωσης της διαλυτότητας” όπως η χρήση κοινού ιόντος (σχέση γινόμενου ιόντων και σταθεράς γινόμενου διαλυτότητας), ελάττωση της θερμοκρασίας, χρήση κατάλληλου μίγματος διαλυτών κλπ. Γενικά το ίζημα που θα προκύψει από την αντίδραση καταβύθισης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν δυσδιάλυτο και ελεύθερο προσμίξεων. Οι δύο αυτές προϋποθέσεις επιτυγχάνονται με το σχηματισμό μεγάλων κρυστάλλων του ιζήματος (βλέπε και κεφάλαια 9 και 14).

Διήθηση: Η διήθηση είναι μία από τις πιο συνηθισμένες και απαραίτητες διαχωριστικές διεργασίες στην Αναλυτική Χημεία και σε άλλους κλάδους της χημείας (π.χ. χημεία τροφίμων, οργανική και ανόργανη παρασκευαστική χημεία κλπ.). Σκοπός της διήθησης είναι να διαχωρίσει τη στερεά από την υγρή φάση. Στη σταθμική ανάλυση με τη διήθηση επιτυγχάνεται η συλλογή της ουσίας στην οποία έχει μετατραπεί το προσδιοριζόμενο συστατικό. Υπάρχουν πολλές τεχνικές διήθησης (π.χ. χρήση διηθητικών χαρτιών, χωνευτηρίων, αμιάντου, υαλοβάμβακα κλπ., διήθηση με εφαρμογή υποπίεσης, πίεσης κλπ.). Η τελική επιλογή εξαρτάται από τη μορφή του ιζήματος και από την αναλυτική πορεία που ακολουθείται.

Υπολογισμοί: Οι υπολογισμοί θα εξεταστούν στα κεφάλαια της στατιστικής επεξεργασίας αποτελεσμάτων. Τέλος, πριν από κάθε χημική ανάλυση θα πρέπει να είναι γνωστή η προέλευση του δείγματος, να έχει καθοριστεί αν η ανάλυση θα είναι πλήρης ή μερική, ποια ακρίβεια απαιτείται και αν θα γίνει προσδιορισμός κάποιας ομάδας συστατικών (π.χ. προσδιορισμός R_2O_3) και τέλος να είναι γνωστή η διαθέσιμη ποσότητα του δείγματος.

1.6 Υγιεινή και ασφάλεια του εργαστηρίου

1.6.1 Ασφάλεια εργαστηρίου και περιβάλλοντος

1.6.1.1 Κανόνες υγιεινής και ασφάλειας μέσα στο εργαστήριο

Η εξασφάλιση υγιεινών και ασφαλών συνθηκών εργασίας ενός αναλυτικού εργαστηρίου, προϋποθέτει την ύπαρξη των ανάλογων συστημάτων ασφαλείας, την εκπαίδευση του προσωπικού και το σχεδιασμό έκτακτης ανάγκης. Επιπλέον σήμερα, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στον περιορισμό της ρύπανσης και του περιβάλλοντα χώρου, από τα απόβλητα που δημιουργούνται κατά την εκτέλεση των χημικών αναλύσεων. Ένα ασφαλές εργαστήριο είναι εκείνο στο οποίο μπορούν να εκτελεστούν με ασφάλεια ακόμη και επικίνδυνες διεργασίες.

Το προσωπικό του εργαστηρίου πρέπει να είναι ενήμερο για την ασφαλή χρήση αντιδραστηρίων και συσκευών, να είναι εκπαιδευμένο για την εφαρμογή του σχεδιασμού έκτακτης ανάγκης, να ενημερώνεται σε ετήσια βάση για τους κανονισμούς ασφαλείας, και τέλος να γνωρίζει επακριβώς τις προσωπικές ευθύνες του. Ορισμένοι σημαντικοί κανόνες που πρέπει να ισχύουν, ώστε να είναι ασφαλής για τους ανθρώπους η λειτουργία του εργαστηρίου, περιγράφονται παρακάτω:

- Γραπτές πληροφορίες για τις ιδιότητες των υλικών και αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, πρέπει να είναι διαθέσιμες στο προσωπικό του εργαστηρίου, όπως για παράδειγμα οι ανά πενταετία εκδόσεις του SAX «Hazardous Properties of Industrial Chemicals».
- Η τάξη και η καθαριότητα στους χώρους του εργαστηρίου περιορίζει σημαντικά τους κινδύνους. Για παράδειγμα, η χρήση ετικέτας σε κάθε περιέκτη και η επιστροφή του, πωματισμένου, στη θέση του, δείχνει τάξη, ενώ και τα σκεύη πρέπει να μη συσσωρεύονται άπλυτα στο νιπτήρα.
- Σε κάθε εργαστήριο πρέπει να είναι τοποθετημένοι καταιωτιστήρες νερού καθώς και πλυντρίδες για οφθαλμικές πλύσεις με εύκολη πρόσβαση. Συνήθως το διάλυμα πλύσης οφθαλμών είναι αραιό βορικό οξύ.
- Οι ετικέτες στη συσκευασία των αντιδραστηρίων, κατά τα τελευταία χρόνια,

- Συστήματα διακοπής της ηλεκτρικής τροφοδοσίας σε περίπτωση πυρκαγιών ή ατυχημάτων, καθώς και ευαίσθητοι αντιηλεκτροπληξιακοί μηχανισμοί είναι αυτονόητοι. Παράλληλα όμως απαιτείται η ύπαρξη εφεδρικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος, ώστε να ανάβουν τα φώτα έκτακτης ανάγκης σε περιπτώσεις διακοπής ρεύματος.
- Η τοποθέτηση πυροσβεστήρων, με ανανεωμένο και κατάλληλο περιεχόμενο και απλή χρήση, σε εμφανή σημεία του χώρου είναι απαραίτητη. Επειδή η διάρκεια εκκένωσης του περιεχομένου τους συνήθως δεν ξεπερνά το 1 λεπτό, πρέπει η κατάσβεση να ξεκινάει από την πηγή προέλευσης της φωτιάς. Οι πυροσβεστήρες της κατηγορίας A είναι κατάλληλοι για φωτιές προερχόμενες από στερεά καύσιμα, της κατηγορίας B για φωτιές προερχόμενες από εύφλεκτους διαλύτες, της κατηγορίας C για φωτιές προερχόμενες από ηλεκτρικό βραχυκύκλωμα, ενώ της κατηγορίας D για φωτιές από πολύ δραστικά μέταλλα. Οι πυροσβεστήρες αλογόνου διακόπτουν τη διαδικασία καύσης στερεών και υγρών εύφλεκτων υλικών.
- Το σύστημα παροχής φυσικού αερίου πρέπει να είναι άριστων προδιαγραφών, και επιπλέον η στρόφιγγα διακοπής της κεντρικής τροφοδοσίας να είναι τοποθετημένη σε προσιτό σημείο του εργαστηρίου.
- Η εγκατάσταση ισχυρών απαγωγών, που μέσα τους μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις και προσδιορισμοί όπου εκλύονται αέρια, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη. Ένας καλός απαγωγός είναι κατασκευασμένος από πυρίμαχο πάγκο και ανοξείδωτα μεταλλικά ή πλαστικά μέρη, και πρέπει να έχει δυνατότητα απορρόφησης 30-40 m³/min, στη μέγιστη ισχύ του.
- Η ύπαρξη ενός στοιχειωδώς εξοπλισμένου κοντιού με υλικά και φάρμακα για τις πρώτες ιατρικές βοήθειες είναι απαραίτητη, ώστε να αντιμετωπίζονται κατ' αρχήν τα εγκαύματα, τα κοψίματα, ακόμη και η δύσπνοια (ατομική φιάλη οξυγόνου).
- Κάθε εργαζόμενος πρέπει να είναι εφοδιασμένος με ατομικά προστατευτικά είδη, όπως ποδιά, γάντια και γυαλιά, όλα κατάλληλα κατασκευασμένα, ώστε να παρέχουν καλή προστασία από ερεθιστικά ή διαβρωτικά υλικά και παράλληλα να μην προκαλούν δυσχέρεια κατά την εργασία, περιορίζοντας την αίσθηση της αφής και της όρασης. Οι αντιασφυξιογόνες μάσκες και τα κατάλληλα παπούτσια είναι απαραίτητα σε ορισμένα εργαστήρια με πολύ επικίνδυνα υλικά.
- Σε εμφανή σημεία του εργαστηρίου πρέπει να είναι αναρτημένοι πίνακες με τα σύμβολα των επικίνδυνων υλικών και καταστάσεων, προειδοποιητικές πι-

νακίδες, πίνακες με σχέδια έκτακτης ανάγκης, πίνακες με χρήσιμα τηλέφωνα και, τέλος, πίνακες με τις πρώτες βοήθειες (σχήμα 1.6.2).



Εκρηκτικό



Οξειδωτικό



Πολύ εύφλεκτο



Πολύ τοξικό



Επιβλαβές ή
Ερεθιστικό



Διαβρωτικό



Βιολογικοί
Κίνδυνοι



Επικίνδυνο για
το περιβάλλον

Σχήμα 1.6.2: Προειδοποιητικές πινακίδες με σύμβολα επικίνδυνων υλικών και καταστάσεων.

- Ο εργαζόμενος δεν πρέπει να είναι βιαστικός, να τρώει ή να πίνει ή να καπνίζει, ή να είναι υπό την επήρεια οινοπνεύματος, και, όσο είναι δυνατόν να μην εργάζεται μόνος στο χώρο, ή τουλάχιστον κάποιος σε γειτονικό χώρο να γνωρίζει και να ελέγχει την παρουσία του.
- Η αγορά αντιδραστηρίων πρέπει να γίνεται κατόπιν υπολογισμού της απαραίτητης ποσότητας, γιατί η αγορά υπερβολικά μεγάλων ποσοτήτων, εκτός της οικονομικής σπατάλης, δημιουργεί και πρόβλημα αποθήκευσής τους. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα η πλεονάζουσα ποσότητα μετά το άνοιγμα της συσκευασίας αποσυντίθεται, ή επιμολύνεται από τον αέρα, ή απορροφά υγρασία, ή γενικά αλλοιώνεται και χάνει την αρχική σύστασή της.
- Η τοποθέτηση των κυλίνδρων, με αέρια υπό πίεση, πρέπει να γίνεται σε ιδιαίτερο καλά αεριζόμενο χώρο, χωρίς πηγές θερμότητας και με δέσιμο των φιαλών σε σταθερά στηρίγματα. Επιπλέον, πρέπει να έχουν το προστατευτικό καπάκι τους, όταν δε λειτουργούν, ή το ρυθμιστικό μανόμετρο, όταν λειτουργούν.
- Η αποθήκευση των ευπαθών, εκρηκτικών, ραδιενεργών, ναρκωτικών ή καρκινογόνων ουσιών πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερο τρόπο, κατάλληλο κατά περίπτωση, και όπως προβλέπει ο κατασκευαστής τους. Ορισμένα αντιδραστήρια απαιτούν σκοτεινό θάλαμο, ή ξηρό χώρο, ή ψυγείο, ή κατάψυξη, ή παχύτοιχο κάλυμα κλπ.
- Η αποθήκευση των συνηθισμένων αντιδραστηρίων σε ράφια ή ντουλάπια πρέπει να γίνεται κατά ομοιόμορφο τρόπο, ανάλογα με τη μεταξύ τους ομοιότητα και συμβατότητα, και ύστερα ανάλογα με την αλφαβητική τους σειρά.

1.6.1.2 Πράσινη Αναλυτική Χημεία

Στη σημερινή εποχή επικρατεί, και δίκαια, μεγάλη ευαισθησία για το θέμα της προστασίας του περιβάλλοντος. Είναι επομένως απαράδεκτη η απόθεση στερεών, η απόχυση υγρών και η έκλυση αερίων αποβλήτων στο περιβάλλον, από τη λειτουργία ενός αναλυτικού εργαστηρίου, που πολλές φορές μάλιστα είναι επιφορτισμένο με χημικές αναλύσεις δειγμάτων που συλλέγονται για την παρακολούθηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ήδη από την πρώτη δεκαετία του 21ου αιώνα, αναπτύσσεται με εντατικούς ρυθμούς η Πράσινη Χημεία. Στόχος της είναι ο μετασχηματισμός των μεθοδολογιών και των διαδικασιών προς άλλες μορφές που είναι φιλικότερες για το περιβάλλον και τους οργανισμούς. Στην ίδια κατεύθυνση, και τα παραγόμενα προϊόντα τείνουν να είναι περισσότερο συμβατά με τις φυσικές πρώτες ύλες και τη φυσική χρήση και επανάχρηση ή ανακύκλωση. Κατά συνέπεια και η Αναλυτική Χημεία εξελίσσεται προς Πράσινη Αναλυτική Χημεία (Green Analytical Chemistry) ώστε να συμβάλλει στο μέτρο που της αναλογεί στην προστασία του περιβάλλοντος.

1.6.1.3 Διαχείριση αποβλήτων και προστασία του περιβάλλοντος

Η απόχυση ενός λίτρου αντιδραστηρίου στην αποχέτευση και τελικά σ' ένα φυσικό αποδέκτη φαινομενικά προκαλεί αμελητέα ρύπανση. Όμως ένας απλός υπολογισμός της ολικής ποσότητας αποβλήτων κατά τη συνεχή ετήσια λειτουργία ενός ερευνητικού ή εκπαιδευτικού ή βιομηχανικού εργαστηρίου και του μεγάλου αριθμού των αναλύσεων που πραγματοποιούνται, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι παράγεται μεγάλη ποσότητα αποβλήτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις μικρών φυσικών αποδεκτών, είναι πιθανό να είναι συγκρίσιμο το ποσό των αποβλήτων ενός μεγάλου εργαστηρίου με εκείνο μιας μικρής βιομηχανικής μονάδας.

Τα αέρια απόβλητα είναι δυσκολότερο να συλλεγούν, εκτός αν το σύστημα των απαγωγών διαθέτει κατάλληλες πλυντρίδες ή απορροφητικές κυψέλες για ατμούς οξέων, βάσεων ή οργανικών διαλυτών. Η συλλογή υγρών αποβλήτων είναι σαφώς ευκολότερη αλλά και πάλι είναι προβληματική. Ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει το κόστος διάθεσης, είναι ο όγκος των αποβλήτων, και γι' αυτό πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο.

Η καταστροφή των αποβλήτων ή η αδρανοποίησή τους είναι έργο εξειδικευμένων εταιρειών, και δεν είναι δυνατό να γίνει στο εργαστήριο, εκτός ίσως από τη δημιουργία κεντρικής δεξαμενής εξουδετέρωσης και κατακάθισης στην αποχέτευση του εργαστηρίου. Η γενική τάση είναι τα αέρια απόβλητα να μετατρέπονται σε υγρά, τα υγρά να συμπυκνώνονται και αν είναι δυνατό να μετατρέπονται σε στερεά, και τα στερεά απόβλητα να επεξεργάζονται ή να αδρανοποιούνται και να

θάβονται ή να καίγονται, σε ειδικούς κλιβάνους. Ειδικά στην περίπτωση των οργανικών διαλυτών, πρέπει πάντοτε να εξετάζεται η δυνατότητα ανακύκλωσής τους με απόσταξη. Τέλος, προληπτικά, ο όγκος των παλαιών αχρησιμοποίητων αντιδραστηρίων μπορεί να περιορίζεται με παραγγελίες μικρών ποσοτήτων όσο είναι απαραίτητο, ώστε να ελαττώνεται ταυτόχρονα το κόστος αγοράς και το κόστος διάθεσης της πλεονάζουσας ποσότητας.

1.6.2 Επικινδυνότητα ουσιών και συσκευών

1.6.2.1 Επικινδυνότητα χημικών ουσιών

Υδροξείδια των αλκαλίων (νατρίου και καλίου). Είναι πολύ καυστικά για το δέρμα και τα μάτια.

Αμμωνία. Είναι καυστική και, επιπλέον, επειδή είναι αέριο, πολύ ερεθιστική για το αναπνευστικό σύστημα.

Νιτρικό και θειικό οξύ. Σε πυκνά διαλύματα ($> 2\text{ M}$) έντονα διαβρωτικά και οξειδωτικά. Προσβάλουν τους ζωϊκούς και φυτικούς ιστούς (δέρμα, ρούχα κλπ) και τα απανθρακώνουν.

Υπερχλωρικό οξύ. Έντονα διαβρωτικό για τα οργανικά υλικά και τους ιστούς. Επιπλέον, παρουσία οργανικής ύλης δημιουργεί εκρηκτικά μίγματα.

Υπεροξείδια. Τα πυκνά διαλύματα ($> 70\%$) προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα γιατί είναι πολύ οξειδωτικά. Τυχόν προσμίξεις μπορεί να προκαλέσουν και εκρήξεις. Σε επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσουν εγκαύματα.

Κυανιούχες ενώσεις. Ισχυρά δηλητήρια για τους ζωντανούς οργανισμούς, γιατί περιορίζουν τη δράση ορισμένων ενζύμων και αναστέλλουν την απορρόφηση οξυγόνου από τους ιστούς. Σε όξινα διαλύματα παράγεται HCN που είναι θανατηφόρο αέριο.

Υδράργυρος, μόλυβδος, κάδμιο. Πολύ τοξικά μέταλλα και οι ενώσεις τους, όταν απορροφώνται από τον οργανισμό συσσωρεύονται και απομακρύνονται δύσκολα. Η απορρόφηση μπορεί να γίνει είτε με κατάποση, είτε με επαφή, είτε με εισπνοή. Ιδιαίτερα τοξικές είναι οι οργανομεταλλικές ενώσεις τους.

Αρσενικό, σελήνιο. Τοξικά μεταλλοειδή, ιδιαίτερα οι πτητικές ενώσεις τους.

Οξειδίο του χρωμίου. Τοξικό και ερεθιστικό στην αναπνοή και πολύ διαβρωτικό, γιατί δρα ως οξύ και οξειδωτικό.

Υδρογονάνθρακες. Όχι ιδιαίτερα τοξικοί. Πολύ εύφλεκτοι και σχηματίζουν εκρηκτικά μίγματα (οι ελαφρείς κυρίως).

Αλογονομένοι υδρογονάνθρακες (χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας). Τοξικά όταν εισπνέονται, προκαλούν αναισθησία και νάρκωση. Επίσης προκαλούν βλάβες στα νεφρά και το νευρικό σύστημα και καρκίνο.

Αλκοόλες. Οχι τοξικές, αλλά προκαλούν μέθη και επιπλέον είναι εύφλεκτες.

Αιθέρεις. Δεν είναι ιδιαίτερα τοξικοί, προκαλούν όμως πονοκεφάλους, ζάλη και άλλα συμπτώματα του νευρικού συστήματος.

Αρωματικές αμίνες (ανιλίνη, βενζιδίνη, νιτροανιλίνη). Ιδιαίτερα δηλητηριώδεις, γιατί εισέρχονται πολύ εύκολα στο κυκλοφορικό σύστημα μέσω του δέρματος. Σχηματίζουν μεθαιμοσφαιρίνη, που είναι αδρανής μορφή της αιμοσφαιρίνης και δεν μπορεί να δεσμεύσει οξυγόνο.

Νιτροαρωματικές ενώσεις. Εκτός από δηλητηριώδεις (παρόμοια δράση με εκείνη των αρωματικών αμινών) είναι και ιδιαίτερα εκρηκτικές.

Κετόνες και αλδεΐδες. Ορισμένες είναι πολύ τοξικές και επιπλέον καρκινογόνες (ιδιαίτερα οι ακόρεστες άκυκλες).

1.6.2.2 Αναλυτικές συσκευές και σκεύη με επικίνδυνες ιδιότητες

Πρώτα απ' όλα τα γυάλινα σκεύη ή εξαρτήματα απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή γιατί, σπάζοντας, προκαλούν μικροτραυματισμούς.

Οι περισσότερες συσκευές φασματοσκοπίας περιλαμβάνουν **πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας** (λυχνίες) που μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα μάτια (π.χ. υπεριώδεις ακτίνες) ή στο δέρμα αν δεν γίνεται ο χειρισμός τους με ιδιαίτερη προσοχή.

Πολλές διατάξεις περιλαμβάνουν συστήματα που δημιουργούν **ισχυρά ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία** που επηρεάζουν την καρδιακή λειτουργία ατόμων με συστήματα υποστήριξης της καρδιάς. Επιπλέον, πολλές ηλεκτροχημικές διατάξεις λειτουργούν με ρεύματα μεγάλης έντασης που μπορεί να προκαλέσουν ηλεκτροπληξία.

Άλλες διατάξεις επιτυγχάνουν πολύ **υψηλές θερμοκρασίες** σε ορισμένα σημεία που μπορεί να προκαλέσουν εγκαύματα, με την επαφή ή έστω από μικρή απόσταση. Εκτός αυτού, είναι πιθανό να εκλύονται πυκνά καυσαέρια ή δηλητηριώδεις ατμοί που μπορεί να προκαλέσουν λιποθυμία ή ασφυξία.

Τελειώς διαφορετική περίπτωση αποτελούν οι συσκευές ραδιοχημικής ανάλυσης, που περιέχουν **πηγές ακτίνων X και γ** (ραδιοϊσότοπα, λυχνίες Coolidge, κλπ.). Η εγκατάσταση ενός σύγχρονου φασματομέτρου ακτίνων X δεν δημιουργεί προβλήματα ραδιενεργής ρύπανσης του εργαστηρίου ή του προσωπικού, επειδή τα σύγχρονα όργανα διαθέτουν συστήματα ασφαλείας και μόνωση. Παρ' όλα αυτά όμως, συνιστάται η εγκατάσταση των οργάνων σε ιδιαίτερους χώρους, με σαφείς

ενδείξεις ότι πρόκειται για χώρο ελεγχόμενης ραδιενέργειας και κατάλληλα συστήματα ασφαλείας. Τα τελευταία διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- α) τα ενεργητικά**, που ενεργοποιούνται αμέσως και προκαλούν συναγερισμό όταν η ακτινοβολία ξεπεράσει ένα καθορισμένο όριο (π.χ. ανιχνευτές Geiger, θάλαμοι ιονισμού κ.ά.).
- β) τα παθητικά**, που καταγράφουν συνεχώς τη ρύπανση του χώρου από ραδιενέργεια και πληροφορούν για το αθροιστικό αποτέλεσμα της, όπως π.χ. δοσίμετρα τσέπης, φωτογραφικά φιλμ κ.ά.

Στις σπάνιες περιπτώσεις έκθεσης του αναλυτή σε υπερβολική δόση ακτινοβολίας, τα ατυχήματα προκαλούν τοπικές βλάβες συνήθως στα άνω και κάτω άκρα, και όχι σ' όλο το σώμα. Οι βλάβες έχουν τη μορφή εγκαυμάτων και οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων που απαρτίζουν το βιολογικό ιστό, εξαιτίας της ακτινοβολίας. Η συνολική επιβάρυνση του ανθρώπου, που αναφέρεται σ' όλο το σώμα του, δεν πρέπει να ξεπερνά τα 500 mrem/έτος.