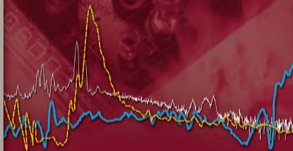


Ιωάννης Στράτης | Γεώργιος Ζαχαριάδης | Βικτωρία Σαμανίδου | Γεώργιος Θεοδωρίδης

ΕΙΔΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ



- Τεχνικές Κατεργασίας Δείγματος, Μέθοδοι Ανάλυσης Υλικών
- Μέθοδοι Ατομικής Φασματοσκοπίας, Φασματομετρία Μαζών
- Διαχωριστικές Τεχνικές
- Εργαστηριακές Ασκήσεις

Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τους συγγραφείς

*Στον Δρ. Γεώργιο Κολοβό, χημικό,
που πρώτος δίδαξε «Ενόργανη Χημική Ανάλυση»
στο Τμήμα Χημείας, το 1966*

ISBN 960-960-431-917-5

© Copyright, Ιωάννης Στράτης, Γεώργιος Ζαχαριάδης, Βικτωρία Σαμανίδου,
Γεώργιος Θεοδωρίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Μάιος 2004, Θεσσαλονίκη

*Απαγορεύεται η με κάθε τρόπο αντιγραφή ή αναπαραγωγή μέρους ή όλου του βιβλίου
χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων.*



Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας

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

Τηλ.: 23920 72.222 (5 γραμ.) - Fax: 23920 72.229

e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305

e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το σύγγραμμα αυτό αποτελεί μια πρώτη προσπάθεια για τη δημιουργία ενός βοηθήματος των συναδέλφων χημικών που θα υπηρετήσουν την παραγωγή και τον έλεγχο των παραγωγικών διαδικασιών. Η επιλογή της ύλης έγινε με βάση τα προβλήματα που θα αντιμετωπίσουν οι φοιτητές της κατεύθυνσης «Βιομηχανική Χημεία – Υλικά».

Είναι γεγονός αναμφισβήτητο ότι η Χημική Ανάλυση είναι ένα σημαντικό εργαλείο στη λύση προβλημάτων που προκύπτουν μέσα στη βιομηχανία και οι τεχνικές που θα χρησιμοποιηθούν δεν ανήκουν αποκλειστικά σε μια κατηγορία μεθόδων, αλλά σε όλες σχεδόν τις κατηγορίες. Υπενθυμίζεται στους αναγνώστες ότι Αναλυτική Χημεία 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. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι για να γίνει κατανοητό το περιεχόμενο του βιβλίου θα πρέπει ο αναγνώστης να είναι εξοικειωμένος με την Ποιοτική και την Ποσοτική Ανάλυση. Υπενθυμίζεται ότι η Αναλυτική Χημεία αφορά κυρίως την Ποσοτική της διάσταση και οι εκφράσεις «βρίσκεται σε ίχνη» ή «ανιχνεύτηκε» ακούγονται σπανίως και ουσιαστικά έχουν αντικατασταθεί με την "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. Υπενθυμίζεται ότι σε κάθε περίπτωση πρέπει να προηγηθούν:

- (i) Μελέτη του αναλυτικού προβλήματος (φύση του δείγματος, προβληματισμός, κλπ.)
- (ii) Βιβλιογραφική κάλυψη της συγκεκριμένης περίπτωσης και επιλογή της αναλυτικής μεθόδου που θα ακολουθηθεί.
- (iii) Τέλος, πλήρης κατάστρωση της αναλυτικής πορείας με ταυτόχρονες δοκιμές

Σε ορισμένα κεφάλαια του συγγράμματος χρησιμοποιήθηκε ως πηγή μέρος των αντίστοιχων κεφαλαίων από την «Εισαγωγή στη Χημική Ανάλυση» (Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδη, Ι. Α. Στράτη). Επίσης, σε ότι αφορά στη

φασματομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε η δομή των πρόσφατων σημειώσεων της Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης II.

Στο παρόν σύγγραμμα συνεργαστήκαμε ισότιμα με τον κ. Γεώργιο Ζαχαριάδη, την κ. Βικτωρία Σαμανίδου και τον κ. Γεώργιο Θεοδωρίδη.

Γνωρίζουμε ότι σε κάθε έκδοση, και πολύ περισσότερο στην πρώτη, υπάρχουν λάθη και παραλήψεις, για τον λόγο αυτόν θα ήμασταν ευγνώμονες σε όσους μας εκφράσουν τις παρατηρήσεις τους και τα οποιαδήποτε λάθη ή παραλήψεις επισημάνουν.

Ιωάννης Στράτης
Καθηγητής ΑΠΘ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1^ο Κεφάλαιο : Υλικά και Δειγματοληψία

1.1	Εισαγωγή.....	11
1.2	Δειγματοληψία	14
1.3	Χρήσιμη Ορολογία.....	17
1.4	Χειρισμός Δειγμάτων	19

2^ο Κεφάλαιο : Τεχνικές Προκατεργασίας Δειγμάτων I (Σύντηξη – Ξηρή Τεφροποίηση – Καύση)

2.1	Εισαγωγικά.....	21
2.2	Σύντηξη	23
2.3	Ξηρή τεφροποίηση	27
2.4	Καύση.....	31

3^ο Κεφάλαιο : Τεχνικές Προκατεργασίας Δειγμάτων II

3.1	Υγρή όξινη πέψη	37
3.2	Εργαστηριακές τεχνικές πέψης με χρήση οξέων	38
3.3	Πέψεις με HCl.....	39
3.4	Πέψεις με HF	41
3.5	Πέψεις με HBr.....	42
3.6	Πέψεις με HI	43
3.7	Πέψεις με H ₂ O ₂	43
3.8	Πέψεις με HNO ₃	44
3.9	Πέψεις με H ₂ SO ₄	45
3.10	Πέψεις με HClO ₄	47
3.11	Πέψεις με H ₃ PO ₄	48
3.12	Πέψεις με H ₃ BO ₃	48
3.13	Εργαστηριακές τεχνικές πέψης με μίγματα οξέων.....	49
3.14	Πέψεις με μίγματα HCl–HNO ₃	50
3.15	Πέψεις με μίγματα HNO ₃ –HClO ₄	51
3.16	Πέψεις με μίγματα HNO ₃ – HClO ₄ – H ₂ SO ₄	52
3.17	Πέψη Kjeldahl.....	52
3.18	Πέψη Carius	54
3.19	Πέψη Millon	55
3.20	Πέψη υπό πίεση σε αυτόκλειστο	57

4^ο Κεφάλαιο : Επίδραση Μικροκυμάτων στην Διαλυτοποίηση Δειγμάτων

4.1	Εισαγωγή.....	59
4.2	Συσκευές και Υλικά.....	62
4.3	Εφαρμογές της πέψης με μικροκύματα	68
4.4	Επίδραση άλλων ακτινοβολιών (UV, β και γ).....	70

5^ο Κεφάλαιο : Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής & Απορρόφησης

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

5.1	Εισαγωγή στην Ατομική Φασματοσκοπία.....	71
5.2	Φλογοφασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης	72

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry)

5.3	Οργανολογία (Instrumentation)	77
5.4	Πηγές ακτινοβολίας (Radiation Sources).....	78
5.5	Εξειδικευμένες διατάξεις εισαγωγής δειγμάτων.....	97
5.6	Πηγές σφαλμάτων – Παρεμποδίσεις	101
5.7	Συνδυασμός της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με άλλες τεχνικές	109
5.8	Εξειδικευμένες Τεχνικές Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.....	115
5.9	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρού Ατμού (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry CV–AAS)	118
5.10	Οργανολογία της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού..	122
5.11	Παράγοντες που επιδρούν στη λειτουργία της CV-AAS.....	125
5.12	Παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό Hg με την CV-AAS.....	129
5.13	Σχήματα προσδιορισμού χημικών μορφών (speciation)	132
5.14	Χαρακτηριστικά απόδοσης της CV-AAS	134
5.15	Φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη ως ατομοποιητής	136
5.16	Εφαρμογή της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης στη χημική ανάλυση των μη μεταλλικών ιόντων.....	160

6^ο Κεφάλαιο : Πολυστοιχειακή Ανάλυση με Τεχνικές της Ατομικής Φασματοσκοπίας

6.1	Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)	169
6.2	Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)	193

6.3	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence Spectroscopy).....	200
-----	---	-----

7^ο Κεφάλαιο : Παρασκευαστική Χρωματογραφία

7.1	Εισαγωγή.....	221
7.2	Σύγκριση Αναλυτικής και Παρασκευαστικής Χρωματογραφίας	222
7.3	Οργανολογία	225
7.4	Είδη Παρασκευαστικής HPLC	230
7.5	Εφαρμογές	233

8^ο Κεφάλαιο : Χρωματογραφικός Διαχωρισμός Εναντιομερών με HPLC (Chiral Chromatography)

8.1	Εισαγωγή.....	235
8.2	Παραδείγματα ενώσεων που ενδιαφέρει ο διαχωρισμός των εναντιομερών τους μορφών	236
8.3	Διαχωρισμός εναντιομερών μορφών.....	237

9^ο Κεφάλαιο : Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους & Διάχυσης Πηκτής

9.1	Εισαγωγή.....	251
9.2	Αρχή Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγέθους.....	252
9.3	Διαχωριστική Ικανότητα	254
9.4	Ανιχνευτές	260
9.5	Παραδείγματα εφαρμογών	262

10^ο Κεφάλαιο : Φασματομετρία Μαζών

10.1	Εισαγωγή.....	267
10.2	Ο φασματογράφος μαζών	270
10.3	Γενική Περιγραφή του Οργάνου	271
10.4	Σύστημα εισαγωγής του δείγματος.....	273
10.5	Πηγή ιόντων	275
10.6	Ιονισμός σε Αέρια Φάση	278
10.7	Δημιουργία ιόντων με εκφόρηση	282

11^ο Κεφάλαιο : Αναλυτής Μαζών

11.1	Εισαγωγή.....	285
11.2	Αναλυτής Τομέα (Sector MS)	286
11.3	Τετραπολικός Αναλυτής (Quadrupole MS).....	290

11.4 Παγίδα Ιόντων (Ion Trap MS)	294
11.5 Αναλυτής Χρόνου Πτήσης (Time of Flight, TOF-MS), MALDI-TOF	295
11.6 Επιλογή τύπου αναλυτή μάζας.....	299
11.7 Ανιχνευτής	300

12^ο Κεφάλαιο : Η Φασματομετρία Μαζών στη Χημική Ανάλυση

12.1 Φάσμα μαζών.....	303
12.2 Προσδιορισμός μοριακών μαζών	305
12.3 Ποσοτική Ανάλυση με Φασματομετρία μαζών.....	308
12.4 Ανάλυση περίπλοκων μιγμάτων – Συζευγμένες τεχνικές	310

13^ο Κεφάλαιο : Προσδιορισμός Στοιχείων με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

13.1 Αντιμόνιο	319
13.2 Αργίλιο.....	320
13.3 Αρσενικό	322
13.4 Ασβέστιο	323
13.5 Βάριο	323
13.6 Βόριο.....	324
13.7 Γάλλιο.....	325
13.8 Κάδμιο.....	325
13.9 Κάλιο	326
13.10 Κασσίτερος.....	327
13.11 Κοβάλτιο (Cobalt).....	328
13.12 Μαγνήσιο	329
13.13 Μόλυβδος.....	330
13.14 Σίδηρος	331
13.15 Υδράργυρος.....	331
13.16 Χαλκός	332
13.17 Χρυσός (Gold).....	333
13.18 Χρώμιο (Chromium)	333
13.19 Ψευδάργυρος.....	334
13.20 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων	335

14^ο Κεφάλαιο : Ανάλυση Δειγμάτων με Χρήση της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης

14.1 Εισαγωγικά στοιχεία	337
14.2 Προσδιορισμός μικρών συγκεντρώσεων μετάλλων σε επιφανειακά ύδατα με εκχύλιση και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα	338

14.3 Προσδιορισμός Al, Ca, Fe, Mg, Mn, K και Na σε δείγματα τσιμέντου	346
14.4 Ανάλυση πυριτικών υλικών (γυαλιών, κεραμικών)	347

15° Κεφάλαιο : Ανάλυση Ορυκτών και Πετρωμάτων με Κλασικές Μεθόδους Ανάλυσης

15.1 Εισαγωγή.....	349
15.2 Κατεργασία του δείγματος με σύντηξη	350
15.3 Διαχωρισμός του πυριτίου	351
15.4 Σταθμικός προσδιορισμός Si σαν SiO ₂	351
15.5 Σταθμικός προσδιορισμός ολικών μικτών οξειδίων ή ομάδας αμμωνίας (Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , P ₂ O ₅).....	352
15.6 Διαχωρισμός και σταθμικός προσδιορισμός του ασβεστίου.....	353
15.7 Διαχωρισμός και σταθμικός προσδιορισμός του μαγνησίου	354

16° Κεφάλαιο : Ανάλυση Μετάλλων και Κραμάτων με Κλασικές Μεθόδους Ανάλυσης

16.1 Εισαγωγή.....	355
16.2 Χημική ανάλυση ορειχάλκου.....	357

17° Κεφάλαιο : Μέθοδοι Ανάλυσης με Χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης και Ηλεκτροθερμική Ατομοποίηση (ETAAS)

17.1 Εισαγωγικά στοιχεία και οργανολογία	361
17.2 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα γάλακτος με ETAAS.....	362
17.3 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα κρέατος με ETAAS.....	365
17.4 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα πετρελαίου με ETAAS.....	367
17.5 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα πλαστικών με ETAAS	369
17.6 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα χαρτιού με ETAAS	371

18° Κεφάλαιο : Μέθοδοι Ανάλυσης με Χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICT-AES)

18.1 Εισαγωγικά στοιχεία	375
18.2 Οργανολογία	377
18.3 Ρύθμιση του φασματόμετρου ICP-AES	377
18.4 Προσδιορισμός μετάλλων σε δείγματα νερού.....	379
18.5 Προσδιορισμός κύριων και δευτερευόντων συστατικών σε δείγματα γυαλιού	381

19^ο Κεφάλαιο : Μελέτη Προσροφητικών Υλικών για Απομάκρυνση Ανόργανων Ανιόντων από Πόσιμο Νερό & Απόβλητα με Ιοντική Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης Μονής Στήλης

19.1	Εισαγωγή.....	385
19.2	Χρωματογραφικές συνθήκες	387
19.3	Κατασκευή καμπύλης αναφοράς.....	389

20^ο Κεφάλαιο : Ανάλυση Καυσίμων με Αέριο Χρωματογραφία

.....	391
-------	-----

21^ο Κεφάλαιο : Χαρακτηρισμός Πολυμερών.
Μέτρηση Μοριακού Βάρους με Φασματομετρία Μαζών

.....	395
-------	-----

1^ο Κεφάλαιο

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Ο χημικός είναι πιθανόν να έρθει σε επαφή, άμεσα ή έμμεσα, με όλο το φάσμα των υλικών που ο άνθρωπος χρησιμοποιεί σε μια σύγχρονη κοινωνία. Τα υλικά αυτά μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με ορισμένα κριτήρια, π.χ. ανάλογα με την προέλευση τους σε φυσικά και βιομηχανικά υλικά, ανάλογα με τη σύστασή τους σε ανόργανα και οργανικά (τα πρώτα συμπεριλαμβάνουν τους λίθους, τα ανόργανα ορυκτά, τα ανόργανα χρώματα κλπ., ενώ τα δεύτερα τα οργανικά χρώματα, υφάσματα πολυμερή κλπ.), ανάλογα με τη χρήση τους διακρίνονται σε φαρμακευτικά, πολεμικά, γραφικές ύλες, κλπ. Κάθε κατηγορία μπορεί να υποδιαιρεθεί σε λίγες ή πολλές υποκατηγορίες.

Τα υλικά για να έχουν κάποια χρήση πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές οι οποίες και καθορίζουν την ποιότητα του υλικού. Οι προδιαγραφές των υλικών χαρακτηρίζουν το συγκεκριμένο υλικό και αποτελούν ένα πρωταρχικό κριτήριο αξίας. Στο παρόν σύγγραμμα είναι αδύνατον να αναφερθούν λεπτομερώς όλες οι κατηγορίες των υλικών

Παρακάτω δίνονται οι κυριότερες κατηγορίες υλικών.

(i) Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες στη βιομηχανία μπορούν να οριστούν τα υλικά τα οποία βρίσκονται στη φύση και με διάφορες διεργασίες μεταμορφώνονται σε χρήσιμα υλικά και τέλος σε χρηστικά αντικείμενα. Οι πρώτες ύλες διακρίνονται ανάλογα με τη χημική σύστασή τους σε ανόργανες πρώτες ύλες και σε οργανικές.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα πετρώματα, τα ανόργανα ορυκτά και τα μεταλλεύματα. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν, κυρίως, τα οργανικά ορυκτά (πετρέλαιο) και το φυσικό αέριο. Ως πρώτη ύλη μπορεί να θεωρηθεί, σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, ο ατμοσφαιρικός αέρας. Η σημαντικότερη όμως «πρώτη ύλη» στη βιομηχανία είναι το νερό. Το νερό αποτελεί το υλικό που είναι απαραίτητο σε όλες τις βιομηχανικές διαδικασίες. Ανάλογα με τη μορφή των υλικών, τον τόπο εύρεσης τους και τη μελλοντική χρήση τους διαμορφώνονται και οι διαδικασίες δειγματοληψίας.

(ii) Βιομηχανικά προϊόντα

Είναι τα προϊόντα της βιομηχανίας και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη βιομηχανική διαδικασία. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η ανόργανη χημική βιομηχανία (π.χ. υαλουργία, κεραμική κλπ.) και η οργανική (πετρελαιοειδή, πολυμερή κλπ.). Παρόλα αυτά τόσο στην ανόργανη χημική βιομηχανία όσο και στην οργανική δεν χρησιμοποιούνται αμιγώς ανόργανα υλικά ούτε αμιγώς οργανικά αντίστοιχα. Η δειγματοληψία στις βιομηχανίες γίνεται τόσο στη γραμμή παραγωγής, σε τακτά χρονικά διαστήματα για να ελέγχεται η παραγωγική διαδικασία όσο και στο τερματικό σημείο, δηλαδή στο τελικό προϊόν. Η δειγματοληψία αυτή αφορά το τελικό προϊόν αλλά και τα ενδιάμεσα στάδια. Τα δείγματα προωθούνται στο εργαστήριο ελέγχου ποιότητας της βιομηχανίας και τα αποτελέσματα διαβιβάζονται στους υπεύθυνους παραγωγής και ασφάλειας των προϊόντων. Επίσης, ξεχωριστή δειγματοληψία γίνεται και από τον πελάτη, για την αξιολόγηση του προϊόντος (έλεγχος ποιότητας). Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν αποφασιστεί η συνεργασία ενός σοβαρού εμπορικού οίκου με μια βιομηχανία γίνεται ένας έλεγχος όλης της βιομηχανίας, από την παραγωγική διαδικασία, τις αποθήκες, τους χώρους εστίασης των εργαζομένων και όλους τους κοινόχρηστους χώρους, αλλά και κάθε είδος γραμμής εφοδιασμού της βιομηχανίας (π.χ. κυκλώματα νερών, καυσίμων κ.λπ.).

(iii) Γεωργικά προϊόντα

Τα γεωργικά προϊόντα αποτελούν μια ενδιαφέρουσα περίπτωση υλικών. Σε πολλές περιπτώσεις θεωρούνται πρώτες ύλες και σε ορισμένες τελικό προϊόν. Το ίδιο είδος πολλές φορές υπάρχει και στις δύο κατηγορίες, τις περισσότερες φορές όμως με διαφορετικές ποικιλίες. Έτσι, υπάρχουν τα επιτραπέζια σταφύλια και τα σταφύλια οινοποίησης, τα επιτραπέζια ροδάκινα και τα βιομηχανικά (συμπύρηνα). Στις δύο αυτές περιπτώσεις εξετάζονται διαφορετικές παράμετροι. Η δειγματοληψία γίνεται κατ' αρχή στον αγρό, όπου ελέγχεται

η πρωτογενής παραγωγή, π.χ. συνεχής δειγματοληψία φύλλων ακτινιδίων και προσδιορισμός ιχνοστοιχείων (Fe, Zn, Mn και Cu). Επίσης, κατά την παράδοση του προϊόντος λαμβάνεται ξανά δείγμα από το χημείο της γεωργικής βιομηχανίας στην οποία θα παραδοθεί το προϊόν. Σημειώνεται ότι η πρωτογενής παραγωγή ελέγχεται από την αρχή ξεκινώντας από την εδαφολογική μελέτη, τη φυλλοδιαγνωστική κλπ. έως την παράδοση ενός υγιούς τελικού προϊόντος λαμβάνοντας υπόψη την ομοιομορφία του και άλλες παραμέτρους (π.χ. σκληρότητα, συγκέντρωση σακχάρων κ.λπ.).

(iv) Εδάφη

Πριν αποφασιστεί η χρήση ενός χωραφιού επιβάλλεται να γίνει μια εδαφολογική μελέτη. Η περιοχή που πρόκειται να μελετηθεί "καλύπτεται" από ένα νοητό δίχτυ (κάναβος) και λαμβάνονται "καρότα" στους κόμβους του δικτύου. Τις περισσότερες φορές ενδιαφέρον παρουσιάζει το έδαφος σε βάθος μέχρι 30 – 40 cm.

(v) Περιβαλλοντικά υλικά

Ως περιβαλλοντικά υλικά θεωρούνται τα υλικά τα οποία μας περιβάλλουν και αυτά είναι κυρίως οι αποδέκτες των παραπροϊόντων της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Η δειγματοληψία έχει ως στόχο τον έλεγχο της ποιότητας του περιβάλλοντος και σε κάθε περίπτωση υπάρχει ο κατάλληλος δειγματολήπτης και ισχύουν ανάλογοι κανόνες τόσο στη διαδικασία δειγματοληψίας όσο και στη συντήρηση των δειγμάτων μέχρι την τελική ανάλυση.

(vi) Βιολογικά υλικά

Τα βιολογικά υλικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον κυρίως στην κλινική χημεία και σε κάθε περίπτωση η συνολική διαδικασία είναι καθορισμένη (π.χ. παρακέντηση, κλπ.).

(vii) Αρχαιολογικά υλικά

Τα αρχαιολογικά υλικά αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία παρόλο ότι από πλευράς σύστασης δεν διαφέρουν από άλλα σύγχρονα ομοειδή τους. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην ιδιαιτερότητα τους να αποτελούν αντικείμενα τα οποία δεν πρέπει να καταστραφούν και στο γεγονός ότι υπόκεινται σε ειδική νομοθεσία. Στην ίδια κατηγορία εντάσσονται και τα έργα τέχνης ενώ τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη συντήρησή τους αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία (με πολλές υποκατηγορίες). Τα αρχαιολογικά υλικά συνήθως βρίσκο-

νται σε πολύ μικρές ποσότητες και αντιμετωπίζονται ως ετερογενή υλικά. Το κύριο τους πρόβλημα είναι η σπανιότητα του υλικού, όχι φυσικά πάντοτε, (π.χ. υπάρχει μεγάλη ποσότητα κεραμικών, τα οποία αποτελούν και έναν δείκτη τεχνολογικού επιπέδου μιας κοινότητας) και η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται παρουσία αρχαιολόγου.

(viii) Τρόφιμα

Τα τρόφιμα αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία υλικών με μια τεράστια ποικιλία και το κάθε είδος αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση. Η δειγματοληψία τους, ανάλογα με την περίπτωση, αντιμετωπίζεται συνήθως όπως τα γεωργικά και τα βιομηχανικά προϊόντα.

(ix) Υλικά Εγκληματολογικού ενδιαφέροντος

Αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία και από χημικής άποψης διακρίνεται σε διάφορες κατηγορίες υλικών, π.χ. βιολογικά υγρά, εδαφολογικά δείγματα, μέλανες, γυαλιά κλπ. και βρίσκονται συνήθως σε μικρές ποσότητες.

⇒ **Σημείωση:** Κάθε κατηγορία υλικών αποτελεί ένα ξεχωριστό γνωστικό πεδίο. Ο χημικός ο οποίος θα ασχοληθεί με μια συγκεκριμένη κατηγορία οφείλει να ενημερωθεί για αυτήν σε κάθε λεπτομέρεια έτσι θα πρέπει να μάθει να συνεργάζεται με ειδικούς επιστήμονες του συγκεκριμένου πεδίου. Επιθυμώ να τονίσω για μια ακόμη φορά ότι όλες οι παραγωγικές διαδικασίες απαιτούν γνώσεις χημείας, αλλά καμιά από αυτές δεν είναι μόνο χημεία. Επίσης, για τα διάφορα υλικά ενδιαφέρονται και άλλοι επιστημονικοί κλάδοι, χωρίς τη συνεργασία των αντίστοιχων επιστημόνων είναι αδύνατον να κατανοήσουμε πλήρως αυτά τα υλικά. Όταν για παράδειγμα ασχολούμαστε με γεωλογικά υλικά πρέπει να έχουμε υπόψη μας ότι υπάρχουν και γεωλόγοι. Τίποτε δεν είναι μόνο χημεία, ακόμη και αυτό που εμείς ονομάζουμε καθαρή χημεία χωρίς μαθηματικά και φυσική δεν θα υπήρχε, τουλάχιστον στο σημερινό της επίπεδο.

1.2 Δειγματοληψία

Έχοντας υπόψη τον ορισμό του δείγματος (ότι είναι το μέρος ενός υλικού που επιλέγεται ως αντιπροσωπευτικό του υλικού), μπορούμε να ορίσουμε και τη δειγματοληψία ως τη διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί ώστε να εξασφαλιστεί ένα μικρό μέρος του αρχικού υπό εξέταση υλικού το οποίο (μέρος) να το αντιπροσωπεύει πλήρως, δηλαδή να έχει τα ίδια χημικά, τεχνολογικά και ειδι-

κά χαρακτηριστικά του αρχικού υλικού ή δειγματοληψία είναι η διεργασία της παραλαβής από τη συνολική ποσότητα του υλικού, ενός μικρού κλάσματός του, του οποίου το σύνολο των ιδιοτήτων είναι ίδιο με το αντίστοιχο του συνόλου του υλικού. Δειγματοληψία, λοιπόν, είναι η διεργασία της παραλαβής από τη συνολική ποσότητα του υλικού, ενός μικρού κλάσματός του, του οποίου το μετρούμενο μέγεθος έχει ίδια τιμή με τη μέση τιμή του μεγέθους στο σύνολο του υλικού.

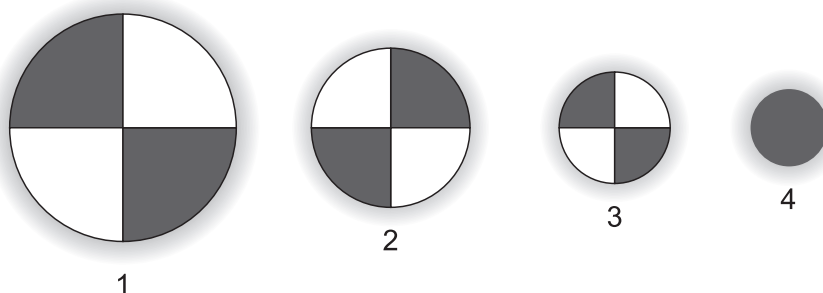
Κάθε είδος ελέγχου αρχίζει με τη διαδικασία της δειγματοληψίας. Η ποσότητα του υλικού που πρέπει να ελεγχθεί (π.χ. να βρεθεί η χημική του σύσταση ή η περιεκτικότητα ενός μόνον συστατικού) εξαρτάται από τρεις κυρίως παράμετρους, τη μεθοδολογία ελέγχου, την αρχική ποσότητα του υλικού και τη «συσκευασία» του υλικού. Η ποσότητα αυτή μπορεί να κυμαίνεται από ελάχιστα mg υλικού (π.χ. αρχαιολογικές μελέτες, βιολογικά δείγματα κλπ.) μέχρι δεκάδες τόνων (π.χ. φορτίο γεωλογικών υλικών). Τα υλικά από την άποψη της ομοιογένειας διακρίνονται σε ομοιογενή (π.χ. διαλύματα, κράματα τα οποία δεν έχουν διαβρωθεί κλπ.) και σε ετερογενή (π.χ. γεωλογικά δείγματα). Ως ετερογενή υλικά θεωρούνται και τα διαβρωμένα (π.χ. αρχαιολογικά) άσχετα αν μακροσκοπικά φαίνονται ομοιογενή.

Το δείγμα δηλαδή πρέπει να αντιπροσωπεύει το σύνολο του συγκεκριμένου υλικού (μητρικό υλικό). Η κυρίαρχη, λοιπόν, ιδιότητα του δείγματος σε όλες τις περιπτώσεις είναι η "αντιπροσωπευτικότητα" του. Η σωστή δειγματοληψία είναι η βάση της χημικής ανάλυσης και η αξία της χημικής πληροφορίας που θα προκύψει από την ανάλυση εξαρτάται άμεσα από το πόσο αντιπροσωπευτικό είναι το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε. Πρέπει να αναφερθεί ότι για κάθε περίπτωση υπάρχει η κατάλληλη διαδικασία δειγματοληψίας ή οποία ελαχιστοποιεί την πιθανότητα σφάλματος. Η διαδικασία αυτή δίνεται σε διάφορα ειδικά συγγράμματα (ASTM, American Society for Testing Material, Association of Official Analytical Chemists, DIN, Deuche Industrial Standards κ.λπ.) και πρέπει να ακολουθηθεί αυστηρά. Σε όλες τις περιπτώσεις το λαμβανόμενο δείγμα πρέπει να χωρίζεται σε δυο μέρη, το ένα αναλύεται και το άλλο φυλάσσεται ως μάρτυρας.

Σε γενικές γραμμές, το υπό εξέταση υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί και να ταξινομηθεί ως προς τη φυσική του κατάσταση (δηλαδή ως στερεό, υγρό ή αέριο), ως προς την ομοιογένειά του (δηλαδή αν κάποια ή κάποιες από τις ιδιότητές του μεταβάλλονται από σημείο σε σημείο), στο αν είναι στατικό ή δυναμικό (δηλαδή αν το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση ροής ή αν κάποια ή κάποιες ιδιότητές του μεταβάλλονται με τον χρόνο), αν είναι συνεχές ή διακριτό (π.χ. βαζάκια παιδικών τροφών κ.λπ.).

Τέλος, πρέπει να τονιστούν οι κυριότερες προφυλάξεις που πρέπει να λαμβάνονται τόσο κατά τη δειγματοληψία όσο και μετά.

1. Όταν το δείγμα είναι περιορισμένο ή δεν επιτρέπεται να αφαιρεθεί υλικό από το αντικείμενο για να μην αλλοιωθεί η όψη του, τότε αποσπάται υλικό με προσοχή το οποίο να έχει υποστεί τη μικρότερη αλλοίωση από το περιβάλλον και με τη βοήθεια οργάνων τα οποία δεν επιμολύνουν το δείγμα (χρησιμοποιούνται αιχμηρά αντικείμενα από ειδικά κράματα, γυαλί, κ.λπ.). Όσο μικρότερη είναι η μάζα του δείγματος τόσο περισσότερο επηρεάζεται από την επιμόλυνση (μεγαλύτερο σχετικό λάθος). Πρέπει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις αυτές επιβάλλεται να γίνει αρχικά μια λεπτομερής αποτύπωση του αντικειμένου.
2. Όταν το υλικό αποτελείται από κόκκους διαφορετικών μεγεθών υπάρχει πιθανότητα η σύσταση των διαφόρων κόκκων να είναι διαφορετική. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει όλα τα μεγέθη να αντιπροσωπεύονται αναλογικά. Δηλαδή η κοκκομετρική ανάλυση του υλικού θα οδηγήσει τον αναλυτή στην ορθή διαδικασία δειγματοληψίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις ενδιαφέρον παρουσιάζει ένα μόνον κλάσμα του μητρικού υλικού.
3. Η κονιοποίηση του δείγματος που ακολουθεί πρέπει να γίνεται με προσοχή προς αποφυγή αλλοίωσης της σύστασής του, όπως π.χ. απώλεια πτητικών συστατικών, επιμόλυνσή του από τα υλικά του σπαστήρα κ.λπ., με τελικό αποτέλεσμα την εξαγωγή εσφαλμένων συμπερασμάτων. Ιδιαίτερη προσοχή στην επιμόλυνση του δείγματος πρέπει να δίνεται όταν προσδιορίζονται ιχνοστοιχεία.
4. Η μείωση του βάρους για να προκύψει το τελικό δείγμα που θα διαλυτοποιηθεί γίνεται με τη γνωστή μέθοδο των τεταρτημορίων, σχήμα 1.1. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή το κονιοποιημένο δείγμα, το οποίο έχει προ-



Σχήμα 1.1. Από τον κώνο 1 επιλέγονται μόνο 2 μαύρα τεταρτημόρια, που χωρίζονται και δημιουργούν τον κώνο 2. Στον κώνο 2 και εξής επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία.

κύψει από το σύνολο του υλικού, απλώνεται επάνω σε μια καθαρή επιφάνεια και παίρνει τη μορφή κώνου, κατόπιν χωρίζεται σε τέσσερα τεταρτημόρια από τα οποία επιλέγονται τα δύο μη γειτονικά, αναμιγνύονται ξανά και σχηματίζουν τον κώνο 2, όπου επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία, έως ότου ληφθεί το τελικό δείγμα το οποίο θα ζυγιστεί και θα επεξεργαστεί κατάλληλα.

5. Η συντήρηση των δειγμάτων στην αρχική τους κατάσταση, μέχρι την ανάλυσή τους απαιτεί επίσης ορισμένες προφυλάξεις, π.χ. τα δείγματα μετάλλων πρέπει να προφυλάσσονται από την υγρασία και από ατμούς οξέων, για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ειδικά φιαλίδια ή σακούλες από πολυμερές υλικό και σε ορισμένες περιπτώσεις ο ατμοσφαιρικός αέρας ο οποίος περιβάλλει το δείγμα αντικαθίσταται από αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο.
6. Όταν το υλικό αποτελείται από διακριτά τμήματα (όπως για παράδειγμα συσκευασμένα προϊόντα) τότε κατά τη δειγματοληψία πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανότητα να ληφθεί το χειρότερο ή το καλύτερο τεμάχιο. Στις περιπτώσεις αυτές ακολουθείται ένα κοινώς αποδεκτό (από τον πελάτη και τον προμηθευτή) δειγματοληπτικό σχήμα.
7. Τοξικά και επικίνδυνα υλικά. Ιδιαίτερες προφυλάξεις πρέπει να λαμβάνονται κατά τη δειγματοληψία επικίνδυνων και τοξικών ουσιών, όπως για παράδειγμα σε περιβαλλοντικά δείγματα. Στις περιπτώσεις αυτές είναι απαραίτητος ένας κατάλληλος εξοπλισμός και σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να αγνοούμε τις οδηγίες των αρμόδιων οργανισμών.
8. Τέλος, πρέπει να έχουμε υπόψη το είδος και τις ιδιότητες του υπό εξέταση υλικού, τον τύπο του δείγματος που απαιτείται για τη συγκεκριμένη μέθοδο ελέγχου, τη σταθερότητα του δείγματος και τον κατάλληλο χειρισμό των δειγμάτων.

1.3 Χρήσιμη Ορολογία

Δειγματοληψία: Δειγματοληψία, είναι η διεργασία της παραλαβής από τη συνολική ποσότητα του υλικού, ενός μικρού κλάσματός του, του οποίου η χημική σύσταση είναι ίδια με τη μέση σύσταση του συνόλου του υλικού.

Δείγμα είναι το μέρος ενός υλικού που επιλέγεται ως αντιπροσωπευτικό του υλικού.

Υπο-δείγμα είναι το μέρος ενός δείγματος που έχει επιλεγεί με τέτοιο τρόπο ώστε η υπό μέτρηση ιδιότητα να είναι η ίδια όπως και στο δείγμα.

Εργαστηριακό δείγμα είναι το δείγμα που αποστέλλεται στο εργαστήριο για ανάλυση.

Δείγμα δοκιμής (test sample) είναι το υλικό στο οποίο θα εκτελεστεί η δοκιμή. Το δείγμα δοκιμής μπορεί να είναι όλο το εργαστηριακό δείγμα ή υπο-δείγμα του.

Τμήμα ή μέρος δοκιμής (αδόκιμος όρος, μετάφραση του Test Portion) είναι υπόδειγμα του δείγματος δοκιμής, στο οποίο εκτελείται η τελική μέτρηση.

Αντιδείγμα Είναι το μέρος του δείγματος το οποίο φυλάσσεται ως μάρτυρας και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις ενστάσεων.

Σε ότι αφορά τον τρόπο δειγματοληψίας τα δείγματα διακρίνονται σε αντιπροσωπευτικά, τυχαία, επιλεκτικά, σύνθετα, ομοιογενή και αποδοχής.

Αντιπροσωπευτικό δείγμα Είναι δείγμα τυπικού του μητρικού υλικού. δηλαδή, όταν ένα δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό, σημαίνει ότι η προς μέτρηση ιδιότητα έχει την ίδια τιμή στο δείγμα, όπως και στο μητρικό υλικό. Επιλέγεται με έναν από τους ακόλουθους τρεις τρόπους: **Απλή ή τυχαία δειγματοληψία**, όπου κάθε μέρος του υλικού έχει την ίδια πιθανότητα να επιλεγεί ως δείγμα. **Ομαδοποιημένη ή στρωματοποιημένη δειγματοληψία**, όπου το υλικό διαχωρίζεται σε μέρη και γίνεται τυχαία δειγματοληψία σε κάθε μέρος και **σύνθετη δειγματοληψία**, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε διακριτά δείγματα, και κατά την οποία το πρώτο δείγμα λαμβάνεται τυχαία και τα επόμενα λαμβάνονται σε προκαθορισμένα χρονικά ή γεωμετρικά διαστήματα.

Τυχαίο Δείγμα. Είναι δείγμα που επιλέγεται εντελώς τυχαία, ώστε το αποτέλεσμα να είναι εντελώς ανεξάρτητο από τον τρόπο δειγματοληψίας. Το δείγμα επιλέγεται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε μέρος του υλικού να έχει ίση ή γνωστή πιθανότητα να επιλεγεί.

Επιλεκτικό Δείγμα. Είναι δείγμα που επιλέγεται από μέρος του υλικού που έχει προκαθορισμένη παρατηρήσιμη ιδιότητα. Δεν είναι δυνατόν να συλλεχθεί με δειγματοληψία με πιθανότητα.

Σύνθετο Δείγμα. Δείγμα που αποτελείται από δύο ή περισσότερα τμήματα του υλικού. Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή ανάλυσης πολλών δειγμάτων και μείωση του κόστους.

Ομοιογενή δειγματοληψία που αφορά συνεχή (μη διακριτά) υλικά και **δειγματοληψία αποδοχής**. Η τελευταία έχει εφαρμογή κυρίως όταν μετράται ιδιότητα του υλικού για την οποία υπάρχει νομοθετημένο ανώτατο ή κατώτατο όριο, με σκοπό να αποφασιστεί αν μια παρτίδα υλικού συμμορφώνεται με τα όρια αυτά.



Προσοχή: Κατά τη δειγματοληψία **αποδοχής** πρέπει να λαμβάνεται προκαθορισμένος αριθμός δειγμάτων που προσδιορίζεται από τη νομοθεσία ή από στατιστικές τεχνικές ή και από συγκεκριμένη συμφωνία – συμβόλαιο μεταξύ προμηθευτή και πελάτη. Η συμφωνία – συμβόλαιο σε όλες τις περιπτώσεις πρέπει να είναι σύννομη διαφορετικά δεν ισχύει. Ακόλουθα, εξάγονται τα αποτελέσματα των δοκιμών και η καταλληλότητα ή μη της παρτίδας καθορίζεται με έναν από δύο τρόπους:

- Εάν η δειγματοληψία αποδοχής γίνει ως προς κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα, καταγράφεται ο αριθμός των δειγμάτων που δεν συμμορφώνονται και αν ο αριθμός μη συμμορφώσεων ξεπερνά κάποιο όριο ή παρτίδα απορρίπτεται από τον πελάτη είτε επαναδιαπραγματεύεται η τιμή του προϊόντος (αλλαγή κατηγορίας ποιότητας).
- Εάν η δειγματοληψία αποδοχής γίνει με μεταβλητές, λαμβάνεται ο μέσος όρος και η διακύμανση των αποτελεσμάτων και αν η τιμή αυτή, λαμβάνοντας υπ' όψη και την παραδεκτή τυπική απόκλιση, είναι εντός ορίων, τότε η παρτίδα θεωρείται αποδεκτή. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αποδοχή ή όχι μιας παρτίδας μπορεί να αποφασιστεί με τη χρήση σύνθετου δείγματος.



Προσοχή: υπενθυμίζεται ότι υπάρχουν σφάλματα τριών ειδών, τα συστηματικά, τα τυχαία και τα μεγάλα σφάλματα. Στην περίπτωση των διακριτών δειγμάτων όταν ένα τυχαίο δείγμα παρουσιάζει τεράστια απόκλιση αυτό διερευνάται ξεχωριστά και μπορεί να μη ληφθεί υπόψη. Επίσης, δεν πρέπει να μας διαφεύγει ότι τα δείγματα και η δειγματοληψία έχουν το κόστος τους και επιβαρύνουν την τιμή του τελικού προϊόντος. Επομένως, ο στόχος είναι η πλήρης απεικόνιση της ποιότητας του προϊόντος με το μικρότερο δυνατόν κόστος.

1.4 Χειρισμός Δειγμάτων

Πολλά σημεία του ορθού χειρισμού δειγμάτων καλύπτονται από το "Πρότυπο EN 45001" και τις ερμηνευτικές δημοσιεύσεις, και αναφέρονται εδώ σε συντομία. Γενικά πρέπει να έχουμε υπόψη ότι καθ' όλη τη διάρκεια του "χρήσιμου χρόνου ζωής" ενός δείγματος, απαιτούνται σειρά ενεργειών που πρέπει να διασφαλιστούν όπως:

1. Η συντήρηση και ασφάλεια του δείγματος

2. Η ασφάλεια και υγιεινή του προσωπικού
3. Η ταυτοποίηση και ιχνηλασιμότητα του δείγματος και οποιωνδήποτε υποδειγμάτων
4. Ότι υπάρχει τεκμηρίωση όλων των ενεργειών, ώστε η διαδικασία ή μέρος της να μπορεί να αναπαραχθεί σε μελλοντικό χρόνο.
5. Το εργαστήριο πρέπει να έχει τεκμηριωμένο σύστημα χειρισμού δειγμάτων και τις απαραίτητες εγκαταστάσεις και διαδικασίες ώστε να διασφαλίζεται η ασφάλεια και ακεραιότητά τους.
6. Ο χειρισμός δειγμάτων πρέπει να γίνεται από προσωπικό κατάλληλα εκπαιδευμένο και εξουσιοδοτημένο.
7. Το εργαστήριο πρέπει να έχει τεκμηριωμένο σύστημα ταυτοποίησης και επισήμανσης των υλικών.
8. Κατά τη συλλογή ή την παραλαβή στο εργαστήριο πρέπει να αποδίδεται μοναδική ταυτότητα στο δείγμα και σε οποιαδήποτε παρελκόμενα, με σχετική κωδικοποίηση.
9. Εφόσον το εργαστήριο εμπλέκεται στη συλλογή των δειγμάτων, φροντίζει για την επιλογή και διαθεσιμότητα εργαλείων δειγματοληψίας και περιεκτών που είναι κατάλληλοι για το συγκεκριμένο μητρικό υλικό και για τη δεδομένη ανάλυση.
10. Όπου είναι εφικτό και απαιτητό, ο εξοπλισμός δειγματοληψίας πρέπει να διακριβώνεται.
11. Να υπάρχει κατάλληλα διαμορφωμένος χώρος υποδοχής των δειγμάτων για να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα επιμόλυνσης των διαφόρων διαλυμάτων στον καθαρά εργαστηριακό χώρο, στον οποίο θα εισέρχεται μόνο το εργαστηριακό δείγμα.
12. Να επιδιώκεται η δημιουργία αξιόπιστης τράπεζας δειγμάτων αυτοδύναμα ή με τη συνεργασία άλλων εργαστηρίων ή ανεξάρτητη τράπεζα δειγμάτων.

Βιβλιογραφία

1. Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση
2. Κ. Α. Σικαλίδης «Βιομηχανικές ανόργανες πρώτες ύλες», Θεσσαλονίκη 2000-2001 (Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο)
3. Ανδρέας Βγενόπουλος «Γενική Ορυκτολογία», Αθήνα 2000

2^ο Κεφάλαιο

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ I

Σύντηξη - Ξηρή Τεφροποίηση - Καύση

2.1 Εισαγωγικά

Είναι γνωστό ότι οι αναλυτικές τεχνικές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την τύχη του δείγματος σε καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές τεχνικές. Στις καταστρεπτικές τεχνικές το δείγμα αλλάζει τελείως μορφή ενώ στις μη καταστρεπτικές το δείγμα παραμένει αναλλοίωτο. Ανάλογα με τους στόχους που έχει ο έλεγχος και κυρίως η χημική ανάλυση, επιλέγεται η πρώτη ή η δεύτερη. Συγκεκριμένα όταν στόχος είναι η μελέτη των επιφανειακών αλλοιώσεων ενός υλικού επιλέγονται κυρίως οι μη καταστρεπτικές τεχνικές ενώ όταν ενδιαφερόμαστε για το σύνολο του υλικού καταφεύγουμε συνήθως στις καταστρεπτικές τεχνικές. Αυτό συμβαίνει γιατί με την κατάλληλη δειγματοληψία εξασφαλίζεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του μητρικού υλικού, το οποίο κατά τη διαδικασία της προκατεργασίας αποδίδει στο διάλυμα που τελικά λαμβάνεται το σύνολο των συστατικών του στην αναλογία που αυτά βρίσκονται στο αρχικό υλικό. Οι καταστρεπτικές τεχνικές χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες: σε αυτές που χρησιμοποιείται από την αρχή ένα διαβρωτικό υγρό (κυρίως οξύ ή μίγμα οξέων) και είναι η κατηγορία της υγρής τεφροποίησης, σε αυτές που η κατεργασία ξεκινάει με την ισχυρή θέρμανση παρουσία ενός συλλιπάσματος (σύντηξη) και σε αυτές που βασίζονται στη θέρμανση του δείγματος ή και στην καύση του χωρίς την προσθήκη υγρών (ξηρή τεφροποίηση και καύση). Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν, το τελικό προϊόν διαλύεται συνήθως σε ένα οξύ. Το στάδιο αυτό θεωρείται το πλέον χρονοβόρο και απαιτεί εξαιρετική προσοχή αφού στις περισσότερες των περιπτώσεων ο χημικός χει-

ρίζεται επικίνδυνες ουσίες (δες κεφάλαιο 21, Εισαγωγή στη Χημική Ανάλυση, Α. Ν Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης)

Οι κατεργασίες που θα περιγραφούν παρακάτω αναφέρονται, κυρίως, στις περιπτώσεις όπου ο στόχος είναι ο προσδιορισμός ανόργανων συστατικών που βρίσκονται στο δείγμα σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις (κύρια συστατικά, δευτερεύοντα συστατικά και ίχνη).

Οι περισσότερες από τις ουσίες που υπάρχουν στη φύση ή παρασκευάζονται μέσα από παραγωγικές διαδικασίες διαλύονται στα διάφορα οξέα ή σε μίγματα οξέων. Υπάρχουν όμως υλικά οποία δεν διαλυτοποιούνται στα οξέα όπως π.χ. πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά, κεραμικά, γυαλιά, τσιμέντα, ορυκτά του τιτανίου και του ζirkονίου, μικτά ορυκτά βηρυλλίου, πυριτίου, αργιλίου, αδιάλυτα υπολείμματα ορυκτών σιδήρου, οξειδία του σιδήρου, χρωμίου και πυριτίου, μικτά οξειδία του πυριτίου αργιλίου, βολφραμίου. Πρέπει όμως να σημειώσουμε ότι ορισμένες φορές ενδιαφερόμαστε για τον προσδιορισμό ενός μόνον συστατικού ή μιας ομάδας συστατικών με ορισμένα χαρακτηριστικά (π.χ. ευγενή μέταλλα) όπου το υπόλοιπο δεν παρουσιάζει οικονομικό ενδιαφέρον (τα στείρα), έτσι η χρήση μιας συγκεκριμένης επίδρασης οξέων μας λύνει το πρόβλημα της παραλαβής (π.χ. βασιλικό ύδωρ). Στις περιπτώσεις όπου όλες οι τεχνικές διαλυτοποίησης αποτυγχάνουν εφαρμόζεται η τεχνική της σύντηξης του δείγματος με ορισμένα συλλιπάσματα (fluxes). Ανάλογα με το είδος της δράσης του συλλιπάσματος, η σύντηξη χαρακτηρίζεται ως όξινη, αλκαλική, όξινη, οξειδωτική και αναγωγική ή και συνδυασμός, π.χ. όξινη και οξειδωτική.

Μία άλλη τεχνική προκατεργασίας του δείγματος για την παραλαβή ορισμένων ιχνοστοιχείων είναι η ξηρή τεφροποίηση (dry ashing). Ως ξηρή τεφροποίηση ορίζεται η θέρμανση του δείγματος (συνήθως οργανικής ή βιολογικής προέλευσης) σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανής) με στόχο την ποσοτική καταστροφή της οργανικής ύλης (πλήρης οξειδωσης) και μετατροπή των ανόργανων συστατικών στα αντίστοιχα οξειδία ή άλατα, το στερεό υπόλειμμα αναφέρεται ως τέφρα. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε ξηρή μορφή, σε υγρή μορφή ή και σε μορφή αιωρήματος.

Η μέθοδος καύσης του δείγματος χρησιμοποιείται στην περίπτωση προσδιορισμού ιχνοστοιχείων (τα οποία δεν είναι πτητικά) σε δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη. Η καύση επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους. Είχε χρησιμοποιηθεί η καύση σε ανοιχτά δοχεία, όπου το δείγμα με τη βοήθεια ενός λίκνου Bunsen αναφλέγεται και μετά την καύση το υπόλοιπο παραλαμβάνεται με τη βοήθεια κάποιου διαλύματος ενός οξέος. Ως παράδειγμα θα μπορούσε να αναφερθεί ο προσδιορισμός του σιδήρου σε βαμβάκι με

τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Η καύση σήμερα γίνεται ελεγχόμενα σε κλειστή γυάλινη φιάλη με οξυγόνο (φιάλη Schöniger, Schöniger flask method). Γενικά με τη μέθοδο της καύσης σε φιάλη με οξυγόνο, τα στοιχεία μετατρέπονται στις αντίστοιχες ανόργανες μορφές τους, κυρίως οξείδια. Σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθεί διαλυτοποίηση του υπολείμματος σε ένα διάλυμα οξέος.

2.2 Σύντηξη

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η σύντηξη είναι μια διαδικασία διαλυτοποίησης στην οποία προσφεύγουμε στις περιπτώσεις όπου οι τεχνική της υγρής τεφροποίησης κρίνεται ως ανεπαρκής. Στην πράξη, η γενική πορεία μιας σύντηξης έχει ως εξής: το δείγμα κονιοποιείται (< 200 mesh) και ζυγίζεται μέσα στο κατάλληλο χωνευτήριο, κατόπιν προσθέεται το κατάλληλο συλλίπασμα σε αναλογία 1/10 έως 1/6 (δείγμα/συλλίπασμα, m/m) και αναδεύεται με πλάγια περιστροφή του χωνευτηρίου. Μετά την ομογενοποίηση, το χωνευτήριο έρχεται στην οριζόντια θέση και το περιεχόμενό του καλύπτεται με συλλίπασμα (πάχος περίπου 1 mm) Τέλος, το χωνευτήριο θερμαίνεται προσεκτικά στην αρχή με βραδύ ρυθμό και τέλος ισχυρά μέχρις ότου το περιεχόμενο να υγροποιηθεί και αφίνεται για 5 min στη θερμοκρασία τήξεως. Πριν κρυώσει και όταν το μίγμα βρίσκεται ακόμη σε υγρή κατάσταση, το χωνευτήριο περιστρέφεται κατάλληλα, μακριά από την πηγή θέρμανσης, έως ότου το περιεχόμενο σχηματίσει έναν στερεό "άδειο κώνο" εντός του χωνευτηρίου. Η περιστροφή γίνεται για να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η επιφάνεια του μίγματος. Στην πράξη, τις περισσότερες φορές, επειδή το περιεχόμενο είναι κολλημένο στα τοιχώματα του χωνευτηρίου, το χωνευτήριο με το περιεχόμενο εμβαπτίζεται στον κατάλληλο διαλύτη και το σύντηγμα διαλυτοποιείται. Κατόπιν, με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου το χωνευτήριο απομακρύνεται από το διάλυμα, πλένεται και επαναχρησιμοποιείται. Άλλες φορές το υγρό στο οποίο θα διαλυτοποιηθεί το σύντηγμα προσθέεται σταδιακά στο χωνευτήριο και με διαδοχικές προσθήκες παραλαμβάνεται το σύντηγμα. Με τη σύντηξη δεν σχηματίζονται πάντοτε υδατοδιαλυτές ενώσεις αλλά μερικές φορές και αδιάλυτες οι οποίες όμως είναι διαλυτές στα οξέα. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται διαδοχική επίδραση σύντηξης και οξέος. Στην περίπτωση της αλκαλικής σύντηξης το στερεό υπόλειμμα είναι πυριτικό οξύ δυσδιάλυτο το οποίο δεν πρέπει να διηθηθεί αλλά αφού απομακρυνθεί όλη η υγρή φάση με βρασμό, τότε να προστε-

θεί πάλι οξύ (υδροχλωρικό οξύ) και να επαναληφθεί η εξάτμιση. Κατόπιν το στερεό υπόλειμμα κατεργάζεται με οξύ και διηθείται. Το ίζημα αποτελείται από SiO_2 . Η διαδικασία αυτή πρέπει να γίνει γιατί το σχηματιζόμενο πυριτικό οξύ δίνει ένα κολλοειδές αιώρημα το οποίο δεν μπορεί να διηθηθεί εύκολα (απαιτείται περισσότερο από τρεις ημέρες και μάλιστα χωρίς το αναμενόμενο αποτέλεσμα).

Σε ορισμένες περιπτώσεις το δείγμα προζυγίζεται και αναμιγνύεται με το συλλίπασμα, ακολούθως το σύνολο μεταφέρεται στο χωνευτήριο συντήκεται και τέλος το προϊόν της σύντηξης μεταφέρεται σε ιγδίο όπου κονιοποιείται και ακολουθεί η ανάλυση (συνήθως με ακτίνες Χ, XRD, XRF κλπ.)

Μετά από τη διαλυτοποίηση του τήγματος ακολουθούν οι προσδιορισμοί των συστατικών. Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιούνται διάφορες γνωστές τεχνικές τόσο της κλασικής χημικής ανάλυσης όσο και της ενόργανης χημικής ανάλυσης.

2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Η αποτελεσματικότητα των συντήξεων οφείλεται βασικά σε τρεις παράγοντες:

- (α) την υψηλή θερμοκρασία (300 °C έως 1200 °C) η οποία δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί με την επίδραση ενός οξέος,
- (β) την υψηλή συγκέντρωση του αντιδραστήριου (συλλίπασμα) η οποία συνήθως είναι εξαπλάσια έως δεκαπλάσια της ποσότητας του δείγματος και
- (γ) στο γεγονός ότι οι τηγμένοι ανόργανοι ηλεκτρολύτες είναι πολύ ενεργά αντιδραστήρια και δρουν ως οξέα ή βάσεις κατά Lewis. Δηλαδή, δημιουργούνται πολύ «επιθετικές» συνθήκες.

Στους παραπάνω όμως λόγους (συνδυασμός ψηλής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης) οφείλονται και τα μειονεκτήματα της σύντηξης. Τα μειονεκτήματα ελαχιστοποιούνται με τη χρήση της χαμηλότερης δυνατής αποτελεσματικής θερμοκρασίας και της μικρότερης δυνατής αποτελεσματικής ποσότητας αντιδραστήριου. Συνοπτικά τα μειονεκτήματα είναι

1. Πιθανή επιμόλυνση λόγω των προσμίξεων του συλλιπάσματος.
2. Το υδατικό διάλυμα που προκύπτει μετά τη σύντηξη περιέχει υψηλή συγκέντρωση αλάτων τα οποία μπορεί να προκαλούν παρεμποδίσεις στην περαιτέρω ανάλυση, τουλάχιστον σε ορισμένες αναλυτικές διαδικασίες, ενώ σε άλλες αποτελεί πλεονέκτημα (π.χ. όταν θα ακολουθήσει εκχύλιση).

3. Οι υψηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται, σε ορισμένες περιπτώσεις, προκαλούν απώλειες των πτητικών συστατικών του δείγματος
4. Το σκεύος που χρησιμοποιείται προσβάλλεται σχεδόν πάντοτε, έστω και μερικά, οπότε το υλικό του μπορεί επίσης να προκαλέσει παρεμποδίσεις στην περαιτέρω αναλυτική διαδικασία και από την άλλη μεριά στην περίπτωση των ακριβών χωνευτηρίων (όταν είναι κατασκευασμένα από ευγενή μέταλλα) αυξάνει το κόστος της ανάλυσης.

2.2.2 Συλλιπάσματα

Τα συλλιπάσματα τα οποία κυρίως χρησιμοποιούνται καθώς και ορισμένες ιδιότητες και χρήσεις τους δίνονται παρακάτω.

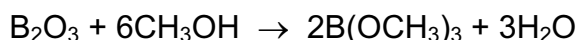
1. **Ανθρακικό νάτριο** (σ.τ. 851 °C) Είναι το πιο κοινό από τα συλλιπάσματα για διαλυτοποιήσεις πυριτικών υλικών και άλλων πυριμάχων ενώσεων. Η αποτελεσματικότητά του αυξάνεται με την προσθήκη οξειδωτικών μέσων όπως π.χ. KNO_3 , KClO_3 ή Na_2O_2 για υλικά τα οποία περιέχουν S, As, Sb ή Cr. Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.
2. **Ανθρακικό κάλιο** (σ.τ. 903 °C) Σπάνια χρησιμοποιείται μόνο του γιατί είναι υγροσκοπικό. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ως μίγμα με το ανθρακικό νάτριο οπότε το σημείο τήξης ελαττώνεται (μίγμα 1/1 παρουσιάζει σ.τ. 712 °C). Αντί για το μίγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το NaKCO_3 . Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.
3. **Υδροξείδια του νατρίου και του καλίου** (σ.τ. 318 °C και 360 °C αντίστοιχα). Θεωρούνται από τα πλέον αποτελεσματικά συλλιπάσματα για πυριτικές, αργιλοπυριτικές ενώσεις, για καρβίδια κλπ. Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από νικέλιο, άργυρο, χρυσό ή ζιρκόνιο. Χρησιμοποιούνται λιγότερο από το ανθρακικό νάτριο.
4. **Υπεροξείδιο του νατρίου** (διασπάται). Η ένωση αυτή διασπάται με τη θέρμανση απελευθερώνοντας οξυγόνο και ενεργεί ταυτόχρονα ως βασικό και ως οξειδωτικό αντιδραστήριο (αλκαλική – οξειδωτική σύντηξη). Χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση θειούχων ενώσεων και κραμάτων τα οποία είναι δυσδιάλυτα σε οξέα (κυρίως των Fe, Cr, La, Mo, Ni, W) καθώς και στη διαλυτοποίηση ορυκτών. Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από νικέλιο ή σίδηρο.

5. **Όξινο θειικό κάλιο (στην πράξη πυροθειικό κάλιο).** Το συλλίπασμα αυτό κατά τη θέρμανση του μετατρέπεται σε πυροθειικό κάλιο και τελικά εκλύεται τριοξείδιο του θείου το οποίο δρα ως οξύ κατά Lewis (όξινη – οξειδωτική σύντηξη). Η θερμοκρασία που συνήθως χρησιμοποιείται είναι των 500 °C και θεωρείται κατάλληλο για τη διαλυτοποίηση οξειδίων διαφόρων μετάλλων (πχ Al_2O_3 , BeO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , Nb_2O_3 , Ta_2O_5 , TeO_2 , TiO_2 , ZrO_2). Όλα τα μέταλλα μετατρέπονται στα αντίστοιχα διαλυτά θειικά άλατα.



Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο ή πορσελάνη.

6. **Οξείδιο του βορίου** (σ.τ. 450 °C). Το B_2O_3 δρα συνήθως συνεργιστικά με ανθρακικά άλατα των αλκαλίων. Η απομάκρυνσή του επιτυγχάνεται με προσθήκη μεθανόλης, οπότε μετατρέπεται σε μεθοξυλικό βόριο, το οποίο είναι πτητική ένωση:



Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.

7. **$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Βόρακας).** Ο βόρακας συνήθως χρησιμοποιείται σε μίγμα με ανθρακικό νάτριο. Οι θερμοκρασίες που εφαρμόζονται είναι της περιοχής των 1100 ± 100 °C και είναι κατάλληλο συλλίπασμα για τη διαλυτοποίηση των Al_2O_3 , ZrO_2 , καθώς και άλλων ορυκτών Zr και ορυκτών που περιέχουν σπάνιες γαίες. Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.
8. **$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$** (Μέθοδος J. Lawrence Smith). Κατά τη θέρμανση μετατρέπεται σε CaO και CaCl_2 . Χρησιμοποιείται για την παραλαβή αλκαλικών μετάλλων από πυριτικά υλικά. Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο είναι μακρύτερο από τα συνηθισμένα (finger - crucible) και με καμπύλο πυθμένα. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι υπάρχουν απώλειες 1-2 mg λευκόχρυσου σε κάθε σύντηξη.
9. **KF και KHF_2 .** Ανήκουν στα συλλιπάσματα χαμηλού σημείου τήξεως και χρησιμοποιούνται για πυριτικές ενώσεις και οξείδια (κυρίως στοιχείων που σχηματίζουν σταθερά φθοριούχα σύμπλοκα όπως τα Be, Nb και Zr) ανθεκτικά σε οξέα και άλλα συλλιπάσματα. Τα φθοριούχα απομακρύνονται με

θέρμανση του στερεού που προκύπτει με πυκνό θειικό οξύ. Πρέπει να σημειωθεί ότι γενικά υπάρχουν δυσδιάλυτες φθοριούχες ενώσεις (π.χ. CaF_2), αλλά και πτητικές (π.χ. SiF_4 , BF_3), όπως επίσης η παρουσία των φθοριούχων στο τελικό διάλυμα παρεμποδίζει τον προσδιορισμό ορισμένων στοιχείων (π.χ. προσδιορισμός Mg με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης). Το χωνευτήριο που συνήθως χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.

10. Ενώσεις λιθίου. Οι ενώσεις του λιθίου παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως συλλιπάσματα, κυρίως γιατί παρέχουν τη δυνατότητα να προσδιορίζονται στο δείγμα τα στοιχεία κάλιο και νάτριο. Επίσης, οι ενώσεις του με ρίζες του βορίου είναι αποτελεσματικά συλλιπάσματα για πλήθος "δύσκολων" δειγμάτων. Έτσι οι συντήξεις με ενώσεις του λιθίου, ειδικά του μετακαί τετρα-βορικού βρίσκουν αυξανόμενη χρήση τα τελευταία χρόνια, κυρίως στην ενόργανη χημική ανάλυση όπως π.χ. στη φθορισμομετρία ακτίνων X. Οι συγκεντρώσεις τους σε νάτριο και κάλιο είναι πάρα πολύ χαμηλές και έτσι επιτρέπεται η χρήση τους για αναλύσεις των στοιχείων αυτών. Στο κεφάλαιο των εφαρμογών θα περιγραφεί η διαλυτοποίηση πυριτικών υλικών (γυαλιών και κεραμικών) με τη χρήση της σύντηξης (π.χ. με μεταβορικό λίθιο).

2.3 Ξηρή τεφροποίηση

Με τον όρο ξηρή τεφροποίηση εννοούμε τη θέρμανση του δείγματος (συνήθως οργανικής ή βιολογικής προέλευσης) σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα με στόχο την ποσοτική καταστροφή της οργανικής ύλης (καύση) και μετατροπή των ανόργανων συστατικών σε τέφρα. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε ξηρή, υγρή ή και σε μορφή αιωρήματος. Όπως και στην περίπτωση της σύντηξης την ξηρή τεφροποίηση ακολουθεί η διαλυτοποίηση του στερεού υπολείμματος συνήθως σε ένα οξύ ή σε μίγματα οξέων (απαιτεί δηλαδή δύο κύρια στάδια) και στο διάλυμα το οποίο προκύπτει προσδιορίζονται τα διάφορα ιχνοστοιχεία και με μια κατάλληλη αναλυτική τεχνική.

Οι παράμετροι οι οποίες καθορίζουν και την τελική διαδικασία της μεθοδολογίας περιγράφονται παρακάτω, και είναι η φύση του δείγματος, τα προσδιοριζόμενα συστατικά, η θερμοκρασία που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, ο χρόνος θέρμανσης, το υλικό του χωνευτηρίου και η μάζα του δείγματος. Οι δυο πρώτες καθορίζονται από τον αρχικό στόχο της ανάλυσης, ενώ οι υπόλοιπες επι-

λέγονται από τον αναλυτή, λαμβάνοντας υπ' όψη τα εξής: Η **θερμοκρασία** δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ υψηλή ούτε πολύ χαμηλή. Στις μεν χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει ο κίνδυνος να μη γίνει πλήρης τεφροποίηση στις δε πολύ υψηλή υπάρχει ο κίνδυνος να παρατηρηθούν απώλειες των προσδιοριζόμενων συστατικών. Οι άριστες συνθήκες, όπως αναμένεται εξαρτώνται από τη φύση του δείγματος και των συστατικών του που πρόκειται να προσδιοριστούν. Οι θερμοκρασίες της περιοχής των $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές απλές περιπτώσεις σε συνδυασμό με ανοιχτά δοχεία. Αναφέρονται και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ είναι πολύ δύσκολο να γίνει πλήρης οξειδωση σε θερμοκρασίες μικρότερες των $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ τουλάχιστον εφαρμόζοντας συμβατικούς φούρνους χωρίς την παρουσία ειδικών αντιδραστηρίων. Ο **χρόνος** οποίος απαιτείται ποικίλλει. Εξαρτάται από τη φύση του δείγματος τη θερμοκρασία και τα βοηθητικά αντιδραστήρια τα οποία θα προστεθούν. Συνήθως χαμηλές θερμοκρασίες τεφροποίησης απαιτούν μεγάλους χρόνους θέρμανσης. Ο χρόνος θέρμανσης εξαρτάται επίσης από τη φύση του δείγματος αλλά και από την κοκκομετρική του σύσταση (ουσιαστικά είναι το μέτρο της ενεργής επιφάνειας του δείγματος). Ορισμένες φορές ακολουθείται ένα συγκεκριμένο διάγραμμα χρόνου - θερμοκρασίας για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας και σε ορισμένα στάδια προσθέτονται τα κατάλληλα βοηθητικά αντιδραστήρια τα οποία είναι απαραίτητα στις περιπτώσεις του προσδιορισμού πτητικών ουσιών, όπως π.χ. As, Sb κλπ.

Ανάλογα με τη φύση του δείγματος, την περιεκτικότητα των προσδιοριζόμενων συστατικών και της αναλυτικής μεθόδου που θα ακολουθήσει, επιλέγεται η μάζα του δείγματος που πρόκειται να διαλυτοποιηθεί καθώς και ο τύπος του χωνευτήριου (υλικό του χωνευτηρίου και η γεωμετρία του). Η **μάζα του δείγματος** κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 5-10 g και στις περιπτώσεις υγρών δειγμάτων εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε στερεή ουσία, μπορεί να φθάσει και τα 30 g η οποία μπορεί να προστεθεί και σταδιακά στο χωνευτήριο για την αποφυγή απωλειών, πρέπει να είναι ήδη ξηρή ή ο ρυθμός θέρμανσης να είναι αργός. Τα χωνευτήρια κατασκευάζονται από πυριτικά υλικά (silica) ή εναλλακτικά χρησιμοποιούνται χωνευτήρια από εφυσωμένη πορσελάνη (glazed porcelain). Επίσης χρησιμοποιούνται χωνευτήρια από άλλα υλικά όπως νικέλιο, βορίουχο ύαλο, λευκόχρυσος ή και σε ειδικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν άλλα υλικά (π.χ. γραφίτης).

Οι διάφορες διαδικασίες τεφροποίησης μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες: **τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα χωρίς υποβοήθηση** κατά την οποία το δείγμα ξηραίνεται ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, απομάκρυνση πτητικών συστατικών), και κατόπιν ακολουθεί θέρμανση στη θερμοκρασία επιλογής.

Τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα με χρήση βοηθητικών αντιδραστηρίων, κατά την οποία τα διάφορα βοηθητικά αντιδραστήρια υποβοηθούν στην παραγωγή ενός ογκώδους υπολείμματος και ελαττώνει την πιθανότητα μιας βιαίας αντίδρασης καθώς και την πιθανότητα προσρόφησης των προσδιορισμένων συστατικών από τα τοιχώματα του χωνευτηρίου. Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα εξής: Αλκάλια, οξείδια των αλκαλικών γαιών, υδροξείδια αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, ανθρακικά ή οξικά άλατά τους H_2SO_4 , $KHSO_4$, HNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ κλπ. **Τεφροποίηση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με οξυγόνο** (διαβίβαση ρεύματος οξυγόνου στον φούρνο με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διαδικασίας τεφροποίησης). **Τεφροποίηση σε φούρνο μικροκυμάτων** όπου επιτυγχάνεται η ελάττωση του χρόνου της διαδικασίας κατά 50 - 95% και ανάλογα με τη φύση του δείγματος ο χρόνος από 1,5 - 48 h να ελαττωθεί σε 5 έως 100 min. **Τεφροποίηση με επίδραση ακτινοβολίας IR**, συνήθως αποτελεί μέρος της όλης διαδικασίας για να καταστραφεί το μεγαλύτερο μέρος της οργανικής ύλης ήπια.

Στην πράξη είμαστε αναγκασμένοι να χρησιμοποιούμε συνδυασμένες διαδικασίες διαλυτοποίησης. Έτσι, ο **συνδυασμός ξηρής με υγρή τεφροποίηση** αποτελεί μια αποτελεσματική διαδικασία διαλυτοποίησης. Επίσης, την τελευταία δεκαετία έχει υιοθετηθεί με επιτυχία η **τεφροποίηση σε χαμηλή θερμοκρασία με πλάσμα οξυγόνου** (cool plasma ashing), κατά την οποία επιτυγχάνεται τεφροποίηση σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από τους 500-550°C, ώστε να περιορίζονται οι απώλειες, με τη χρήση διεγερμένου οξυγόνου (excited oxygen). Υπενθυμίζεται, ότι πλάσμα οξυγόνου είναι ένα σύνολο ατόμων, ιόντων και μορίων τα οποία βρίσκονται τόσο στη βασική τους ενεργειακή κατάσταση όσο και σε αντίστοιχες διεγερμένες. Αυτό παράγεται με τη διέλευση ρεύματος καθαρού οξυγόνου πίεσης 130 - 650 Pa μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας ισχύος μερικών εκατοντάδων watts. Ραδιοσυχνότητες (13,5 ή 27,12 MHz) και συχνότητες μικροκυμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ο χρόνος ζωής του πλάσματος οξυγόνου είναι περίπου 1 s, είναι όμως πολύ δραστικό. Το πλάσμα οξυγόνου διέρχεται πάνω από το δείγμα το οποίο βρίσκεται μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα καύσης. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να επιτευχθεί ξηρή τεφροποίηση και σε θερμοκρασίες 100 - 200 °C και σε χαμηλότερες (έως 75 °C). Το δείγμα πρέπει πότε - πότε να θραύεται και το πλάσμα οξυγόνου να επιδρά πολλές φορές στο σύνολο της μάζας του, το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μειονέκτημα αλλά τελικά η τέφρα που λαμβάνεται με την τεχνική αυτή διατηρεί περισσότερες αρχικά πτητικές ουσίες χωρίς να χρησιμοποιούνται βοηθητικά αντιδραστήρια. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις απώλειας

συστατικών του δείγματος και με την τεχνική αυτή. Υπάρχουν όπως κάποιες τροποποιημένες τεχνικές οι οποίες επιτρέπουν την ελαχιστοποίηση των απωλειών με ταυτόχρονη επιτάχυνση της διαδικασίας. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι: η απλότητα, ο περιορισμός των απωλειών πτητικών συστατικών (όπως B, Cd, Pb, As, Sb, Ge), ελαχιστοποίηση των επιμολύνσεων. Τα μειονεκτήματα της είναι: η απώλειες των εξόχως πτητικών συστατικών (όπως Cl, F, Br, I, S, Hg), η πιθανότητα να μείνει αναλύωτος ο πυρήνας του δείγματος αν δεν ληφθεί πρόνοια και ο χρόνος όταν η μάζα του δείγματος είναι μεγάλη (π.χ. > 500 mg).

Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων σε βιολογικής φύσης δείγματα. Συγκεκριμένα είναι δυνατός ο προσδιορισμός, χωρίς απώλειες, Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Au, Ag, Zn, Mo, Ti, Ca, Mg, Na και K σε δείγματα όπως φύλλα, φυτικοί ιστοί, ζωικοί ιστοί, κρέας, αίμα, γάλα, τρόφιμα, άνθρακες, πλαστικά κ.ά.

Στο σημείο αυτό θα αναφερθούν επιγραμματικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των τεχνικών της ξηρής τεφροποίησης. Τα πλεονεκτήματα της είναι: **Απλότητα και χαμηλό κόστος** σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, **Χαμηλές τιμές λευκών προσδιορισμών**, ιδιαίτερα στην πρώτη κατηγορία όπου δεν προστίθεται κανένα υποβοηθητικό αντιδραστήριο. **Ικανοποιητική ασφάλεια και υγιεινή**, (εκτός των περιπτώσεων όπου χρησιμοποιείται οξύ ως βοηθητικό της τεφροποίησης) **Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης**, αφού μπορεί να επεξεργαστεί μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος. Αντίστοιχα, τα κυριότερα μειονεκτήματα της τεχνικής της ξηρής τεφροποίησης είναι: **Χαμηλή ανάκτηση**, Αυτό οφείλεται κυρίως στην πλημμελή καύση του δείγματος (χρήση χαμηλότερης θερμοκρασίας από την απαιτούμενη, έλλειψη καυσίμου, μερική απώλεια ορισμένων συστατικών). **Αλληλοεπιμόλυνση** των δειγμάτων μεταξύ των διαδοχικών δειγμάτων στο ίδιο το χωνευτήριο (φαινόμενο μνήμης). **Χρόνος τεφροποίησης**, ορισμένες φορές το δείγμα αφήνεται όλο το βράδυ και έτσι εξοικονομείται εργάσιμος χρόνος.

Οι διάφορες κατηγορίες της ξηρής τεφροποίησης, λόγω των βασικών τους πλεονεκτημάτων, βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές κατά την ανάλυση όχι μόνο οργανικών αλλά και ανόργανων δειγμάτων. Γενικά, ο συνηθισμένος στόχος της τεφροποίησης είναι η απαλλαγή των δειγμάτων από το σύνολο της οργανικής ύλης τους.

2.4 Καύση

Ουσιαστικά αποτελεί μια υποκατηγορία της ξηρής τεφροποίησης, αλλά επειδή χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα εξετάζεται σε ξεχωριστό κεφάλαιο. Οι καύση του δείγματος μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές, οι κυριότερες είναι:

2.4.1 Καύση του δείγματος σε κλειστή γυάλινη φιάλη με οξυγόνο

Η μέθοδος είναι γνωστή και ως μέθοδος καύσης "με φιάλη Schoeninger" (Schoeninger flask method, 1955). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή (εφαρμόζεται κυρίως στην ανάλυση δειγμάτων οργανικής φύσης) μια μικρή ποσότητα οργανικής ουσίας (συνήθως μέχρι 50 mg) αναφλέγεται και καίγεται σε κλειστή ή και σφραγισμένη φιάλη που περιέχει αέριο οξυγόνο και τα διάφορα στοιχεία μετατρέπονται σε ανόργανες μορφές τους, κυρίως οξείδια. Το βασικό πλεονεκτήματα της μεθόδου καύσης σε φιάλη με οξυγόνο έναντι της ξηρής τεφροποίησης ή της τεφροποίησης με πλάσμα οξυγόνου σε χαμηλή θερμοκρασία, είναι ότι ελαχιστοποιούνται οι απώλειες των πτητικών συστατικών του δείγματος, είναι δυνατή η ποσοτική δέσμευση και δεν απαιτείται ειδικός φούρνος πύρωσης. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι το ότι απαιτείται κάποια εμπειρία στην εκτέλεση της καύσης ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος έκρηξης. Τα στοιχεία θείο, χλώριο, και ιώδιο ανακτώνται πρακτικά ποσοτικά με ενώ άλλα όπως π.χ. ο φώσφορος, το φθόριο και ορισμένα μέταλλα (Hg, Ti, Co) και μεταλλοειδή (As, Se, Te) ανακτώνται ικανοποιητικά μόνο σε ορισμένα δείγματα.

Η **πειραματική διάταξη** περιλαμβάνει: **τη φιάλη καύσης** (γυάλινη, κωνική ή σφαιρική), **το στήριγμα του δείγματος και του φορέα** (πλέγμα λευκόχρυσου, στερεωμένο στο πώμα της φιάλης): **τον φορέα του δείγματος** (ηθμός μηδενικής τέφρας), **τα πρόσθετα βοηθητικά της καύσης** (ο ηθμός ή καψύλια ζελατίνης εμποτισμένα με μια οργανική ουσία π.χ. παραφίνη) **το απορροφητικό διάλυμα** (αραιό διάλυμα οξέος, π.χ. HCl, ή βάσης, π.χ. NaOH ή διάλυμα κάποιας οξειδοαναγωγικής ουσίας) και **το σύστημα ανάφλεξης**: (συνήθως μια διάταξη ηλεκτροδίων)

Συνοπτικά, **τα πειραματικά στάδια** σε μια μέθοδο καύσης σε φιάλη με οξυγόνο είναι τα εξής: **ακριβής ζύγιση μικρής ποσότητας του δείγματος** (όχι πάνω από 50 mg), **περιτύλιξη του δείγματος** με τον ηθμό μηδενικής τέφρας και στερέωσή του στη θήκη λευκόχρυσου, προσθήκη στη φιάλη ορισμένου όγκου απορροφητικού διαλύματος (συνήθως μέχρι 10 mL), **διοχέτευση**

αερίου οξυγόνου στη φιάλη, ανάφλεξη της άκρης του ηθμού, ημιαναστροφή της φιάλης έτσι ώστε το απορροφητικό διάλυμα να ασφαλίσει απόλυτα το πώμα, **πλήρης καύση του δείγματος και του ηθμού, Ψύξη της φιάλης - επαναφορά της σε ορθή θέση - ήπια συνεχής ανακίνηση, άνοιγμα** της φιάλης και **μεταφορά** του απορροφητικού διαλύματος, σε βαθμονομημένη φιάλη, και αραίωσή του μέχρι τη χαραγή, τέλος ο **προσδιορισμός**.

Η μέθοδος εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό των στοιχείων F, Cl, Br, I, S, P, B, As, Se, Hg, Zn, επιλέγοντας τις κατάλληλες συνθήκες καύσης, το απορροφητικό διάλυμα και την κατάλληλη μέθοδο προσδιορισμού (π.χ. χρωματογραφικές τεχνικές, φασματικές κλπ.). Αξίζει να αναφερθεί ότι η "καύση σε οβίδα με οξυγόνο και υψηλή πίεση (oxygen bomb combustion method), προτάθηκε από το Berthelot το 1892 αποκλειστικά στον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης ενός οργανικού υλικού. Τέλος, υπάρχουν στη βιβλιογραφία ποικίλες τροποποιήσεις της βασικής μεθοδολογίας.

2.4.2 Καύση σε σωλήνα με ρεύμα οξυγόνου

Αποτελεί μια κλασική μέθοδο διάσπασης του δείγματος η οποία ξεκινάει με τις πρώτες μελέτες που αφορούσαν τις οργανικές ουσίες μέχρι σήμερα, εξελίσσεται με την πρόοδο της τεχνολογίας και δεν υπάρχει εργαστήριο Οργανικής Χημείας που να μη διαθέτει «Αυτόματο Αναλυτή C, H, O, N, S». Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό κύριων συστατικών οργανικών ουσιών όπως C, H, O, N, S, Cl, Br, I.

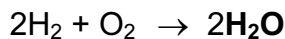
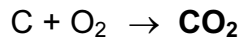
Η αρχή της μεθόδου είναι απλή, με την καύση μιας μικρής ποσότητας δείγματος σε ρεύμα οξυγόνου επιτυγχάνεται η ποσοτική μετατροπή ορισμένων συστατικών του σε οξείδια ή αέρια των αμέταλλων στοιχείων τα οποία δεσμεύονται από διάφορα προσροφητικά και προσδιορίζονται. Στην κλασική μορφή της μεθόδου μετρείται η μάζα ή ο όγκος των παραγόμενων αερίων, ενώ στις σύγχρονες αυτόματες συσκευές (στοιχειακοί αναλυτές) μετρούνται κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες των αερίων, (π.χ. θερμική αγωγιμότητά) και μια πλήρης ανάλυση δεν διαρκεί περισσότερο από 15 min. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην αποσύνθεση ανόργανων ουσιών (μέταλλα, κράμματα, πετρώματα κ.ά.) για τον προσδιορισμό αμετάλλων στοιχείων (π.χ. άνθρακα, υδρογόνο, θείο, αλογόνα). Επειδή όμως οι ανόργανες ουσίες δεν έχουν ικανοποιητικά χαρακτηριστικά καύσης, απαιτείται συνήθως η προσθήκη κάποιων βοηθητικών ουσιών καύσης.

Η μέθοδος πλέον έχει αυτοματοποιηθεί πλήρως και εφαρμόζεται με μεγάλη

επιτυχία. Η αρχή της τεχνικής είναι η ποσοτική μετατροπή των στοιχείων σε διάφορες ενώσεις. Έτσι για τον προσδιορισμό των διαφόρων στοιχείων γίνονται οι παρακάτω μετατροπές.

Προσδιορισμός άνθρακα και υδρογόνου

Βασίζεται στις αντιδράσεις



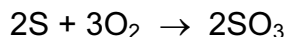
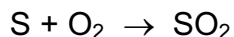
Τελικά προϊόντα CO_2 και H_2O .

Προσδιορισμός αζώτου

Βασίζεται στη μετατροπή του σε στοιχειακό άζωτο (χρησιμοποιείται οξείδωση με CuO). Το N_2 μετά τη δέσμευση των CO_2 και H_2O συλλέγεται σε βαθμονομημένη προχοϊδα αερίου.

Προσδιορισμός θείου

Το δείγμα καίγεται με ρεύμα O_2 παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου, το S μετατρέπεται ποσοτικά στα οξειδιά του και κατακρατούνται σε διάλυμα H_2O_2 :



και



Το H_2SO_4 αποτελεί το μέτρο της συγκέντρωσης του στο δείγμα.

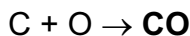
Προσδιορισμός χλωρίου, βρωμίου, ιωδίου

Όπως και στην περίπτωση του του S τα αλογόνα μετατρέπονται ποσοτικά σε Cl_2 , Br_2 , I_2 και HCl , HBr , HI , στη συνέχεια διέρχονται από διάλυμα Na_2SO_3 όπου τα υδραλογόνα HCl , HBr , HI διαλύονται ενώ τα αέρια αλογόνα ανάγονται στα αντίστοιχα ιόντα τους (μπορούν να προσδιοριστούν σταθμικά ή τιτλομετρικά π.χ. με AgNO_3).

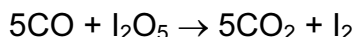
Προσδιορισμός οξυγόνου

Αρχικά υπολογιζότανε από τη διαφορά των συγκεντρώσεων των υπολοίπων από το 100. Ο προσδιορισμός του διαφέρει από όλες τους προηγούμε-

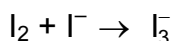
νους, γιατί απαιτείται αναγωγή και όχι οξείδωση του δείγματος. Έτσι, το δείγμα αναμιγνύεται με περίσσεια άνθρακα, θερμαίνεται σε ρεύμα υδρογόνου και μετατρέπεται σε CO.



Το CO δεσμεύεται σε απορροφητικό σωλήνα που περιέχει στερεό I_2O_5 ανάγοντας το ιώδιο σε αέριο I_2 .



Το παραγόμενο I_2 , στη συνέχεια, απορροφάται από διάλυμα KI όπου μετατρέπεται στο σύμπλοκο I_3^- και τιτλομετρείται με πρότυπο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Τελικά, η ποσότητα του ιωδίου αποτελεί το μέτρο της συγκέντρωσης του οξυγόνου.

2.4.3 Χρήση καυστήρα

(Burner method of combustion, προτάθηκε από τον Mitscherlich, αναπτύχθηκε από τον Wickbold)

Θεωρείται από τις ταχύτερες και αποτελεσματικότερες μεθόδους καύσης οργανικών ουσιών. Το δείγμα εισάγεται στον χώρο της φλόγας ενός καυστήρα όπου αποσυνθέεται στα συστατικά του. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε στερεά, υγρά, υγροποιημένα αέρια δείγματα καθώς και σε δείγματα με τη μορφή εναιωρήματος (slurry). Προσδιορίζονται αλογόνα (ακόμη και σε φθοριομένους υδρογονάνθρακες), αμέταλλα (π.χ. B, S, P), μεταλλοειδή (As, Se) και μέταλλα (Hg, Pb, Cd, V, Sn, Co, Cr, Cu κλπ.). Οι λύχνοι-ατομοποίησης μπορούν να θεωρηθούν μία παραλλαγή αυτής της μεθόδου. Η χρήση τους για την απευθείας εισαγωγή δείγματος στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και ατομικής εκπομπής θα αναφερθεί σε επόμενα κεφάλαια.

2.4.4 Πυρόλυση (Pyrolysis)

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε από τον Williams, για την αποσύνθεση και τον χαρακτηρισμό ελαστικού πολυμερούς, και πλέον χρησιμοποιείται σε μεγάλη έκταση στην ανάλυση οργανικών ουσιών. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η α-

ποσύνθεση του δείγματος επιτυγχάνεται θερμικά σε κατάλληλη αυτοματοποιημένη διάταξη. Τα πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα της διάσπασης των οργανικών ουσιών οδηγούν στον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση της αρχικής ουσίας. Τα πιο χαρακτηριστικά θραύσματα κατά την πυρόλυση προκύπτουν σε θερμοκρασίες 300 – 700 °C, αφού οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες οδηγούν στην παραγωγή απλών μορίων, όπως π.χ. CO, CO₂, CH₄. Στη βιβλιογραφία περιγράφονται διάφορες διαδικασίες πυρόλυσης. Οι κυριότερες είναι: πυρόλυση σε φούρνο, σε θερμαινόμενη αντίσταση, με επαγωγική θέρμανση σιδηρομαγνητικού υλικού (Curie-point pyrolysis), με laser, μέσα σε τήγμα μετάλλου (συνήθως Sn). Σε όλες όμως τις περιπτώσεις απαιτείται πλήρης έλεγχος της θερμοκρασίας και η χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ. N₂). Οι **κυριότερες εφαρμογές** της στην ανάλυση οργανικών ενώσεων είναι: ανάλυση μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερών και φυσικών οργανικών ουσιών (π.χ. πρωτεΐνες, λίπη, υδατάνθρακες). Χαρακτηρισμός οργανικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα, αμινοξέα, υδατάνθρακες κλπ.). Ταυτοποίηση χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων μέσα σε οργανικές ενώσεις, με βάση το νέο προϊόν που προκύπτει από την πυρόλυση (–NH₂ → NH₃, –S → H₂S, –F → HF, –Cl → HCl, –OH → H₂O κ.λ.π.). Στη στοιχειακή ανάλυση οργανικών ουσιών, κυρίως για τον προσδιορισμό οξυγόνου.

Σημειώνεται ότι στην προκατεργασία των δειγμάτων και γενικά στη χημική ανάλυση, οι συνδυασμένες τεχνικές λύνουν πολλά προβλήματα. Έτσι, μπορεί η πυρόλυση να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές όπως π.χ. θερμοζυγός, φασματοσκοπία μαζών, ατομική φασματοσκοπία κλπ. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου συνδυασμού είναι προφανή.