

Α. Ν. ΒΟΥΛΓΑΡΟΠΟΥΛΟΣ
Καθηγητής Α.Π.Θ.

Γ. Α. ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ
Λέκτορας Α.Π.Θ.

Ι. Α. ΣΤΡΑΤΗΣ
Καθηγητής Α.Π.Θ.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων

ISBN 960-431-516-1

© Copyright: Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης, Εκδόσεις ΖΗΤΗ
Απρίλιος 1999, 2η έκδοση Οκτώβριος 2001, Θεσσαλονίκη

Η κατ' οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή χρησιμοποίηση όλου ή μέρους του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων και του εκδότη



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς

Τ.Θ. 171 • Νέοι Επιβάτες Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 03920-72.222 (5 γραμμές) - Fax: 03920-72.229

e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 0310-203.720, Fax 0310-211.305

e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Αναλυτική Χημεία έχει ως αντικείμενο την εύρεση της χημικής σύστασης δειγμάτων περιβαλλοντικής, εδαφολογικής, γεωλογικής, βιολογικής και τεχνολογικής προέλευσης. Οι στόχοι της επιτυγχάνονται με τη βοήθεια της Ποιοτικής και της Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης.

Το βιβλίο «Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση» απευθύνεται στους φοιτητές των Τμημάτων Χημείας και Φαρμακευτικής, αλλά και σε κάθε επιστήμονα που ασχολείται με τη διεξαγωγή χημικών αναλύσεων ή με την αξιολόγηση των συμπερασμάτων που προκύπτουν. Αποτελεί απαραίτητο βοήθημα για την επακόλουθη εφαρμογή των Μεθόδων Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης, κυρίως των σταθμικών και τιτλομετρικών.

Η ύλη του βιβλίου αναπτύσσεται διεξοδικά και, όπου χρειάζεται, δίνονται παραδείγματα και ασκήσεις, για την καλύτερη κατανόηση των μεθόδων και των τεχνικών που περιγράφονται. Ειδικότερα, τα 21 κεφάλαια του βιβλίου περιλαμβάνουν:

- (α) Τις γενικές αρχές που ισχύουν στη διαδικασία του ποσοτικού προσδιορισμού των συστατικών ενός δείγματος, στην έκφραση της συγκέντρωσής τους, και στην προτυποποίηση των μεθόδων χημικής ανάλυσης (κεφάλαια 1, 2, 9, 10, 11).
- (β) Τα κύρια στοιχεία της χημειομετρίας, δηλαδή τις στατιστικές παραμέτρους και τις δοκιμασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, τη σύγκρισή τους με πρότυπες τιμές, τον έλεγχο των σφαλμάτων, και την εκτίμηση της σημαντικότητάς τους (κεφάλαια 3, 4, 5, 6, 7, 8).
- (γ) Τις ιδιότητες και τη σωστή χρήση των χημικών αντιδραστηρίων, των υλικών, των σκευών και των συσκευών που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της χημικής ανάλυσης, καθώς και τους στοιχειώδεις κανόνες υγιεινής και ασφάλειας του εργαστηρίου (κεφάλαια 12, 14, 21).
- (δ) Τις εργαστηριακές πρακτικές που εφαρμόζονται στις τεχνικές δειγματοληψίας και προκατεργασίας των δειγμάτων, όπως μετρήσεις μάζας και όγκου, λειοτρίβηση, ξήρανση, πύρωση, διήθηση, φυγοκέντρωση, εκχύλιση κ.ά. (κεφάλαια 13, 14).

(ε) Τις μεθόδους αποσύνθεσης των στερεών και υγρών δειγμάτων, όπως η υγρή πέψη με οξέα, η σύντηξη, η ξηρή τεφροποίηση, η καύση και η επίδραση ακτινοβολιών, μικροκυμάτων κ.λπ. (κεφάλαια 15, 16, 17, 18, 19, 20).

Όπως σε κάθε πρώτη έκδοση, είναι φυσικό και στο βιβλίο αυτό να υπάρχουν πολλές ασάφειες, παραλείψεις και λάθη. Οι συγγραφείς θα είναι ευγνώμονες για κάθε είδους καλόπιστη κριτική και παρατηρήσεις από τους αναγνώστες του βιβλίου, ώστε η επόμενη έκδοση να είναι απαλλαγμένη, όσο το δυνατόν, από τέτοιου είδους ατέλειες.

Σε όσους βοήθησαν για την έκδοση αυτού του βιβλίου, και ιδιαίτερα στο προσωπικό του εκδοτικού οίκου «ΖΗΤΗ» της Θεσσαλονίκης, εκφράζουμε τις ευχαριστίες μας για τη φιλότιμη προσπάθειά τους ώστε να προκύψει αυτή η καλαίσθητη έκδοση του βιβλίου.

Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 1999

Οι συγγραφείς

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1. Σκοπός της χημικής ανάλυσης.....	19
1.2. Ιστορική αναδρομή	21
Σταθμική ανάλυση.....	23
Τιτλομετρική ανάλυση	24
Ενόργανη Χημική Ανάλυση	25
1.3. Πηγές δεδομένων - βιβλιογραφία.....	26
Επιστημονικά περιοδικά και μονογραφίες	27
Ηλεκτρονικά μέσα.....	30
1.4. Ταξινόμηση των μεθόδων ποσοτικής χημικής ανάλυσης.....	30
1.5. Στάδια της ποσοτικής χημικής ανάλυσης.....	35

Κεφάλαιο 2

Μονάδες συγκέντρωσης

2.1. Βασικές έννοιες.....	41
2.2. Μονάδες έκφρασης συγκέντρωσης (περιεκτικότητας).....	43
2.3. Άλλες εμπειρικές μονάδες περιεκτικότητας	48
2.4. Μετατροπές μονάδων συγκέντρωσης	48
2.5. Παραδείγματα υπολογισμών συγκεντρώσεων	49

Κεφάλαιο 3

Σφάλματα

3.1. Ταξινόμηση των σφαλμάτων	53
Σφάλματα στη χημική ανάλυση.....	53

3.2. Προσδιορίσιμα ή συστηματικά σφάλματα	55
Προέλευση συστηματικών σφαλμάτων	55
Τύποι συστηματικών σφαλμάτων	56
Επίδραση και εντοπισμός των συστηματικών σφαλμάτων	57
3.3. Μη προσδιορίσιμα ή τυχαία σφάλματα	60
Προέλευση των τυχαίων σφαλμάτων	60

Κεφάλαιο 4

Περιγραφική στατιστική αποτελεσμάτων

4.1. Εισαγωγή	63
Στόχοι της στατιστικής	63
Στατιστική επεξεργασία δεδομένων	63
Εφαρμογές της στατιστικής στην χημική ανάλυση	66
4.2. Ορισμοί στατιστικών παραμέτρων	67
Μέση και διάμεση τιμή	67
Απόκλιση. Τυπική απόκλιση. Διακύμανση.....	68
Παρατηρήσεις για την επαναληψιμότητα και ακρίβεια.....	70
Ιδιότητες καμπύλης κατανομής κανονικού σφάλματος ή κατανομής Gauss.....	71
Εξισώσεις της κατανομής Gauss.....	75
4.3. Στατιστικές παράμετροι σε μικρό αριθμό δεδομένων	80
Αβεβαιότητα στον υπολογισμό του σ	80
Υπολογισμός της τυπικής απόκλισης s από το εύρος w	82
Ασκήσεις	83

Κεφάλαιο 5

Εκτιμητική στατιστική

5.1. Διάστημα εμπιστοσύνης	85
Μέθοδοι λήψης καλής προσέγγισης του σ	86
Διάστημα εμπιστοσύνης όταν το s είναι καλή προσέγγιση του σ	88
Όρια εμπιστοσύνης όταν το σ είναι άγνωστο.....	90
5.2. Δοκιμασία υπόθεσης	92
Σύγκριση πειραματικής μέσης τιμής με πραγματική τιμή	93
Σύγκριση δύο πειραματικών μέσων τιμών.....	94
5.3. Απόρριψη τιμών	98

5.4. Δοκιμασία F	100
5.5. Δοκιμασία student (t)	102
Ασκήσεις	104

Κεφάλαιο 6

Διάδοση υπολογιστικών σφαλμάτων

6.1. Διάδοση και συσσώρευση συστηματικών σφαλμάτων	109
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε άθροισμα ή διαφορά	109
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε γινόμενο ή πηλίκο	110
6.2. Διάδοση και συσσώρευση τυχαίων σφαλμάτων	112
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε άθροισμα ή διαφορά	112
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε γινόμενο ή πηλίκο	113
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε εκθετικούς υπολογισμούς	115
Διάδοση και συσσώρευση σφάλματος σε λογαριθμικούς και αντιλογαριθμικούς υπολογισμούς	117
6.3. Στρογγυλοποίηση	119
Κανόνες στρογγυλοποίησης αριθμών	119
6.4. Σημαντικά ψηφία	120
Κανόνες γραφής και υπολογισμού σημαντικών ψηφίων	121
Ασκήσεις	125

Κεφάλαιο 7

Προχωρημένη στατιστική ανάλυση

7.1. Ανάλυση συσχέτισης	127
7.2. Ανάλυση διακύμανσης	128
7.3. Ανάλυση παλινδρόμησης	132
Ασκήσεις	138

Κεφάλαιο 8

Πειραματικός σχεδιασμός

8.1. Στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων και βελτιστοποίηση μεθόδου	141
Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός	141
Κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός	143

Κεφάλαιο 9**Στοιχεία μετρολογίας και ελέγχου ποιότητας**

9.1. Διασφάλιση και έλεγχος ποιότητας	147
Σύστημα ποιότητας και εγχειρίδιο ποιότητας	147
Τα οφέλη ενός συστήματος ποιότητας	147
Το κόστος ενός συστήματος ποιότητας	148
9.2. Επιθεώρηση και ανασκόπηση συστήματος ποιότητας	149
Η σημασία επιθεωρήσεων και ανασκοπήσεων συστημάτων ποιότητας	150
Εσωτερικές επιθεωρήσεις	151
Ανασκόπηση του συστήματος ποιότητας	153
9.3. Υπευθυνότητες	153
Υπευθυνότητες των εργαζομένων για την ποιότητα.....	153
Ευθύνη της Διεύθυνσης του Εργαστηρίου για την Ποιότητα	153
Ευθύνες του Υπεύθυνου Ποιότητας	154
Ευθύνη του προσωπικού.....	154

Κεφάλαιο 10**Χαρακτηριστικά πρότυπων μεθόδων χημικής ανάλυσης**

10.1. Χαρακτηριστικά απόδοσης αναλυτικής μεθόδου	155
10.2. Γενική μορφή πρότυπης μεθόδου	158

Κεφάλαιο 11**Ποσοτικοί υπολογισμοί**

11.1. Αραίωση, συμπύκνωση, ανάμιξη, αντίδραση	163
11.2. Σταθμικοί συντελεστές μετατροπής	165
11.3. Βαθμονόμηση αναλυτικής μεθόδου	167
Είδη βαθμονόμησης	168

Κεφάλαιο 12**Αντιδραστήρια, σκεύη και υλικά**

12.1. Το νερό ως αντιδραστήριο και διαλύτης	177
12.2. Αναλυτικά αντιδραστήρια	179

Κατηγορίες αντιδραστηρίων ως προς την καθαρότητα.....	179
Πρότυπα αντιδραστήρια.....	181
Πρωτογενείς πρότυπες ουσίες.....	184
Οργανισμοί πρότυπων υλικών και ουσιών.....	185
12.3. Σκεύη και υλικά.....	186
Σκεύη από γυαλί.....	186
Σκεύη από πορσελάνη.....	187
Σκεύη από οξειδία μετάλλων.....	188
Σκεύη από γραφίτη.....	188
Σκεύη από πολυμερή.....	188
Σκεύη από μέταλλα ή κράματα.....	190
12.4. Καθαρισμός σκευών.....	193

Κεφάλαιο 13

Δειγματοληψία

13.1. Εισαγωγή.....	195
13.2. Τύποι υλικών.....	196
13.3. Προφυλάξεις.....	196
13.4. Χρήσιμοι ορισμοί.....	197
13.5. Παράμετροι δειγματοληψίας.....	199
Είδος και ιδιότητες του υλικού.....	199
Σχήματα δειγματοληψίας.....	203
Ειδικές παράμετροι.....	204
13.6. Σταθερότητα του δείγματος.....	205
13.7. Χειρισμός δειγμάτων.....	208

Κεφάλαιο 14

Φυσικές και χημικές διεργασίες στην ανάλυση

14.1. Μέτρηση μάζας - Ζυγοί.....	211
Αναλυτικοί ζυγοί δύο δίσκων με ίσους βραχίονες.....	211
Αναλυτικοί ζυγοί ενός δίσκου με άνισους βραχίονες.....	212
Ηλεκτρονικοί αναλυτικοί ζυγοί ενός δίσκου.....	214
Χαρακτηριστικά αναλυτικών ζυγών.....	216
Χαρακτηριστικά σταθμών και αντίβαρων.....	217
Σφάλματα κατά τη ζύγιση.....	218

14.2. Μέτρηση όγκου	219
Ογκομετρικές φιάλες	219
Προχοΐδες.....	221
Σιφόνια.....	223
Βαθμονομημένοι (ογκομετρικοί) κύλινδροι.....	226
Άλλα ημοογκομετρικά σκεύη	228
Βαθμονόμηση των σκευών μέτρησης όγκου	228
14.3. Λειοτριβήση	229
14.4. Κοσκίνηση	231
14.5. Ξήρανση	232
Μορφές του νερού μέσα στα στερεά.....	232
Ξηραντήρες	234
Ξηραντικά μέσα.....	235
Πυριατήρια.....	236
14.6. Θέρμανση - πύρωση	237
Λύχνοι.....	237
Υδρολούτρα - ατμόλουτρα - ελαιόλουτρα	237
Θερμαντικές εστίες - Θερμαντικοί μανδύες.....	238
Αμμόλουτρα	239
Κλίβανοι - Πυριατήρια	239
Φούρνοι	239
Λυχνίες υπερύθρου	240
14.7. Καταβύθιση	240
Συνθήκες καταβύθισης ιζήματος	240
Ποσοτική καταβύθιση	241
14.8. Διήθηση	243
Γενικά	243
Τύποι διήθησης	243
14.9. Φυγοκέντρωση	250
Θεωρητικές αρχές	250
Τεχνικές φυγοκέντρωσης.....	252
Κατηγορίες συσκευών φυγοκέντρωσης.....	253
Περιστροφείς φυγοκέντρωσης	253
Σωλήνες φυγοκέντρωσης	254
14.10. Εκχύλιση	255
Εισαγωγικά	255
Ποσοτική παραλαβή μιας ουσίας με εκχύλιση.....	258

Εφαρμογές	259
Ορολογία της εκχύλισης στη χημική ανάλυση.....	259

Κεφάλαιο 15

Υγρή πέψη

15.1. Εισαγωγή.....	263
Φύση των δειγμάτων	263
Μηχανισμοί δράσης των οξέων	264
Συνεργιστική δράση μιγμάτων οξέων	265
Κριτήρια επιλογής των οξέων	266
15.2. Διαλυτοποίηση με οξέα	267
Διαλυτοποίηση με HCl.....	267
Διαλυτοποίηση με HF	269
Διαλυτοποίηση με HBr	271
Διαλυτοποίηση με HI	271
Διαλυτοποίηση με H ₂ O ₂	271
Διαλυτοποίηση με HNO ₃	273
Διαλυτοποίηση με H ₂ SO ₄	275
Διαλυτοποίηση με HClO ₄	277
Διαλυτοποίηση με H ₃ PO ₄	278
Διαλυτοποίηση με H ₃ BO ₃	279
15.3. Διαλυτοποίηση με μίγματα οξέων	280
Διαλυτοποίηση με μίγμα HCl - HNO ₃	280
Διαλυτοποίηση με μίγμα HNO ₃ - HClO ₄	280
Διαλυτοποίηση με μίγμα HNO ₃ - HClO ₄ - H ₂ SO ₄	281
15.4. Ειδικές μέθοδοι πέψης	282
Πέψη κατά Kjeldahl	282
Πέψη Carius	284
Πέψη Millon.....	285
Πέψη σε αυτόκλειστο με πίεση.....	287

Κεφάλαιο 16

Σύντηξη

16.1. Εισαγωγή.....	291
Κατηγορίες σύντηξης	291

Πειραματική διαδικασία	292
Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	293
16.2. Συλλιπάσματα.....	294
16.3. Μέθοδοι σύντηξης.....	297
Συντήξεις με ανθρακικά άλατα αλκαλίων	297
Συντήξεις με ενώσεις του λιθίου.....	299
Συντήξεις με βορικά.....	301
Συντήξεις με υπεροξειδίο του νατρίου.....	301
Συντήξεις με υδροξειδία αλκαλιμετάλλων	302
Άλλες μέθοδοι σύντηξης.....	302
Η συμπεριφορά του πυρηνικού οξέος.....	303

Κεφάλαιο 17

Ξηρή τεφροποίηση

17.1. Εισαγωγή.....	305
Συνθήκες και παράμετροι στην ξηρή τεφροποίηση.....	305
17.2. Κατηγορίες ξηρής τεφροποίησης.....	307
Τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα χωρίς υποβοήθηση	307
Τεφροποίηση στην ατμόσφαιρα με χρήση βοηθητικού μέσου	308
Τεφροποίηση σε ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με οξυγόνο	308
Τεφροποίηση σε φούρνο μικροκυμάτων	309
Τεφροποίηση με επίδραση ακτινοβολίας IR.....	309
Συνδυασμός ξηρής με υγρή τεφροποίηση.....	309
Τεφροποίηση σε χαμηλή θερμοκρασία με πλάσμα οξυγόνου.....	309
17.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	312
17.4. Εφαρμογές της ξηρής τεφροποίησης.....	313

Κεφάλαιο 18

Καύση

18.1. Καύση με οξυγόνο σε φιάλη.....	315
Αρχή της μεθόδου.....	315
Πειραματικές συνθήκες	316
Εφαρμογές της μεθόδου καύσης σε φιάλη	319
18.2. Καύση σε σωλήνα με ρεύμα οξυγόνου.....	321
Αρχή της μεθόδου.....	321

Πειραματικές συνθήκες.....	322
18.3. Καύση σε φλόγα καυστήρα	325
18.4. Πυρόλυση	328

Κεφάλαιο 19

Επίδραση μικροκυμάτων

19.1. Θεωρητικές αρχές.....	331
Μηχανισμοί απορρόφησης ενέργειας.....	333
19.2. Συσκευές και υλικά.....	336
Συσκευές μικροκυμάτων.....	336
Υλικά, αντιδραστήρια και δοχεία πέψης.....	340
19.3. Εφαρμογές της πέψης με μικροκύματα.....	344
19.4. Επίδραση ακτινοβολιών UV, β και γ.....	346

Κεφάλαιο 20

Απώλειες συστατικών κατά την ανάλυση

20.1. Απώλειες πτητικών συστατικών κατά τη θέρμανση.....	347
20.2. Απώλειες από εκτόξευση σωματιδίων	349
20.3. Άλλες απώλειες κατά τη θέρμανση	350
20.4. Απώλειες κατά τη διατήρηση	350

Κεφάλαιο 21

Υγιεινή και ασφάλεια του εργαστηρίου

21.1. Ασφάλεια εργαστηρίου και περιβάλλοντος.....	353
Κανόνες υγιεινής και ασφάλειας μέσα στο εργαστήριο.....	353
Διαχείριση αποβλήτων και προστασία του περιβάλλοντος.....	357
21.2. Επικινδυνότητα ουσιών και συσκευών.....	358
Επικινδυνότητα χημικών ουσιών	358
Αναλυτικές συσκευές με επικίνδυνες ιδιότητες.....	359

Βιβλιογραφία	361
---------------------------	------------

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 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 χρώμο 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 εγχειματολόγους) ή “με ποιες μορφές και σε ποια αναλογία (η 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 βασιζόνταν 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.

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 οξειδωση 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.

Τιτλομετρική ανάλυση

Αναπτύχθηκε από τις αρχές του 18ου αιώνα, κυρίως με τη μορφή μεθόδων ελέγχου της οξεοβασικής ή οξειδοαναγωγικής ισχύος διαλυμάτων που χρησιμοποιούνταν 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, προχοΐδα, 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 Mongeau 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 μαγγανιομετρία 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 καλομέλανα, 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.

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 υπερύθρου ακολούθησε χωρίς τεχνικά προβλήματα, ενώ στην περιοχή του υπερύθρου 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, ίσως, 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.

Επιστημονικά περιοδικά και μονογραφίες

Τα περιοδικά που αναφέρονται σε χημικά θέματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- α) στα περιοδικά τίτλων,
- β) στα περιοδικά περιλήψεων και
- γ) στα περιοδικά εργασιών.

Όταν μια εργασία δημοσιεύεται σε ένα περιοδικό, σχεδόν αμέσως αποκωδικοποιείται και δημοσιεύεται μόνο ο τίτλος του σε **περιοδικό τίτλων** (π.χ. Chemical Titles) από το οποίο μπορεί ο ενδιαφερόμενος 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.

Στα **περιοδικά 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 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 τη μορφή CD ή και με τη μορφή συνδρομών μέσω του διαδικτύου (*Internet*). Τα κυριότερα έγκυρα 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 τα οποία καλύπτουν τις προπτυχιακές απαιτήσεις και ορισμένες φορές τις μεταπτυχιακές απαιτήσεις κάποιου πεδίου.

Ο βιβλιογραφικός συντελεστής βαρύτητας ή επίδρασης ή “διδείσδυσης” (*«Impact Factor»*) είναι δείκτης της έκτασης χρήσης του κάθε περιοδικού στη βιβλιογραφία των ερευνητικών εργασιών. Ο δείκτης αυτός υπολογίζεται περίπου ανά διετία από το Science Citation Index, το μεγαλύτερο παγκοσμίως περιοδικό βιβλιογραφικών αναφορών και συγγραφέων, όπου τα ονόματα των συγγραφέων, οι λέξεις κλειδιά (*keywords*) των τίτλων, και οι βιβλιογραφικές αναφορές τους κατατάσσονται αλφαβητικά. Το περιοδικό αυτό, όπως και αρκετά από τα περιοδικά περιλήψεων που αναφέρονται στον πίνακα, διατίθενται και σε ηλεκτρονική μορφή (CD) για πιο αξιόπιστη και ταχύτερη σάρωση.

Πίνακας 1.3.1. Τα κυριότερα έγκυρα διεθνή περιοδικά που αναφέρονται στο πεδίο της Χημικής Ανάλυσης.

Όνομα περιοδικού	Συντ. βαρύτητας (1996)
Chemical Titles	τίτλοι εργασιών
Chemical Abstracts	περιλήψεις
Analytical Abstracts	περιλήψεις
Pollution Abstracts	περιλήψεις
Analytical Chemistry	4,65
Journal of Analytical Atomic Spectrometry	2,545
Journal of Chromatography	2,457
Journal of Chemometrics	2,047
Analytica Chimica Acta	1,874
Journal of Electroanalytical Chemistry	1,832
The Analyst	1,679
Environmental Pollution	1,56
Journal of Analytical Toxicology	1,44
Journal of Assoc. of Official Analytical Chemists	1,256
Talanta	1,228
Journal of Liquid Chromatography	1,058
Fresenius Zeichrift fur Analytische Chemie	1,038
Mikrochimica Acta	0,892
Analytical Letters	0,890
Analytical Sciences	0,876
Food Chemistry	0,773
Water, Air and Soil Pollution	0,629
Microchemical Journal	0,617

Πίνακας 1.3.2 Οι κυριότερες βάσεις δεδομένων αναλυτικής βιβλιογραφίας σε ηλεκτρονική μορφή

Όνομα	Κάλυψη Περιοδικών	Παρατηρήσεις	Πηγή
Analytical Abstracts on Silverplatte	1100 διεθνή περιοδικά σε 20 περίπου γλώσσες, καθώς και μονογραφίες και πρακτικά.	Περιέχει πλήρη βιβλιογραφικά στοιχεία καθώς και αγγλική περίληψη περίπου 5-10 σειρών για την κάθε εργασία αναλυτικού περιεχομένου.	Royal Society of Chemistry (U.K.)
Current Contents on Diskette Physical, Chemical Earth Sciences	Επιλεγμένα περιοδικά, βιβλία και συνέδρια όπου ένα μέρος αναφέρεται σε αναλυτικά περιοδικά.	Περιέχει πλήρη βιβλιογραφικά στοιχεία και αγγλική περίληψη των εργασιών, από όπου μπορούν να επιλεγούν οι αναλυτικής φύσεως, οι πληροφορίες καταγράφονται σε compact disc (CD) και αποστέλλονται μηνιαία στους συνδρομητές.	Institute for Scientific Information (U.S.A.)
Chemical Abstracts on line	Καλύπτει όλα τα διεθνή και εθνικά περιοδικά χημείας, και είναι η πλήρης	Περιέχει πλήρη βιβλιογραφικά στοιχεία (τίτλο, λέξεις κλειδιά, συγγραφέα, διεύθυνση, περιοδικό) και επιπλέον αγγλική περίληψη περίπου 5-10 σειρών. Οι πληροφορίες καταγράφονται σε CD.	American Chemical Society
Science citation index	Σχεδόν ολική κάλυψη της παγκόσμιας βιβλιογραφίας (περιοδικά, μονογραφίες, συνέδρια, εγκυκλοπαίδειες, διατριβές, άρθρα)	Περιέχει πλήρη βιβλιογραφικά στοιχεία για τίτλο, λέξεις-κλειδιά, συγγραφείς, διευθύνσεις, περιοδικά, χρησιμοποιούμενες αναφορές όχι όμως περιλήψεις εργασιών. Η αναζήτηση είναι εύκολη και σε ελάχιστο χρόνο. Οι πληροφορίες αποστέλλονται σε CD στους χρήστες μηνιαίως ή τριμηνιαίως. Καλύπτει τη βιβλιογραφία από το 1986.	

Ηλεκτρονικά μέσα

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 δύο 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).

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 (πίνακας 1.3.2).

Τέλος, στα πλαίσια 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 στη Χημική Ανάλυση, 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 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 κατηγο-

ρίες. 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.

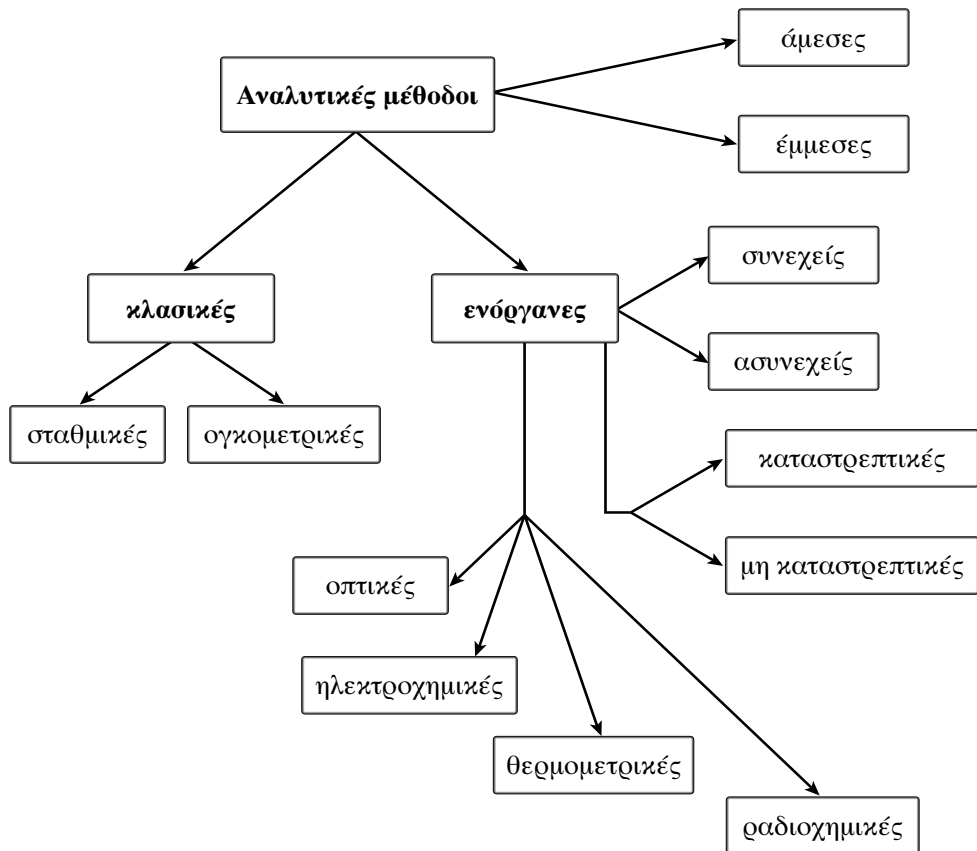
Οι **ενόργανες μέθοδοι** διακρίνονται σε διάφορες ομάδες μεθόδων ανάλογα σε ποιες ιδιότητες των προσδιοριζόμενων συστατικών βασίζονται, όπως περιγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 1.4.1. Έτσι, διακρίνονται σε οπτικές ή φασματοσκοπικές τεχνικές οι οποίες συμπεριλαμβάνουν όλες τις μεθόδους που βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οπότε ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας διακρίνονται σε φασματοφωτομετρία ορατού, υπεριώδους και υπερύθρου. 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 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, κούλομετρικές, 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

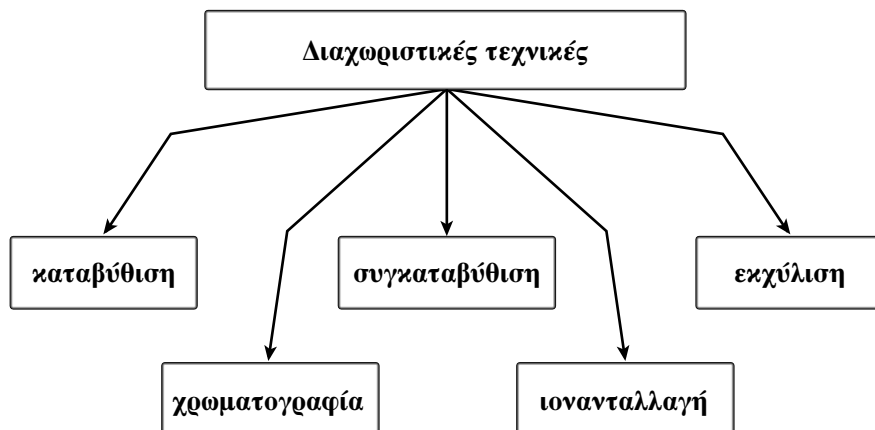
Πίνακας 1.4.1. Κατηγορίες των μεθόδων χημικής ανάλυσης.

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.

σημασία στα περιβαλλοντικά δείγματα, ενώ στα αρχαιολογικά 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.



Σχήμα 1.4.1. Ταξινόμηση των μεθόδων χημικής ανάλυσης.

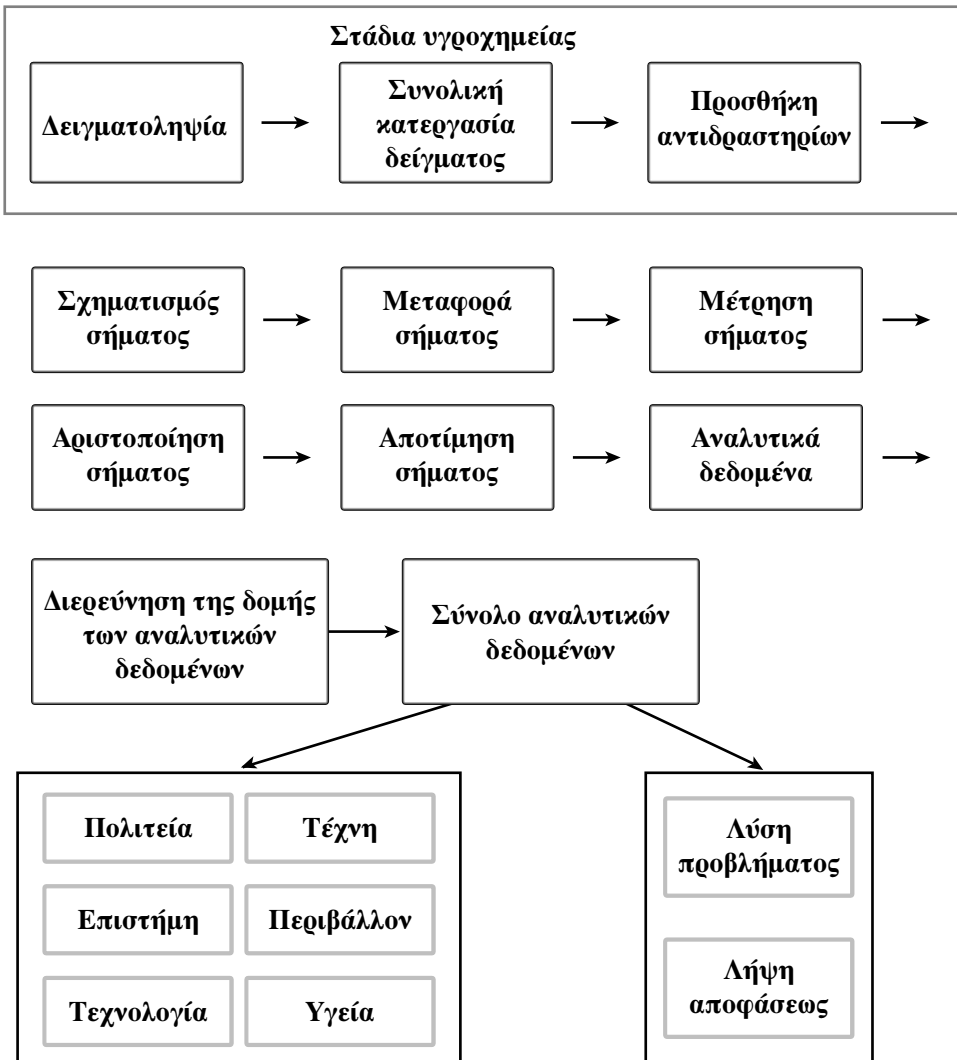


Σχήμα 1.4.2. Ταξινόμηση των διαχωριστικών τεχνικών.

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 “παρεμποδίσσεις” 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 συνοδεύονται 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 χαρτού (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 παρεμποδίσεων και αυξάνει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

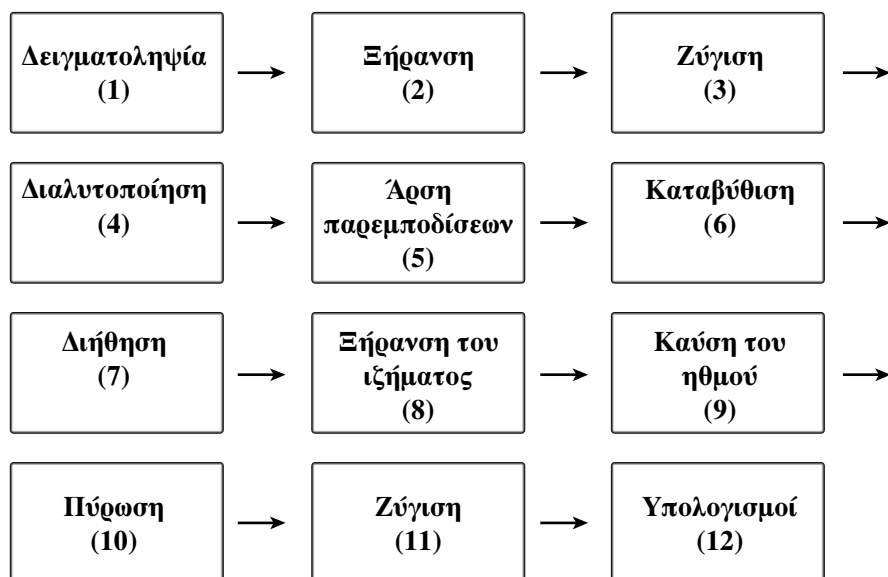
1.5. Στάδια της ποσοτικής χημικής ανάλυσης

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.

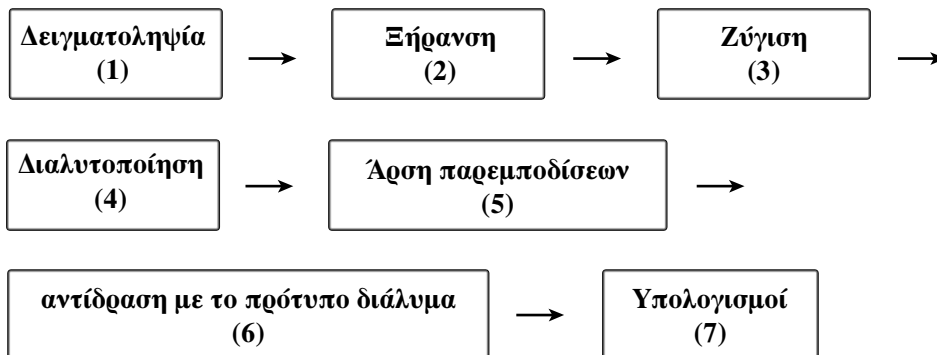


Σχήμα 1.5.1. Γενικό διάγραμμα ροής αναλυτικών μεθόδων.

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 1.5.2. Διάγραμμα ροής σταθμικής χημικής ανάλυσης.



Σχήμα 1.5.3. Διάγραμμα ροής ογκομετρικών 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 13, ενώ λεπτομέρειες των άλλων σταδίων αναπτύσσονται στο κεφάλαιο 14.

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.

Ζύγιση: Το βάρος του δείγματος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί συνήθως βρίσκεται διαφορετικά. Ζυγίζεται το δοχείο μέσα στο οποίο φυλάσσεται το δείγμα, με ακρίβεια 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 υγροσκοπικά 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. 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 παρεμπόδισεων: 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 (δες σχετικό κεφάλαιο).

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.