

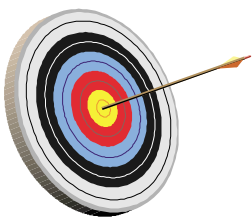
Κεφάλαιο 1



Εισαγωγή

κεφάλαιο 1

Εισαγωγή



Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού
θα πρέπει να έχετε μάθει:

- ✓ Να ορίζετε τι είναι ποσοτική ανάλυση
- ✓ Να αναφέρετε τα είδη της ποσοτικής ανάλυσης
- ✓ Να συμπεραίνετε την αναγκαιότητα εφαρμογής της ποσοτικής ανάλυσης ως κλάδου πολλών επιστημών
- ✓ Να απαριθμείτε τις σημαντικότερες μεθόδους ανάλυσης
- ✓ Να ανακαλύπτετε και να κατονομάζετε τομείς της καθημερινής ζωής όπου θα ήταν δυνατό να εφαρμοστούν οι μέθοδοι της ποσοτικής ανάλυσης



Ostwald, Wilhelm, 1853-1932

Το 1894 ο Wilhelm Ostwald έγραψε:

Η αναλυτική χημεία, ή η τέχνη του να αναγνωρίζεις διαφορετικές ουσίες και να υπολογίζεις τα συστατικά τους, παίρνει πρωτεύουσα θέση μεταξύ των εφαρμογών της επιστήμης. Ο λόγος είναι ότι οι ερωτήσεις στις οποίες μας βοηθά να απαντήσουμε προκύπτουν οπουδήποτε οι χημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για επιστημονικούς ή τεχνολογικούς σκοπούς. Η εξαιρετική της σπουδαιότητα συντελεί στο να καλλιεργείται συστηματικά από την πρώτη περίοδο της ιστορίας της χημείας και τα επιτεύγματά της περιλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος ποσοτικής δουλειάς που διαχέεται σε όλους τους τομείς της επιστήμης.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Αναλυτική Χημεία ασχολείται με το χημικό χαρακτήρισμό της ύλης, δηλαδή με το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό των σχετικών ποσών των συστατικών ενός δείγματος.

Ο,τιδήποτε καταναλώνουμε ή χρησιμοποιούμε είναι χημική ουσία και η γνώση της χημικής σύστασης πολλών ουσιών είναι σημαντική στην καθημερινή μας ζωή.

Η αναλυτική χημεία παίζει σημαντικό ρόλο σε όλα σχεδόν τα πεδία της χημείας π.χ. γεωργική, κλινική, περιβαλλοντική, μεταλλουργική και φαρμακευτική χημεία. Επίσης έχει διαδραματίσει και συνεχίζει να παίζει ζωτικό ρόλο στην ανάπτυξη των θετικών επιστημών γενικότερα.

Από το τέλος του 18ου αιώνα η αναλυτική χημεία μετατράπηκε από τέχνη σε επιστήμη, με εφαρμογές στη βιομηχανία, ιατρική και σε όλες τις επιστήμες.

Έτσι το περιεχόμενο άζωτο σε ένα λίπασμα καθορίζει την τιμή του. Τα τρόφιμα αναλύονται για το ποσόν των συντηρητικών ή των βιταμινών που περιέχουν. Ο αέρας της πόλης πρέπει να αναλύεται για να υπολογιστεί το περιεχόμενο μονοξειδίου του άνθρακα. Η γλυκόζη στο αίμα των διαβητικών πρέπει να ελέγχεται τακτικά. Η παρουσία ιχνοστοιχείων που προήλθαν από την εκपुरοκρότηση του όπλου στο χέρι του δολοφόνου θα αποδείξει ότι αυτός πυροβόλησε με το συγκεκριμένο όπλο. Η ποιότητα των κατασκευαζόμενων προϊόντων συχνά εξαρτάται από τις σωστές χημικές αναλογίες και η μέτρηση των συστατικών τους είναι απαραίτητο τμήμα του ποιοτικού ελέγχου. Η καθαρότητα των φαρμάκων θα καθορίσει την δραστηότητά τους. Μετρούμε το ποσόν των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του αζώτου και του μονοξειδίου του άνθρακα στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων για να υπολογίσουμε την καλή ή όχι λειτουργία τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του αζώτου στα τρόφιμα καθορίζει το περιεχόμενό τους σε πρωτεΐνες και έτσι την θρεπτική τους αξία.

Ποσοτικές αναλυτικές μετρήσεις επίσης κατέχουν ζωτικό ρόλο σε πολλούς τομείς της χημείας, βιοχημείας, βιολογίας, γεωλογίας και άλλων επιστημών. Μελετάται π.χ. ο μηχανισμός της χημικής αντίδρασης μέσω της μελέτης της ταχύτητας της αντίδρασης. Η ταχύτητα κατανάλωσης των αντιδρώντων και σχηματισμού προϊόντων σε μια χημική αντίδραση μπορεί να υπολογιστεί από ποσοτικές μετρήσεις που παίρνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα.

1.1 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Η Αναλυτική Χημεία υποδιαιρείται στην ποιοτική ανάλυση και στην ποσοτική ανάλυση.

Η **ποιοτική ανάλυση** ταυτοποιεί την παρουσία ορισμένων ουσιών (στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων) που περιέχονται σε ένα δείγμα.

Η **ποσοτική ανάλυση** προσδιορίζει την ποσότητα ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος.

Το δείγμα μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο.

Η ποιοτική ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με εκλεκτικές χημικές αντιδράσεις ή με την χρήση οργάνων. Στην ποσοτική ανάλυση, η ποιοτική σύσταση του δείγματος είναι συχνά γνωστή (είναι π.χ. γνωστό ότι στο αίμα περιέχεται γλυκόζη). Σε αντίθετη περίπτωση ο αναλυτής θα πρέπει πολλές φορές να διεξαγάγει έλεγχο για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος πριν προχωρήσει στο βήμα της ποσοτικής ανάλυσης του δείγματος.

Τα μοντέρνα χημικά συστήματα μετρήσεων συχνά παρέχουν αρκετή εκλεκτικότητα ώστε η ποσοτική μέτρηση να λειτουργεί και ως ποιοτική μέτρηση.

Σε κάθε περίπτωση οι απλές μέθοδοι ποιοτικής ανάλυσης είναι συνήθως πιο γρήγορες από την ποσοτική διαδικασία προσδιορισμού.

Η ποιοτική ανάλυση και η ποσοτική ανάλυση αλληλοσυμπληρώνονται. Θεωρούμε για παράδειγμα τη διαδικασία ελέγχου και προσδιορισμού απαγορευμένων ουσιών στους Ολυμπιακούς Αγώνες. Η λίστα των απαγορευμέ-

Ο,τιδήποτε υπάρχει γύρω μας αποτελείται από χημικές ενώσεις. Ο αναλυτικός χημικός υπολογίζει τι είναι αυτά και σε ποια αναλογία.

✓ Η **ποιοτική** ανάλυση μας πληροφορεί για τις χημικές ουσίες είναι παρούσες στο δείγμα. Η **ποσοτική** ανάλυση μας πληροφορεί για την ποσότητά τους.

✓ Τα συστατικά του δείγματος που πρέπει να προσδιοριστούν αποτελούν τα προς ανάλυση συστατικά του δείγματος (*analytes*)

Θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των όρων «ειδική αντίδραση» και «εκλεκτική αντίδραση».

Μια ειδική αντίδραση ή δοκιμασία είναι αυτή που επέρχεται **ΜΟΝΟ** με την ουσία που μας ενδιαφέρει, ενώ μια εκλεκτική αντίδραση ή δοκιμασία είναι αυτή που μπορεί να επέλθει και από άλλες ουσίες αλλά εμφανίζει ένα βαθμό προτίμησης για την ουσία που μας ενδιαφέρει.

νων ουσιών περιλαμβάνει περίπου 500 διαφορετικά ενεργά συστατικά: στεροειδή, διουρητικά, ναρκωτικά, αναλγητικά, τοπικά αναισθητικά κ.λ.π.. Μερικά από αυτά μπορούν να ανιχνευθούν μόνο από τα προϊόντα μεταβολισμού τους. Πολλοί αθλητές πρέπει να ελεγχθούν γρήγορα και δεν είναι πρακτικό να εκτελεστεί μια λεπτομερής ποσοτική ανάλυση για τον καθένα.

Στο ανωτέρω παράδειγμα η ανάλυση πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις: η φάση ταχείας ένδειξης, η φάση ταυτοποίησης και πιθανόν ο ποσοτικός προσδιορισμός.

Στη φάση ταχείας ένδειξης δείγματα ούρων ελέγχονται γρήγορα για την παρουσία τάξεων ενώσεων που πιθανόν θα «διέφεραν» από τα «κανονικά» δείγματα. Ποικίλες τεχνικές μεταξύ των οποίων η αέρια και η υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Περίπου 5% των δειγμάτων μπορεί να δείχνουν την παρουσία άγνωστων ενώσεων, οι οποίες μπορεί να είναι ή να μην είναι απαγορευμένες αλλά πρέπει να ταυτοποιηθούν.

Τα δείγματα που εμφανίζονται ύποπτα στην πρώτη φάση υπόκεινται σε νέο κύκλο προετοιμασίας (πιθανόν υδρόλυση, εκχύλιση, μετατροπή σε παράγωγες ενώσεις) που εξαρτάται από τις ενώσεις που έχουν ήδη ανιχνευθεί. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια ταυτοποιούνται χρησιμοποιώντας το συνδυασμό υψηλής εκλεκτικότητας αέρια χρωματογραφία/ φασματοσκοπία μάζας (GC/MS).

Μετά τη φάση ταυτοποίησης κάποιες ενώσεις πρέπει να προσδιοριστούν επακριβώς και ποσοτικά αφού μπορεί να περιέχονται φυσιολογικά στο δείγμα σε χαμηλά επίπεδα π.χ. από την τροφή, από φαρμακευτικά σκευάσματα ή ενδογενή στεροειδή και πρέπει να επιβεβαιωθούν τα υψηλά επίπεδά τους. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας ποσοτικές τεχνικές όπως φασματοφωτομετρία ή αέρια χρωματογραφία.

1.2 Ταξινόμηση των ποσοτικών μεθόδων ανάλυσης.

Τα αποτελέσματα μιας τυπικής ποσοτικής ανάλυσης

Στην τεχνική αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μάζας (GC/MS) σύνθετες ενώσεις διαχωρίζονται με την αέρια χρωματογραφία και μετά ανιχνεύονται με την φασματοσκοπία μάζας, η οποία μας παρέχει δεδομένα για την μοριακή δομή των ενώσεων. Τα δεδομένα της φασματοσκοπίας μάζας σε συνδυασμό με αυτά της αέριας χρωματογραφίας μας δίνουν με μεγάλο βαθμό αξιοπιστίας την παρουσία κάποιας δεδομένης ένωσης. Η GC/MS είναι ακριβή μέθοδος αλλά χρονοβόρα και χρησιμοποιείται μόνον όταν είναι απόλυτα αναγκαίο.

βασίζονται σε δύο μετρήσεις:

Η μια είναι η μάζα ή ο όγκος του δείγματος που πρόκειται να αναλύσουμε.

Η δεύτερη είναι η μέτρηση κάποιας φυσικοχημικής ιδιότητας που είναι ανάλογη με το ποσόν του προς ανάλυση συστατικού στο δείγμα και συνήθως ολοκληρώνει την ανάλυση.

Ο χημικοί ταξινομούν τις χημικές μεθόδους σύμφωνα με τη φύση αυτής της τελικής μέτρησης.

Συνήθως οι ποσοτικές μέθοδοι ανάλυσης ταξινομούνται στις «**κλασικές μεθόδους ανάλυσης**» και στις «**μεθόδους ενόργανης ανάλυσης**».

Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται αυτές οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τις κλασικές μεθόδους ανάλυσης της χημείας όπως είναι οι σταθμικοί προσδιορισμοί και η ογκομετρία. Ενώ στη δεύτερη κατηγορία οι μέθοδοι εκείνες όπου για την τελική μέτρηση χρησιμοποιούνται κάποια όργανα, με τα οποία μετρείται μια χαρακτηριστική ιδιότητα του προς ανάλυση συστατικού της οποίας η τιμή εξαρτάται από την ποσότητα ή τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού στο δείγμα.

Η ανωτέρω ταξινόμηση έχει επικρατήσει ιστορικά και είναι, θα λέγαμε, αρκετά τεχνητή, αφού δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στις μεθόδους των δυο κατηγοριών. Και οι δυο βασίζονται στη σχέση μιας φυσικοχημικής μέτρησης με τη συγκέντρωση (ή ποσότητα) του προς ανάλυση συστατικού. Πραγματικά πολύ λίγες ενόργανες αναλυτικές μέθοδοι πραγματοποιούνται απευθείας με τη χρήση κάποιου οργάνου και οι περισσότερες απαιτούν χημική επεξεργασία του δείγματος πριν από τη μέτρηση με το όργανο.

Μια πιο ικανοποιητική γενική ταξινόμηση επιτυγχάνεται με βάση την παράμετρο η οποία μετρείται. Έτσι μπορούμε να καταλήξουμε στον εξής ενδεικτικό πίνακα:

Αναλύουμε ένα δείγμα και υπολογίζουμε το ποσόν του προς ανάλυση συστατικού ή συστατικών.

Πίνακας 1.1

Μια γενική ταξινόμηση των σημαντικότερων αναλυτικών τεχνικών

ΤΕΧΝΙΚΗ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ
Σταθμική ανάλυση	Βάρος της καθαρής ουσίας που αναλύεται ή μιας στοιχειομετρικής ένωσης που την περιέχει
Ογκομετρία	Όγκος ενός προτύπου διαλύματος αντιδραστηρίου που αντιδρά με το προς ανάλυση συστατικό
Φασματομετρία	Ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται από το προς ανάλυση συστατικό
Ηλεκτροχημική ανάλυση	Ηλεκτρικές ιδιότητες των διαλυμάτων του προς ανάλυση συστατικού
Ραδιοχημική ανάλυση	Ένταση των πυρηνικών ακτινοβολιών που εκπέμπονται από το προς ανάλυση συστατικό
Φασματομετρία μάζας	Μάζα των μοριακών θραυσμάτων που παράγονται από το προς ανάλυση συστατικό
Χρωματογραφία	Φυσικοχημικές ιδιότητες του κάθε αναλυόμενου συστατικού μετά από διαχωρισμό
Θερμική ανάλυση	Φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται

Από τις ανωτέρω τεχνικές οι κλασικές μέθοδοι ανάλυσης (η σταθμική και η ογκομετρική) μας παρέχουν αξιοπιστία και ακριβή αποτελέσματα αλλά απαιτούν σχετικά

μεγάλη ποσότητα δείγματος. Η ογκομετρική ανάλυση είναι επιπλέον και πιο γρήγορη από τη σταθμική ανάλυση.

Η τεχνική της ενόργανης ανάλυσης είναι γενικά πιο ευαίσθητη και εκλεκτική από τις κλασικές τεχνικές ανάλυσης, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις λιγότερο ακριβής.

Οι μέθοδοι ανάλυσης μπορούν να ταξινομηθούν επίσης σε απόλυτες και σχετικές.

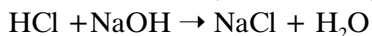
Οι **απόλυτες μέθοδοι ανάλυσης** βασίζονται σε επακριβώς γνωστές βασικές σταθερές για τον υπολογισμό του προς ανάλυση συστατικού όπως η Σχετική Ατομική Μάζα. Στη σταθμική ανάλυση προετοιμάζεται και ζυγίζεται ένα αδιάλυτο παράγωγο του αναλυόμενου συστατικού γνωστής χημικής σύστασης, όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός χλωριούχου αργύρου, AgCl, για τον υπολογισμό του χλωρίου. Το ίζημα περιέχει γνωστή αναλογία του αναλυόμενου συστατικού, οπότε πολλαπλασιάζοντας το βάρος του ιζήματος επί την αναλογία αυτή υπολογίζεται το ποσόν του προς ανάλυση συστατικού. Στην περίπτωση του περιεχομένου Cl στον AgCl ο λόγος αυτός είναι:

$$\frac{\text{Σχετική Ατομική Μάζα Χλωρίου}}{\text{Σχετική Μοριακή Μάζα Χλωριούχου Αργύρου}} = \\ = \frac{35,453}{143,32} = 0,24737$$

Με αυτόν τον τρόπο εύκολα μπορείς να υπολογίσεις την ποσότητα του Cl που περιέχεται από την ποσότητα του ιζήματος, πολλαπλασιάζοντας το βάρος του ιζήματος επί το συντελεστή 0,24737.

Οι **σχετικές μέθοδοι ανάλυσης** απαιτούν σύγκριση με κάποιο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης. Οι περισσότερες ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης είναι σχετικές.

Στην ογκομετρική ανάλυση το αναλυόμενο συστατικό αντιδρά με ένα διάλυμα αντιδραστηρίου με γνωστή στοιχειομετρική αναλογία. Το υδροχλωρικό οξύ για παράδειγμα αντιδρά με το καυστικό νάτριο σε αναλογία 1:1



Ο όγκος του διαλύματος του καυστικού νατρίου που απαιτείται για να αντιδράσει όλο το υδροχλωρικό οξύ του

δείγματος μετρείται επακριβώς. Εάν γνωρίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος του καυστικού νατρίου σε mol/L τότε ο αριθμός των mol του NaOH μπορεί να υπολογιστεί (όγκος X molarity) και επομένως ξέρουμε και τον αριθμό των mol του HCl στο δείγμα. Έτσι στη σχετική αυτή μέθοδο είναι αναγκαία η προετοιμασία ενός διαλύματος αντίδρασης (καυστικό νάτριο) επακριβώς γνωστής συγκέντρωσης.



ΣΧΗΜΑ 1.1:

Ογκομετρικός προσδιορισμός HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH

1.3 Τα στάδια μιας τυπικής ποσοτικής ανάλυσης

Μια τυπική ποσοτική ανάλυση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Επιλογή της κατάλληλης μεθόδου
2. Απόκτηση ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος
3. Προετοιμασία ενός εργαστηριακού δείγματος
4. Καθορισμός προτύπων δειγμάτων
5. Διάλυση του δείγματος
6. Περιορισμός των στοιχείων που παρεμποδίζουν την αντίδραση
7. Μέτρηση της ιδιότητας του προς ανάλυση συστατικού
8. Υπολογισμός αποτελεσμάτων
9. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Τα ανωτέρω στάδια δεν είναι υποχρεωτικό να περιλαμβάνονται όλα σε κάθε ποσοτική ανάλυση (π.χ. στάδια 4 και 5).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Αναλυτική Χημεία ασχολείται με το χημικό χαρακτηρισμό της ύλης, δηλαδή με το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό των σχετικών ποσών των συστατικών ενός δείγματος.

Η Αναλυτική Χημεία περιλαμβάνει δύο κλάδους: την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση.

Η **ποιοτική** ανάλυση μας πληροφορεί ποιες χημικές ουσίες είναι παρούσες. Η **ποσοτική** ανάλυση μας πληροφορεί για την ποσότητά τους.

Τα συστατικά του δείγματος που πρέπει να προσδιοριστούν αποτελούν τα προς ανάλυση συστατικά του δείγματος (analytes).

Μια τυπική ποσοτική ανάλυση βασίζεται σε δύο μετρήσεις: 1) τη μάζα ή τον όγκο του δείγματος που θα αναλύσουμε και 2) την μέτρηση κάποιας φυσικοχημικής ιδιότητας που σχετίζεται με το ποσόν ή τη συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού στο δείγμα.

Οι μέθοδοι ανάλυσης ταξινομούνται σε κλασικές (σταθμικές μέθοδοι, ογκομετρία) και σε ενόργανες, οι οποίες πραγματοποιούνται με τη χρήση κάποιων οργάνων.

ΓΛΩΣΣΑΡΙ

Αναλυτική Χημεία είναι ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με το χημικό χαρακτηρισμό της ύλης

Ποιοτική ανάλυση είναι ο κλάδος της αναλυτικής χημείας που ασχολείται με την ταυτοποίηση των στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα (μπορεί να μας ενδιαφέρει μόνον αν μία ουσία είναι παρούσα σε ένα δείγμα).

Ποσοτική ανάλυση είναι ο κλάδος της αναλυτικής χημείας που ασχολείται με τον υπολογισμό της ποσότητας ενός ή περισσότερων συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα.

Προς ανάλυση συστατικά του δείγματος είναι τα συστατικά του δείγματος που πρέπει να προσδιοριστούν.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Τι είναι η αναλυτική χημεία;
2. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης;
3. Τι είναι η ποσοτική ανάλυση;
4. Αναφέρετε σε ποιες κατηγορίες ταξινομούνται οι μέθοδοι της ποσοτικής ανάλυσης.
5. Αναφέρετε τις διαφορές μεταξύ των εννοιών α) Αναλύω – Προσδιορίζω και β) Δείγμα – Προς ανάλυση συστατικό.
6. Τι είναι η ενόργανη ανάλυση;