

Προσδιορισμός ασβεστίου, Ca, σε δείγμα κιμωλίας

Εργαστηριακή Άσκηση 1η

Σκοπός

Να εισθε σε θέση:

- να συμπεράνετε τη σημασία της προετοιμασίας ενός δείγματος.
- να επιλέγετε την κατάλληλη μέθοδο διαλυτοποίησης.
- να επιλέγετε την κατάλληλη μέθοδο προσδιορισμού του στοιχείου.
- να εφαρμόζετε την κατάλληλη μέθοδο προσδιορισμού του στοιχείου.
- να παρουσιάζετε τα αποτελέσματα αφού στοιχειωδώς τα επεξεργαστείτε.

Βασικές γνώσεις

Θεωρητικές βάσεις. Το πρόβλημα και η πορεία της λύσης του

Στην προσπάθεια εφαρμογής των όσων γνωρίζετε μέχρι τώρα σχετικά με την ποσοτική ανάλυση σε άγνωστο δείγμα, ας επιλύσουμε το αναλυτικό πρόβλημα προσδιορισμού του ασβεστίου σε δείγμα κιμωλίας. Θα ακολουθήσουμε τα βήματα της ανάλυσης εξηγώντας τη λογική και τις λεπτομέρειες του καθενός.

Εδώ προκύπτει ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπίσουμε μόνοι μας. Δεν έχουμε κάποιες συγκεκριμένες οδηγίες και πρέπει να βρούμε τα βήματα της ανάλυσης και τη χημική λογική που τα επιβάλλει.

Το πρόβλημα είναι να προσδιοριστεί ασβέστιο σε ένα δείγμα κιμωλίας. Δεχόμαστε κατ' αρχήν ότι το δείγμα, μια κιμωλία, που παίρνουμε από ένα κουτί είναι αντιπροσωπευτική τόσο του περιεχομένου του, όσο και της «παρτίδας» της οποίας αυτό το κουτί είναι μέρος. Το θέμα μας είναι τώρα το τι μέθοδο θα ακολουθήσουμε για τον προσδιορισμό και ποιες είναι οι ιδιότητες που έχει το δείγμα, ώστε να καθορίσουμε τα βήματα που θα ακολουθήσουμε.

Η επιλογή της μεθόδου

Το Ca μπορεί, πλην των άλλων, να προσδιοριστεί σταθμικά (καταβυθίζεται ως οξαλικό ασβέστιο και ζυγίζεται ως οξείδιο του ασβεστίου). Επίσης προσδιορίζεται ογκομετρικά με συμπλοκομετρία μέσω προτύπου διαλύματος EDTA. Τέλος με ενόργανη ανάλυση μπορεί να προσδιοριστεί με ατομική απορρόφηση.

Επιλέγουμε έστω την συμπλοκομετρία μια και η σταθμική μέθοδος είναι

Ετοιμασία Δείγματος Γενική Ανάλυση

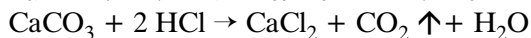
χρονοβόρος και επιπλέον στο εργαστήριο δεν διαθέτουμε ατομική απορρόφηση. Επιπλέον η περιεκτικότητα του δείγματος σε Ca είναι μεγάλη (γνώση που την έχουμε από τη βασική Χημεία ή από τη Βιβλιογραφία) και δεν υπάρχει ανάγκη να καταφύγει κανείς σε ενόργανη μέθοδο που απευθύνεται σε προσδιορισμούς ιχνών και μικροποσοτήτων.

Η προετοιμασία του δείγματος

Επιλέγοντας τη συμπλοκομετρία αμέσως οδηγούμαστε σε διαλυτοποίηση του δείγματος μια και στην ογκομετρία γενικά το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος.

Πάλι από τη Χημεία γνωρίζουμε ότι η κιμωλία, και γενικά το CaCO_3 , είναι αδιάλυτη στο νερό (καλύτερα πολύ λίγο διαλυτή) και συνεπώς αποκλείεται η διάλυση. Γι' αυτό και οδηγούμεθα στην πέψη του δείγματος.

Αυτή θα γίνει με αραιό οξύ σε ήπιες γενικά συνθήκες μια και, πάλι από τη Χημεία, γνωρίζουμε π.χ. την αντίδραση:



Μάλιστα η αντίδραση αυτή γίνεται πολύ πιο γρήγορα αν το CaCO_3 είναι σε σκόνη και όχι σε ολόκληρο κομμάτι. Δεν υπάρχει λόγος να χρησιμοποιηθεί κάποιο οξειδωτικό οξύ μια και το Ca^{2+} έχει σταθερό αριθμό οξείδωσης.

Τι προέκυψε τελικά από τις σκέψεις αυτές; Μα μια σειρά βημάτων που θα ακολουθηθούν για την ανάλυση. Αλλάζοντας τώρα τη σειρά παρουσίας των πειραμάτων θα προτάξουμε τα βήματα με μορφή εκτέλεσης και μετά τα απαιτούμενα όργανα και αντιδραστήρια.

Πορεία ανάλυσης

Βήματα και εκτέλεση.

1. Η κιμωλία πρέπει να λειοτριβηθεί και να γίνει σκόνη (δες προετοιμασία δείγματος). Η σκόνη στη συνέχεια θα ξηρανθεί σε όχι υψηλή θερμοκρασία π.χ. 120°C και θα ψυχθεί σε ξηραντήρα.

2. Από το ξηρό δείγμα θα ληφθεί μια ποσότητα. Δε χρειάζεται να είναι μεγάλη μια και η περιεκτικότητα σε Ca στο δείγμα είναι μεγάλη και η συμπλοκομετρία αρκετά ευαίσθητη. Μια ποσότητα περί το 0,5 g είναι αρκετή.

3. Το δείγμα θα διαλυτοποιηθεί με αραιό HCl π.χ. 1 M. Είναι δυνατόν να είναι και πυκνότερο, οπότε και η διάλυση θα γινόταν γρηγορότερα. Μην ξεχνάτε όμως ότι στην ογκομέτρηση του διαλύματος με το EDTA το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι γύρω στο 10. Συνδυάζοντας τους παράγοντες αυτούς που αντικρούονται, ας επιλέξουμε ένα διάλυμα HCl 2 M (1: 6 αραι-

ωση του πυκνού με νερό). Πόσα mL από αυτό; Μα τόσα όσα προκύπτουν από την στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης -συν μια περίσσεια της τάξης του 10 % για βεβαιότητα στην διάλυση-. Από τα πιθανά mol του CaCO_3 θα υπολογιστούν τα mol του HCl και από εκεί ο όγκος του διαλύματος HCl 2M. Αυτό για 0,5 g δείγματος και μια περίπου περιεκτικότητα της κιμωλίας σε CaCO_3 80%, οδηγεί σε ~ 20 mL.

Έτσι 0,5 g του ξηρού κονιοποιημένου δείγματος μεταφέρονται σε κωνική των 100 mL (κωνική και όχι ποτήρι ζέσεως για ελαχιστοποίηση των τυχόν απωλειών). Σε αυτή προστίθενται τώρα 20 mL από διάλυμα HCl 2M, ένας αναδευτήρας με μορφή ράβδου Teflon και η κωνική τοποθετείται σε θερμοαντική πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα. Η διάλυση συνεχίζεται μέχρις ότου το διάλυμα πάψει να εκλύει αέριο με μορφή φυσαλίδων, δείγμα ότι η αντίδραση τελείωσε.

4. Το διαυγές διάλυμα που προέκυψε πρέπει τώρα να αραιωθεί μια και περιέχει αρκετό Ασβέστιο (Ca^{2+}) και δεν υπάρχει λόγος να καταναλώνουμε πολύ από το αντιδραστήριο του προσδιορισμού (εδώ το EDTA). Με βάση τις παραδοχές που έχουν γίνει μια αραιώση σε τελικό όγκο 500 mL μοιάζει λογική. Έτσι λοιπόν το διάλυμα από την κωνική μεταφέρεται ποσοτικά και αραιώνεται σε ογκομετρική σε τελικό όγκο 500 mL.

Το διάλυμα πια είναι έτοιμο να μετρηθεί.

Η ογκομετρική μέθοδος περιγράφεται στο συμπλοκομετρικό προσδιορισμό Ca^{2+} με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M και δείκτη Eriol -T

5. Αν κανείς θέλει να εξαγάγει αξιόπιστο αποτέλεσμα, πρέπει δουλεύοντας παράλληλα να ετοιμάσει τρία δείγματα ζυγίζοντας τρία δείγματα της τάξεως των 0,5 g. Αν λείπουν, που συνήθως λείπουν τα όργανα, αφού τελειώσουμε την ανάλυση, την επαναλαμβάνουμε.

Μπορεί επίσης να επεξεργαστεί στατιστικά το αποτέλεσμα κάνοντας αρκετές ($n = 4$) ογκομετρήσεις από το διάλυμα των 500 mL.

Απαραίτητα αντιδραστήρια και όργανα

1. γουδί
2. κάψα πορσελάνης
3. πυριατήριο
4. ξηραντήρας
5. σπαθίδα
6. κωνική των 100 mL
7. ογκομετρικός κύλινδρος των 100 mL
8. μαγνητικός αναδευτήρας

9. θερμαντική πλάκα με μαγνήτη ανάδευσης
10. ογκομετρική των 500 mL
11. σιφώνιο των 25 mL
12. προχοΐδα των 25 ή 50 mL
13. πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M
14. δείκτης Erio T

Υπολογισμοί

Αν καταναλώθηκαν σε μέσο όρο V_1 mL από το διάλυμα του EDTA 0,01 M σημαίνει ότι αντέδρασαν με το Ca^{2+} $V_1 \cdot 10^{-5}$ mol.

Επειδή: 1000 mL EDTA 0,01 M περιέχουν 0,01 mol

V_1 mL

$x; = V_1 \cdot 10^{-5}$ mol EDTA

Μια και η αναλογία στην αντίδραση είναι 1:1 τόσα είναι και τα mol του Ca^{2+} .

Αυτά είναι στα 25 mL άρα στα 500 mL είναι $2V_1 \cdot 10^{-4}$ mol ή σε g

$2V_1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 8V_1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

Ακολουθεί η αναγωγή στα 100 g δείγματος.

Τελικά τυποποιώντας τους υπολογισμούς είναι:

$$\% \text{ σε Ca} = 0,8 \cdot V_1 / m_d.$$

Παρατηρήσεις

Αντί μιας απλής οδηγίας για την ανάλυση έγινε προσπάθεια να τοποθετηθεί το πρόβλημα και να δικαιολογηθούν όλα τα βήματα που ακολουθούνται στην ανάλυση.

Σε κάθε αναλυτικό προσδιορισμό - ακόμα και στον πιο απλό - μεσολαβούν πολλά βήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι τιμές που προκύπτουν από την ανάλυση ενός δείγματος από διάφορα εργαστήρια και διάφορους αναλυτές να έχουν μεγάλες αποκλίσεις. Αποκλίσεις που είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που εμφανίζονται από την ανάλυση του δείγματος, πολλές φορές από ένα μόνο εργαστήριο. Το παρακάτω απόσπασμα περιγράφει τους λόγους που κάνουν τα αποτελέσματα διαφόρων εργαστηρίων, τα οποία συνέκριναν την περιεκτικότητα σε αλκοόλη στο αίμα, να μην είναι πάντα σε συμφωνία.

Όταν γίνεται μια ανάλυση η μέτρηση εκτελείται αρκετές φορές σε μέρη του ίδιου δείγματος, είτε παράλληλα είτε ανεξάρτητα. Κατόπιν υπολογίζεται ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Αν κάποιο από τα αποτελέσματα έχει τιμή που σημαντικά αποκλίνει από το μέσο όρο, αυτό συνήθως απορρίπτεται - *αποκλίνον (outlier)*-. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων ελέγχει την αξία αυτών των αποκλίσεων.

Μία μη αναστρέψιμη διαφορά υπάρχει μεταξύ μετρήσεων, έστω και αν είναι πανομοιότυπες, που παρατηρείται μεταξύ διαφόρων εργαστηρίων. Το σημείο αυτό αποδείχτηκε από ένα κυβερνητικό πρόγραμμα στην Νέα Ζηλανδία το οποίο χρησιμοποίησε σαν «πειραματόζωα» μια σειρά κρατικών εργαστηρίων. Σε αυτά προσδιορίζονταν οινόπνευμα στο αίμα με την ίδια μέθοδο. Τα εργαστήρια αυτά κατέβαλαν μεγάλες προσπάθειες για να ανακαλύψουν κάθε πηγή σφάλματος. Έφτασαν ακόμα και σε ακραίες ενέργειες όπως η μετάθεση των ανθρώπων - αναλυτών από ένα εργαστήριο στο άλλο.

Το πρόγραμμα έδειξε ότι ακόμα και του ίδιου αναλυτή τα αποτελέσματα διαφέρουν όταν μετακινείται σε άλλο εργαστήριο και αλλάζει γενικά περιβάλλον. Το βασικό συμπέρασμα είναι ότι ο μόνος τρόπος για να μειωθούν οι αποκλίσεις στις μετρήσεις είναι να γίνονται όλες οι αναλύσεις στο **ίδιο εργαστήριο** και αν είναι δυνατόν από τον **ίδιο άνθρωπο**. Βέβαια τότε προκύπτει πρόβλημα με το ισχύον νομικό καθεστώς και τις υπάρχουσες δυνατότητες μια και κάθε «κατηγορούμενος» έχει το συνταγματικό δικαίωμα να επικαλεστεί τα αποτελέσματα ενός άλλου εργαστηρίου της δικής του επιλογής. Το σημαντικό λοιπόν ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί πάνω στην αξιολόγηση των μεθόδων ανάλυσης είναι το ποια ανοχή πρέπει να υπάρχει για τα αποτελέσματα και τις αποκλίσεις τους, διαφόρων εργαστηρίων. Αν οι αποκλίσεις και τα σφάλματα είναι τέτοια που εμποδίζουν μια νομική διατύπωση από το κράτος ενός ορίου π.χ. αλκοόλης στο αίμα, η μέθοδος πρέπει να απορριφθεί τουλάχιστον για το σκοπό για τον οποίο κρίνεται

(Απόσπασμα από το άρθρο του Horwitz, W. Από το περιοδικό Anal. Chem. 1982, Τόμος 54, σελ. 67Α -76Α)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η **προετοιμασία ενός δείγματος** είναι ένα από τα πιο καίρια σημεία μιας ανάλυσης. Με αυτή το δείγμα πρέπει να έλθει σε μετρήσιμη μορφή, να μην υπάρξουν απώλειες και να απομακρυνθούν οι προσμίξεις που μπορεί να αλλοιώνουν τη μέτρηση. Είναι λοιπόν απαραίτητο να γίνουν διεργασίες στο δείγμα, το είδος των οποίων εξαρτάται από τη μέθοδο που θα ακολουθηθεί και από τις ιδιότητες, φυσικές και χημικές, του δείγματος. Από πίνακες βλέπει κανείς τι πρέπει να γίνεται για να διαλύεται ή να υγροποιείται ή να εξατμίζεται ή να ατμοποιείται ένα δείγμα που μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο. Επίσης από πίνακες μπορεί κανείς να πληροφορείται για το ποια μορφή πρέπει να έχει ένα δείγμα ώστε να είναι αποδεκτό, και συμβατό, με τη μέθοδο προσδιορισμού που θα εφαρμοστεί.

Μια και οι περισσότερες από τις μεθόδους που γνωρίσατε απαιτούν δείγμα υγρό ή σε διάλυμα, η **διαλυτοποίηση** του δείγματος έχει πρωταρχική σημασία. Η διαλυτοποίηση μπορεί να γίνει με μία απλή διάλυση σε νερό ή άλλο διαλύτη, αν βέβαια το δείγμα διαλύεται σε αυτό (ν). Αν δε διαλύεται προχωράμε σε μια πιο έντονη κατάσταση, χρησιμοποιώντας για τη διάλυση οξέα, βάσεις ή οξειδωτικά και βέβαια θέρμανση. Είναι η λεγόμενη **πέψη** του δείγματος. Αν και πάλι δε διαλύεται, καταφεύγουμε στη **σύντηξη** με τη βοήθεια **ρευστοποιητών**, όπως διάφορα άλατα τα οποία υποβοηθούν στην τήξη του δείγματος. Το ομογενές τήγμα αφού ψυχθεί διαλύεται σε αραιό οξύ, συνήθως. Από αντίστοιχους πίνακες βρίσκουμε τα, κατάλληλα για διάφορα υλικά, μέσα πέψης ή σύντηξης.

Η μέθοδος που θα επιλεγεί για έναν ποσοτικό προσδιορισμό κάποιου συστατικού σε ένα δείγμα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μεταξύ των οποίων σημαντικοί είναι η ποσότητα - καλύτερα συγκέντρωση- του συστατικού που θα προσδιοριστεί και η ακρίβεια που απαιτείται.

Πολλές από τις υπάρχουσες μεθόδους διαθέτουν σε διάφορους βαθμούς **εκλεκτικότητα, ευαισθησία, ακρίβεια, αναπαραγωγιμότητα και ταχύτητα**. Σε αυτούς τους παράγοντες πρέπει να προστεθούν και δυο πιο ρεαλιστικές παράμετροι. Αυτές είναι το οικονομικό κόστος μιας ανάλυσης και ακόμα η διατιθέμενη εργαστηριακή υποδομή. Πίσω από όλα αυτά υπάρχει πάντα η εμπειρία και ίσως η προτίμηση του αναλυτού.

ΓΛΩΣΣΑΡΙ

Διάλυση: Διάλυση των δεσμών μεταξύ των μορίων και διασπορά της ουσίας στο διάλυμα.

Διαλυτοποίηση: Γενικός όρος που περιλαμβάνει τη διάλυση, την πέψη και τη σύντηξη.

Πέψη: Αποσύνθεση μιας ουσίας σε μικρότερα μόρια τα οποία θα διαλυθούν σε κάποιο διαλύτη. Προκαλείται από ειδικά αντιδραστήρια.

Εκρόφηση: Αποκόλληση από μία επιφάνεια .

Παγίδευση: Απομάκρυνση και συγκράτηση ενός αερίου συστατικού μείγματος με ψύξη, προσρόφηση ή χημική αντίδραση.

Εξάτμιση: Μετατροπή σε αέριο συνήθως σε χαμηλή θερμοκρασία.

Ατμοποίηση: Μετατροπή σε αέριο, συνήθως με έντονη θέρμανση.

Ατομοποίηση: Διάσπαση όλων των δεσμών, ώστε το δείγμα να μετατραπεί σε ανεξάρτητα, ελεύθερα άτομα.

Ιονισμός: Μετατροπή ουδετέρων ατόμων σε ιόντα.

Εξουδετέρωση: Μετατροπή όξινων ή βασικών διαλυμάτων σε ουδέτερα.

Συμπύκνωση: Μετατροπή αερίου ή ατμού σε υγρό με ψύξη.

Υγροποίηση: Μετατροπή αερίου σε υγρό, είτε με ψύξη είτε με συμπίεση.

Τήξη: Μετατροπή στερεού σε υγρό με θέρμανση.

Εκχύλιση: Μεταφορά της ουσίας που θα αναλυθεί από μια μήτρα σε μια άλλη. Η πρώτη είναι στερεή ή υγρή και η δεύτερη υγρή.

Προσρόφηση: Δέσμευση, αερίου συνήθως, σε μια επιφάνεια.

Οξειδωση: Αύξηση του αριθμού οξειδωσης στοιχείου.

Αναγωγή: Μείωση του αριθμού οξειδωσης στοιχείου.

Σύντηξη: Τήξη μιας ουσίας μαζί με άλλες που υποβοηθούν την τήξη, με σκοπό την μετατροπή σε τήγμα που όταν ψυχθεί διαλύεται σε νερό ή αραιό οξύ.

Χωνευτήριο: Μικρό δοχείο από πυρίμαχο υλικό για τη σύντηξη ουσιών.

Μήτρα (matrix): Το μητρικό υλικό που περικλείει την ουσία που θα προσδιοριστεί.

Ρευστοποιητής: Το υλικό μαζί με το οποίο θα λειώσει το δείγμα.

Ερωτήσεις

1. Έχει αναφερθεί ότι για την διαλυτοποίηση του δείγματος χρειάζονται και γνώσεις βασικής χημείας. Έτσι αν θέλετε να προσδιορίσετε το NaHCO_3 σε δείγμα οικιακής μαγειρικής σόδας θα διαλυτοποιούσατε το δείγμα σε ή με:
α. αραιό οξύ β. σε νερό γ. σε πυκνό H_2SO_4 δ. σύντηξη
ε. πέψη
2. Σε ένα δείγμα θέλετε να προσδιορίσετε τα Cl^- που υπάρχουν σε αυτό. Στην διαλυτοποίηση του δείγματος ποιο ή ποια από τα παρακάτω δεν θα χρησιμοποιούσατε;:
α. αραιό HCl β. πυκνό HCl 38% w/w γ. αραιό HNO_3
δ. πυκνό H_2SO_4 ε. νερό δικτύου.
3. Θέλοντας να προσδιορίσετε το ασβέστιο σε ένα δείγμα μαρμάρου, CaCO_3 , γιατί δεν θα πρέπει να διαλύσετε το δείγμα σε θειϊκό οξύ;
4. Για να μετατρέψετε ένα στερεό δείγμα σε ένα διάλυμα ποια από τις παρακάτω διεργασίες θα επιλέγατε;
α. τήξη β. ατμοποίηση γ. διαλυτοποίηση
δ. υγροποίηση ε. συμπύκνωση
5. Σε ένα ορυκτό σιδήρου θα προσδιοριστεί ο Fe με οξείδωση του Fe(II) από διάλυμα KMnO_4 . Γιατί δεν πρέπει να διαλυθεί το ορυκτό σε HNO_3 αλλά επιλέγεται η διάλυση σε HCl ;
6. Στο πείραμα προσδιορισμού του Ca σε κιμωλία στη φάση της διαλυτοποίησης αναφέρεται: « το δείγμα μεταφέρεται σε κωνική φιάλη και όχι ποτήρι ζέσεως για μείωση των τυχόν απωλειών». Μπορείτε να εξηγήσετε το γιατί;
7. Το «όνειρο» κάθε αναλυτικού χημικού είναι ένας «πανδιαλύτης» που θα διέλυε όλα τα υλικά που υπάρχουν. Ακόμα και αν αυτός υπήρχε τι θα τον καθιστούσε αναξιοποίητο;
8. Αν σε κάποιο σημείο της ανάλυσης σας αναφέρουν « προσοχή να μην μολύνετε το δείγμα » πως αντιλαμβάνεστε αυτή την μόλυνση;
9. Σε ποιο όγκο πρέπει να αραιωθούν 10 mL διαλύματος ιόντων Ca^{2+} 0,1 M ώστε το τελικό διάλυμα να περιέχει 100 ppm των ιόντων αυτών; [450 mL].