

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 1: Βασικά εργαλεία και λειτουργίες της Αναλυτικής Χημείας

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

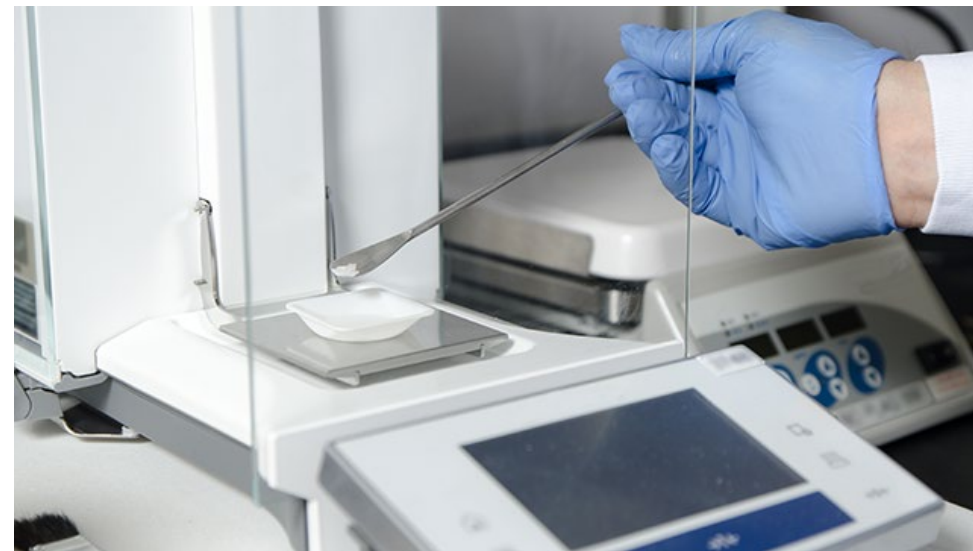
1. Ο Αναλυτικός Ζυγός – Το Απαραίτητο Εργαλείο

Ένας ηλεκτρονικός ζυγός χρησιμοποιεί εξισορρόπηση ηλεκτρομαγνητικής δύναμης για την μέτρηση του βάρους που τοποθετείται στο δισκίο. Ένας τυπικός ηλεκτρονικός ζυγός έχει δυνατότητα ζύγισης 100 – 200 g με ακρίβεια 0.01 – 0.1 mg. Η ακρίβεια μετρήσεων (readability) είναι η μικρότερη διαφορά μάζας που μπορεί αναγνωριστεί.

Για την ζύγιση μιας χημικής ουσίας, τοποθετείται αρχικά ένας καθαρός φορέας (δοχείο, κάψα) πάνω στο δισκίο. Η μάζα του κενού φορέα ορίζεται ως απόβαρο (tare). Στους περισσότερους ζυγούς, υπάρχει πλήκτρο μηδενισμού του απόβαρου.

Ακολούθως, προστίθεται η χημική ουσία στον φορέα και γίνεται ανάγνωση της ένδειξης. Για την προστασία του ζυγού από διάβρωση, δεν τοποθετούνται ποτέ οι χημικές ουσίες απ' ευθείας πάνω στο δισκίο. Επίσης, λαμβάνεται φροντίδα έτσι ώστε να μην εισέλθουν χημικές ουσίες στον μηχανισμό κάτω από το δισκίο.





2. Σφάλματα ζύγισης

Ένας αναλυτικός ζυγός πρέπει να τοποθετείται πάνω σε βαρύ τραπέζι για να ελαχιστοποιούνται οι δονήσεις. Οι ζυγοί έχουν στηρίγματα που προσαρμόζονται και αλφάδι που επιτρέπει να διατηρούνται επίπεδοι. Εάν ένας ζυγός δεν είναι επίπεδος, ο ηλεκτρονικός μηχανισμός δεν λειτουργεί ομαλά και οι μετρήσεις που λαμβάνονται παρουσιάζουν σφάλμα.

Όταν προσαρμοστεί ο ζυγός σε επίπεδη θέση, πιέζεται το πλήκτρο βαθμονόμησης (calibration). Η ζύγιση πραγματοποιείται τοποθετώντας το αντικείμενο προς το κέντρο του δισκίου. Το προς ζύγιση δείγμα θα πρέπει να έχει θερμοκρασία περιβάλλοντος, για να προληφθούν σφάλματα από τα επαγωγικά ρεύματα αέρα.

Πριν την ζύγιση, κλείνουμε το γυάλινο κάλυμμα για ν' αποτραπεί η επίδραση των ρευμάτων αέρα. Ίχνη από τα χέρια (ιδρώτας) μπορεί να επηρεάσουν την μέτρηση, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται ειδικές λαβίδες για την τοποθέτηση αντικειμένων πάνω στο δισκίο του ζυγού.

2. Σφάλματα ζύγισης

Οι αναλυτικοί ζυγοί έχουν ενσωματωμένο σύστημα βαθμονόμησης. Για εξωτερική βαθμονόμηση, ζυγίζονται περιοδικά βάρη με πρότυπες μάζες και εξακριβώνεται αν η ακρίβεια των μετρήσεων βρίσκεται εντός των επιτρεπόμενων ορίων. Άλλη μια δοκιμή είναι η μέτρηση πρότυπης μάζας 6 φορές και ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης. Οι διακυμάνσεις στην ζύγιση προέρχονται εν μέρει από τον ζυγό, αλλά αντικατοπτρίζουν παράγοντες όπως ρεύματα και δονήσεις.

Σφάλμα γραμμικότητας (ή απλά γραμμικότητα) ενός ζυγού είναι το μέγιστο σφάλμα που μπορεί να υπάρξει, ως αποτέλεσμα μη-γραμμικής απόκρισης του συστήματος στην προσθήκη βάρους μετά την βαθμονόμηση. Ένας ζυγός με ικανότητα ζύγισης μέχρι 220 g και ακρίβεια 0.1 mg μπορεί να έχει γραμμικότητα 60.2 mg.

Μετά την βαθμονόμηση του ζυγού, η ακρίβεια μπορεί να μεταβληθεί εάν αλλάξει η θερμοκρασία του χώρου. Τότε γίνεται επαναβαθμονόμηση, πιέζοντας το πλήκτρο βαθμονόμησης. Για να μην υπάρξει τέτοιο πρόβλημα, ο ζυγός τίθεται σε κατάσταση αναμονής (standby mode), όταν δεν χρησιμοποιείται.

2. Σφάλματα ζύγισης

Άνωση (buoyancy)

Η άνωση είναι η προς τα άνω δύναμη που ασκείται σ' ένα αντικείμενο μέσα σ' ένα υγρό ή αέριο ρευστό. Ένα αντικείμενο που ζυγίζεται στον αέρα εμφανίζεται ελαφρύτερο απ' ότι πραγματικά είναι κατά μια ποσότητα που ισούται με την μάζα του αέρα που μετατοπίζει. Πραγματική μάζα είναι αυτή που μετριέται στο κενό.

Ένα πρότυπο βάρος πάνω στον ζυγό επηρεάζεται από την άνωση και ζυγίζει λιγότερο στον αέρα απ' ότι στο κενό. Το σφάλμα άνωσης συμβαίνει όποτε ζυγίζεται ένα αντικείμενο με πυκνότητα διαφορετική από εκείνη του πρότυπου βάρους. Αν η ένδειξη του ζυγού είναι m' , η πραγματική μάζα m του αντικειμένου στο κενό είναι:

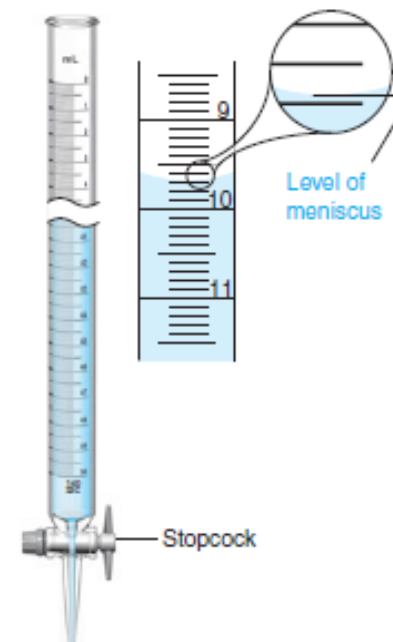
$$m = \frac{m' \left(1 - \frac{d_a}{d_w} \right)}{\left(1 - \frac{d_a}{d} \right)}$$

Όπου d_a είναι η πυκνότητα του αέρα (0.0012 g/mL σε 1 bar and 25 °C), d_w είναι η πυκνότητα του βάρους βαθμονόμησης (8.0 g/mL), και d η πυκνότητα του αντικειμένου που ζυγίζεται.

3. Προχοΐδες (burettes)

Η προχοΐδα είναι ένα γυάλινος σωλήνας που έχει κατασκευαστεί με ακρίβεια, και φέρει διαβαθμίσεις που επιτρέπουν την μέτρηση όγκου που απελευθερώνεται μέσω της στρόφιγγας (βαλβίδας) στο κάτω μέρος. Το σημείο 0-mL βρίσκεται στην κορυφή του σωλήνα. Αν π.χ. το αρχικό επίπεδο του υγρού είναι 0.83 mL και το τελικό 27.16 mL, τότε έχουν απελευθερωθεί $27.16 - 0.83 = 26.33$ mL.

Προχοΐδες τάξης A (ο πιο ακριβής βαθμός) είναι πιστοποιημένες να έχουν την ακρίβεια που δίνεται στον πίνακα δίπλα. Αν η ένδειξη σε μια προχοΐδα των 50-mL είναι 27.16 mL, ο πραγματικός όγκος βρίσκεται μεταξύ των 27.21 και 27.11 mL και εμπίπτει στην ακρίβεια (tolerance) ± 0.05 mL.



Tolerances of Class A burets		
Buret volume (mL)	Smallest graduation (mL)	Tolerance (mL)
5	0.01	± 0.01
10	0.05 or 0.02	± 0.02
25	0.1	± 0.03
50	0.1	± 0.05
100	0.2	± 0.10

3. Προχοΐδες (burettes)

Η σχετική αβεβαιότητα (relative uncertainty) είναι η αβεβαιότητα σε ποσότητα διά του μεγέθους της ποσότητας. Η συνήθης έκφραση είναι ως ποσοστό %.

$$\text{Relative uncertainty: } \text{Relative uncertainty (\%)} = \frac{\text{uncertainty in quantity}}{\text{magnitude of quantity}} \times 100$$

Για παράδειγμα, αν απελευθερωθούν 20 mL από μια προχοΐδα των 50-mL, η σχετική αβεβαιότητα είναι $(0.05 \text{ mL}/20 \text{ mL}) \times 100 = 0.25\%$. Αν απελευθερωθούν 40 mL από την ίδια προχοΐδα, η σχετική αβεβαιότητα είναι $(0.05 \text{ mL}/40 \text{ mL}) \times 100 = 0.12\%$. Δηλαδή, η σχετική αβεβαιότητα μπορεί να μειωθεί αν χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερος όγκος.

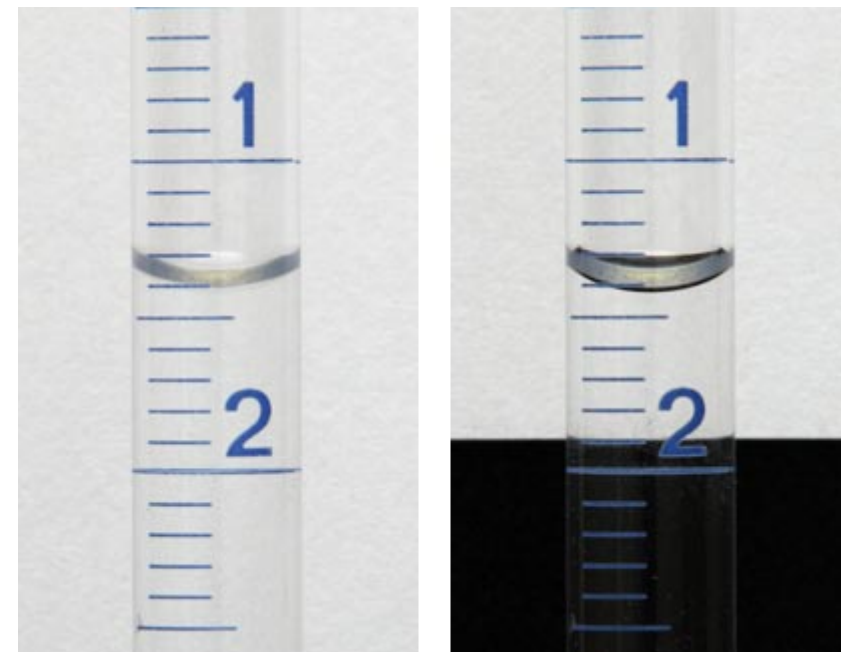
Όταν γίνεται ανάγνωση του επιπέδου ενός υγρού σε μια προχοΐδα, η οπτική παρατήρηση πρέπει να γίνεται από το ίδιο ύψος με την επιφάνεια του υγρού. Αν η παρατήρηση γίνει από μεγαλύτερο ύψος, η επιφάνεια φαίνεται υψηλότερα και αντίστροφα. Το σφάλμα που προκύπτει από αντικανονική παρατήρηση ονομάζεται **παράλλαξη** (parallax).

3. Προχοΐδες (burettes)

Η επιφάνεια των περισσότερων υγρών σχηματίζει έναν κοίλο μηνίσκο. Υγρά με έντονο χρωματισμό μπορεί φαινομενικά να έχουν δύο μηνίσκους. Σ' αυτήν την περίπτωση λαμβάνεται ως επιφάνεια οποιοσδήποτε μηνίσκος. Επειδή ο όγκος που απελευθερώνεται προκύπτει από την αφαίρεση του τελικού από τον αρχικό, είναι σημαντικό η ανάγνωση του επιπέδου του μηνίσκου να γίνεται με αναπαραγωγίμο τρόπο.

Γι' αυτό, γίνεται εκτίμηση της ανάγνωσης στο εγγύτερο δέκατο της υποδιαίρεσης (π.χ. 0.01 mL) μεταξύ των ενδείξεων. Το πάχος των ενδείξεων σε μια προχοΐδα των 50 mL αντιστοιχεί σε περίπου 0.02 mL.

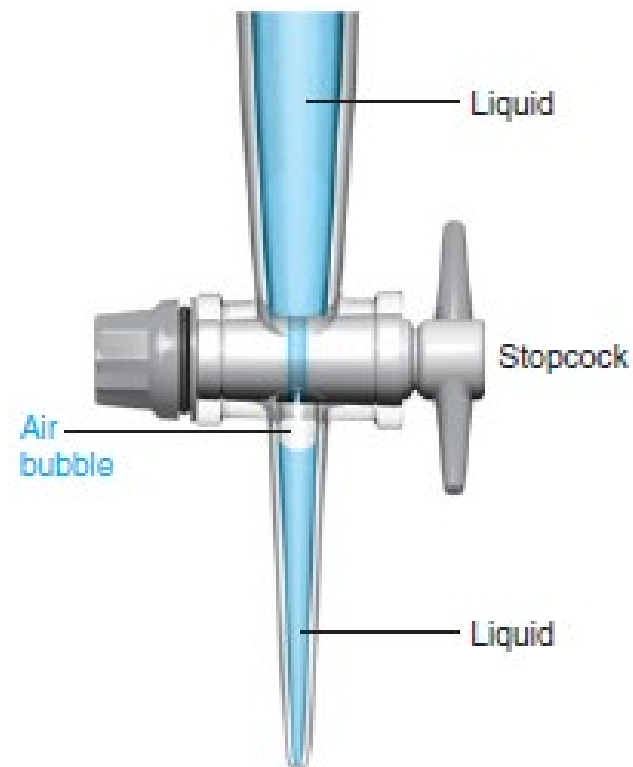
Για παράδειγμα, μπορεί να ειπωθεί ότι το επίπεδο του υγρού βρίσκεται στην ένδειξη όταν το κάτω μέρος του μηνίσκου αγγίζει το πάνω μέρος της ένδειξης. Όταν ο μηνίσκος είναι στο κάτω μέρος της ίδιας ένδειξης, η ανάγνωση είναι υψηλότερη κατά 0.02 mL.



3. Προχοΐδες (burettes)

Ένα σφάλμα μπορεί να προκύψει και από την μη επαρκή αποβολή της φυσαλίδας που συχνά παγιδεύεται κάτω ακριβώς από την στρόφιγγα. Αν η φυσαλίδα γεμίσει με υγρό κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης, τότε μικρός όγκος υγρού που απελευθερώθηκε από την προχοΐδα δεν θα καταλήξει στο δοχείο ογκομέτρησης.

Η φυσαλίδα μπορεί να αφαιρεθεί αφήνοντας την στρόφιγγα πλήρως ανοιχτή για μερικά δευτερόλεπτα. Πριν πληρωθεί η προχοΐδα, καλό είναι να ξεπλένεται με μικρούς όγκους από το υγρό πλήρωσης 2-3 φορές.

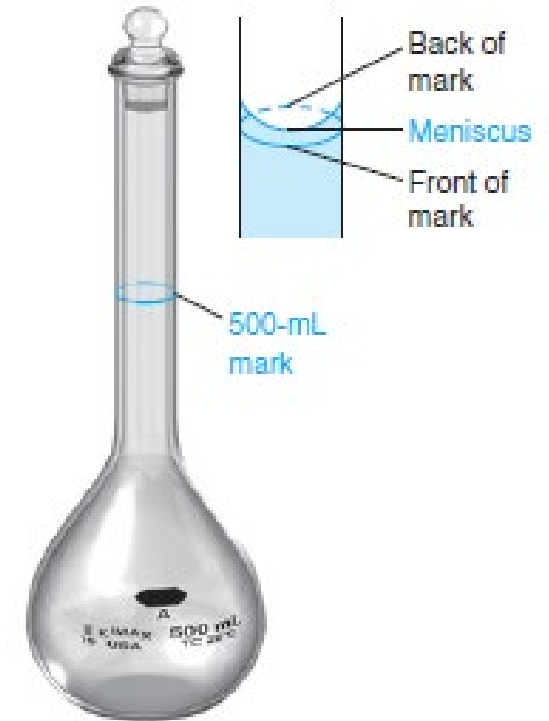


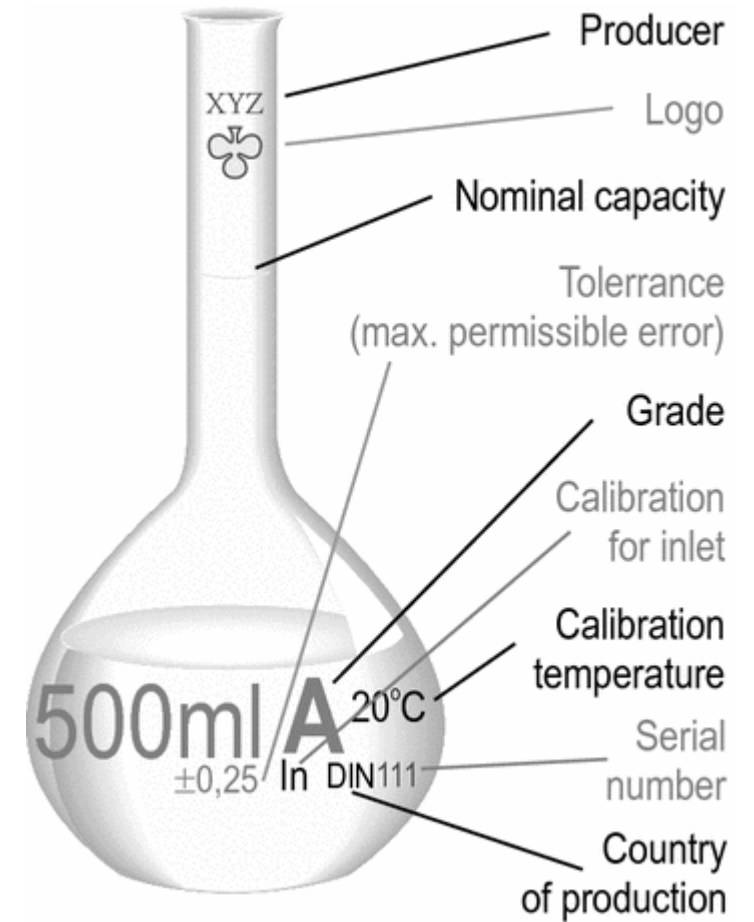
4. Ογκομετρικές φιάλες

Μια ογκομετρική φιάλη είναι βαθμονομημένη να περιέχει συγκεκριμένο όγκο διαλύματος στους 20 °C, όταν το κάτω μέρος του μηνίσκου είναι στο κέντρο της ένδειξης που βρίσκεται στον λαιμό της φιάλης. Οι περισσότερες φιάλες φέρουν την ένδειξη “TC 20 °C,” που σημαίνει «περιεχόμενο στους 20 °C». Η θερμοκρασία είναι σημαντική, γιατί τα υγρά και τα αέρια διαστέλλονται όταν αυξάνει η θερμοκρασία.

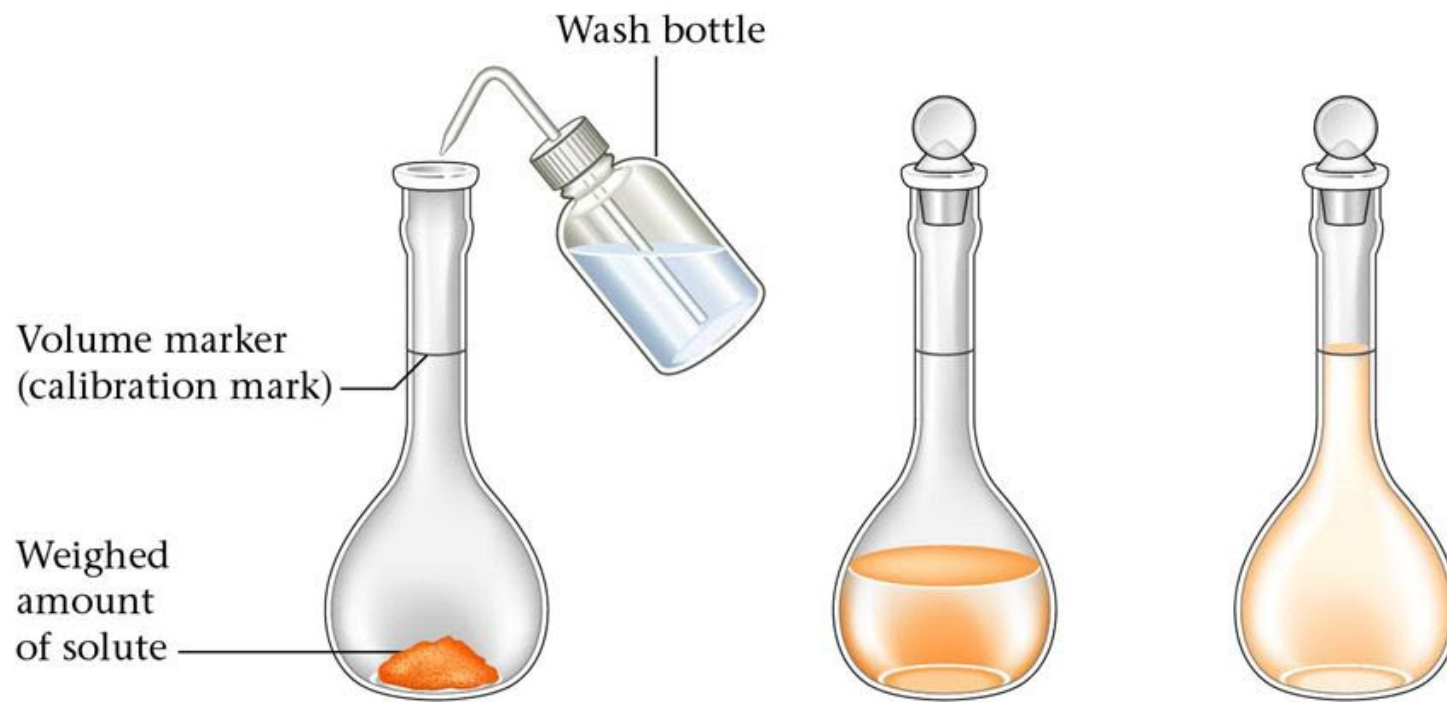
Για την παρασκευή ενός διαλύματος, η επιθυμητή μάζα μιας χημικής ουσίας διαλύεται σε όγκο υγρού μικρότερου της χωρητικότητας της φιάλης. Γίνεται ανάδευση και τελικώς η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι την ένδειξη. Όταν αναμιγνύονται δύο υγρά, υπάρχει μικρή μεταβολή όγκου. Πριν γίνει η πλήρωση μέχρι την ένδειξη, πρέπει να προηγηθεί πολύ καλή ανάδευση.

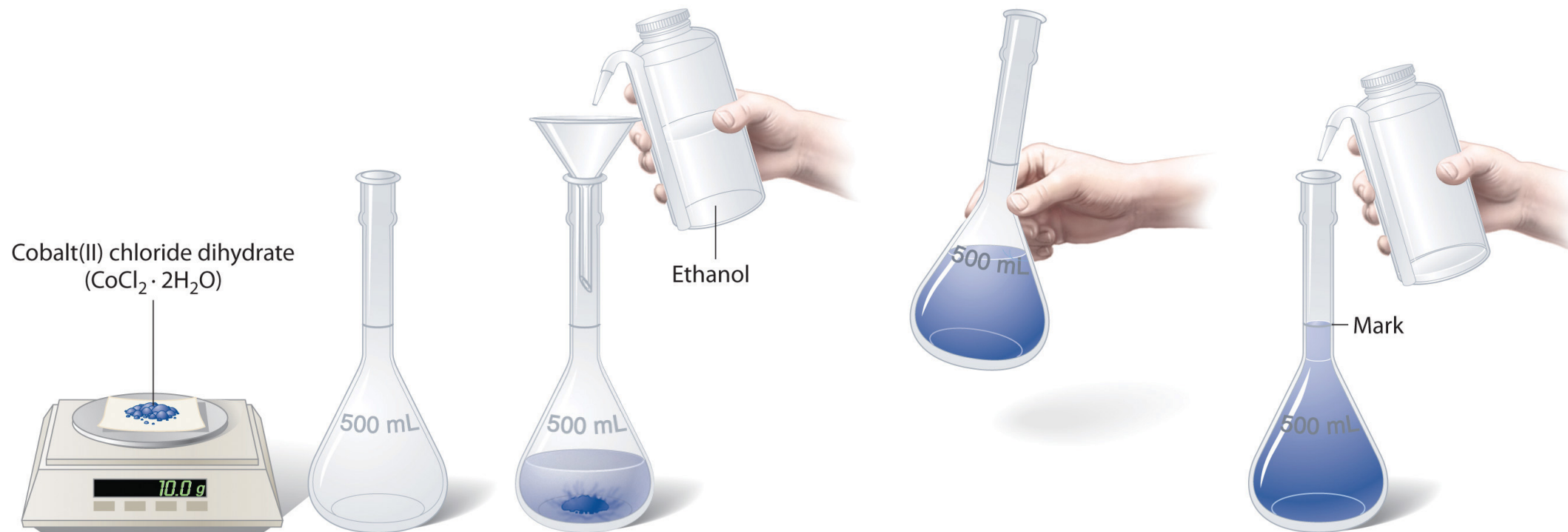
Για καλύτερο έλεγχο, η προσθήκη των τελευταίων σταγόνων συνίσταται να γίνεται με πιπέτα (ή σιφώνι) και όχι υδροβολέα. Μετά την πλήρωση, πραγματοποιείται ανάδευση με αναστροφή 10 φορές, για πλήρη ανάμιξη.





How to mix a Standard Solution



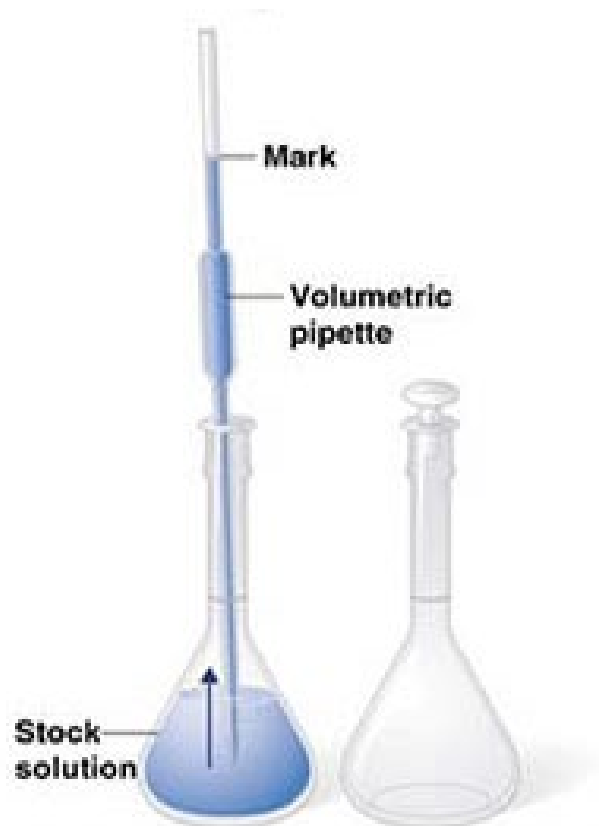


(a) An amount of solute is weighed out on an analytical balance and then

(b) A portion of the solvent is added to the volumetric flask.

(c) The mixture is swirled until *all* of the solute is dissolved.

(d) Additional solvent is added up to the mark on the volumetric flask.



(a) A volume (V_s) containing the desired moles of solute (M_s) is measured from a stock solution of known concentration.



(b) The measured volume of stock solution is transferred to a second volumetric flask.

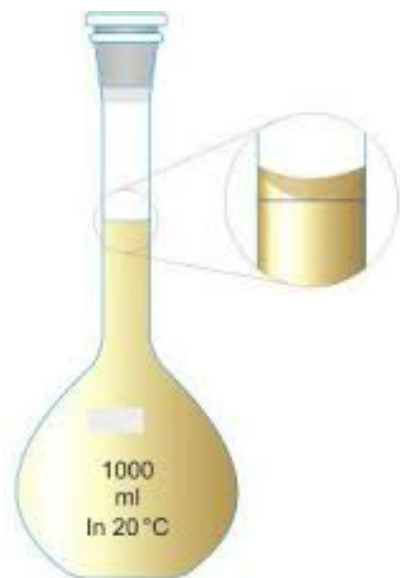


(c) The measured volume in the second flask is then diluted with solvent up to the volumetric mark [$(V_s)(M_s) = (V_d)(M_d)$].

4. Ογκομετρικές φιάλες

Η ακρίβεια του κατασκευαστή που δίνεται στον πίνακα είναι η επιτρεπόμενη αβεβαιότητα για τον όγκο που περιέχεται όταν ο μηνίσκος είναι στο κέντρο της ένδειξης. Για μια φιάλη των 100 mL, ο όγκος είναι 100 ± 0.08 mL.

Η σχετική αβεβαιότητα του όγκου είναι $(0.08/100) \times 100 = 0.08\%$. Όσο μεγαλύτερη η φιάλη, τόσο μικρότερη η σχετική αβεβαιότητα. Μια φιάλη των 10 mL έχει σχετική αβεβαιότητα 0.2%, αλλά μία των 1000 mL, μόλις 0.03%.



Tolerances of Class A volumetric flasks ^a	
Flask capacity (mL)	Tolerance (mL)
1	±0.02
2	±0.02
5	±0.02
10	±0.02
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08
200	±0.10
250	±0.12
500	±0.20
1 000	±0.30
2 000	±0.50

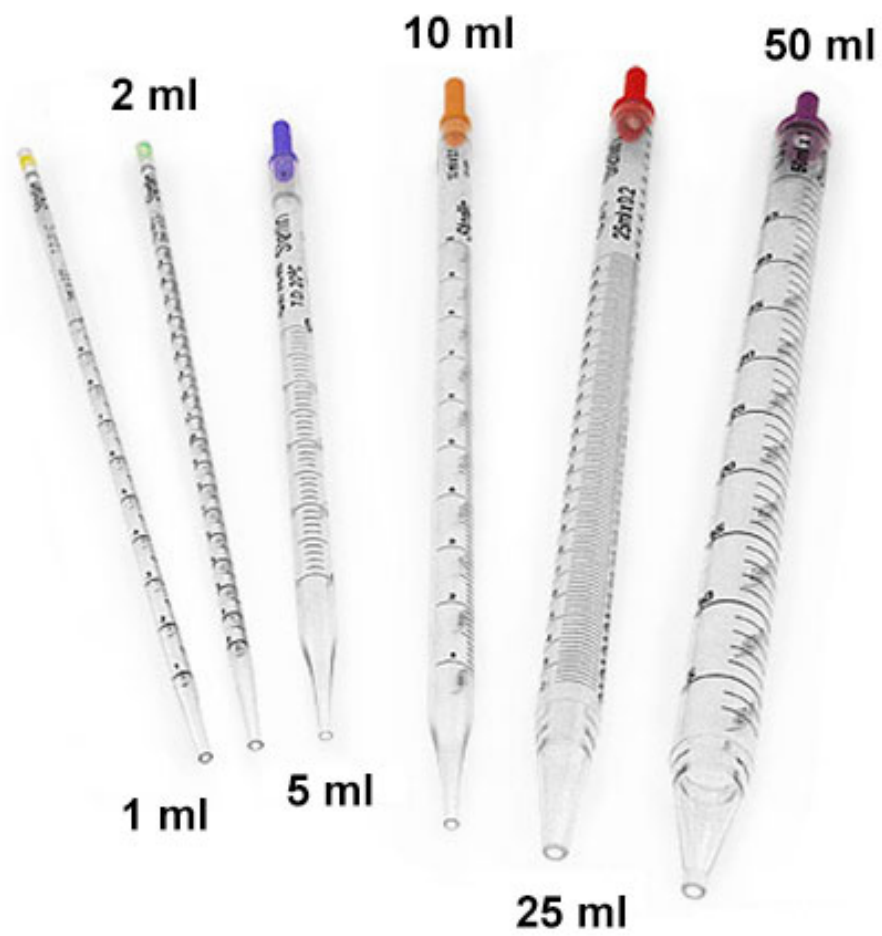
5. Σιφώνια

Τα σιφώνια απελευθερώνουν συγκεκριμένους όγκους υγρών. Τα σιφώνια μεταφοράς (transfer pipets) είναι βαθμονομημένα για να δέχονται προκαθορισμένο όγκο. Η τελευταία σταγόνα δεν διαφεύγει από το σιφώνιο και δεν επιτρέπεται η αφαίρεσή της μέσω φυσήματος.

Τα ογκομετρικά σιφώνια (volumetric pipets) είναι βαθμονομημένα όπως και οι προχοϊδες. Χρησιμοποιούνται για την απελευθέρωση διαφόρων όγκων (π.χ 5.6 mL).

Τα σιφώνια μεταφοράς έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια. Όσο μεγαλύτερο το σιφώνιο, τόσο μικρότερη η σχετική αβεβαιότητα. Η σχετική αβεβαιότητα για ένα σιφώνιο του 1 mL είναι $(0.006/1) \times 100 = 0.6\%$. Η αντίστοιχη για ένα των 25 mL είναι $(0.03/25) \times 100 = 0.12\%$.

Tolerances of Class A transfer pipets	
Volume (mL)	Tolerance (mL)
0.5	±0.006
1	±0.006
2	±0.006
3	±0.01
4	±0.01
5	±0.01
10	±0.02
15	±0.03
20	±0.03
25	±0.03
50	±0.05
100	±0.08





5. Σιφώνια

Με την χρήση ελαστικού βολβού (πουαρ) ή οποιασδήποτε άλλης συσκευής αναρρόφησης, αλλά ποτέ με το στόμα, αναρροφάται υγρό λίγο πάνω από το ανώτερο σημείο βαθμονόμησης (δεν πρέπει ν' ανέλθει έως το εσωτερικό της συσκευής αναρρόφησης). Αυτό επαναλαμβάνεται 2-3 φορές και το υγρό απορρίπτεται.

Το κάτω άκρο του σιφωνίου ακουμπά το τοίχωμα ενός γυάλινου σκεύους (π.χ. ποτήρι ζέσεως) και αφήνεται το υγρό μέχρι το κάτω μέρος του μηνίσκου να φτάσει το κέντρο της ένδειξης. Το σιφώνιο πρέπει να είναι σχεδόν κάθετο στην επιφάνεια προς το τέλος της αποστράγγισης.

Τα σιφώνια μετά την χρήση ξεπλένονται αμέσως και δεν αφήνεται ποτέ υπόλειμμα υγρού να στεγνώσει στο εσωτερικό σιφωνίου.



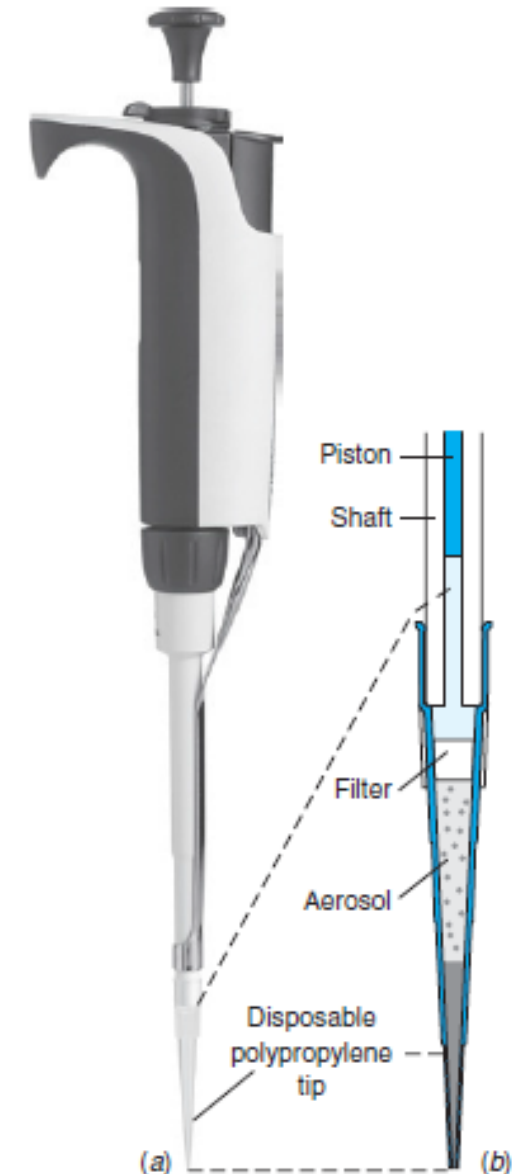
6. Μικροπιπέτες

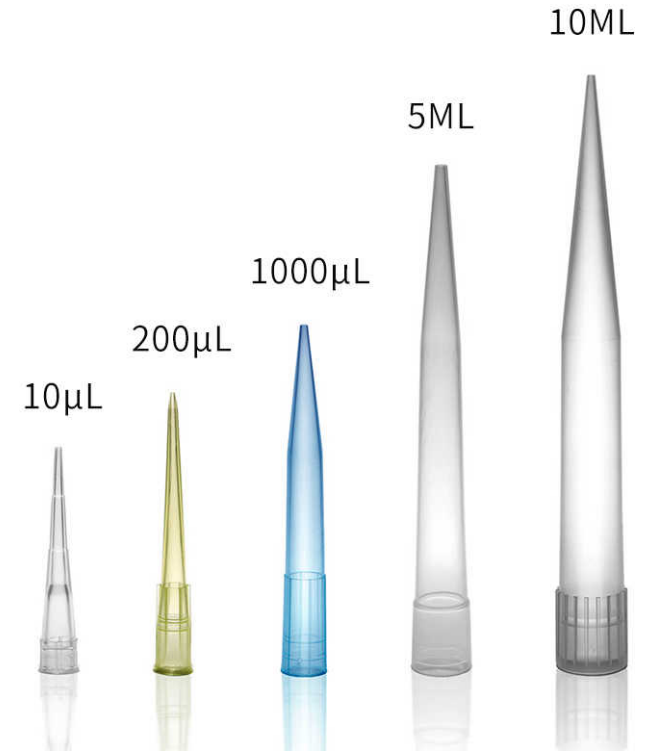
Οι μικροπιπέτες απελευθερώνουν όγκο από 1 έως 1000 μL ($1 \mu\text{L} = 10^{-6} \text{ L}$). Το υγρό αναρροφάται σε αναλώσιμο ρύγχος (tip) από πολυπροπυλένιο, το οποίο είναι σταθερό στα υδατικά διαλύματα και οργανικούς διαλύτες, εκτός από το χλωροφόρμιο. Είναι επίσης ανθεκτικό σε πυκνό θειικό και νιτρικό οξύ.

Για την χρήση μικροπιπέτας, προσαρμόζεται αχρησιμοποίητο ρύγχος που είναι τοποθετημένο σε ειδικό φορέα, έτσι ώστε να μην γίνεται η τοποθέτηση χειρωνακτικά, προς αποφυγή επιμολύνσεων. Ο όγκος που απαιτείται ρυθμίζεται με ειδικό μηχανισμό που φέρει η μικροπιπέτα.

Το εμβολίδιο στο άνω μέρος της μικροπιπέτας πιέζεται μέχρι το πρώτο σημείο ανάσχεσης (stop), που αντιστοιχεί στον επιλεγμένο όγκο. Αυτό γίνεται με αργή κίνηση, έχοντας την μικροπιπέτα κάθετα στην επιφάνεια του υγρού. Ακολούθως, επίσης αργά, αποσυμπιέζεται το εμβολίδιο για να γίνει αναρρόφηση του υγρού.

Η απελευθέρωση του όγκου γίνεται πιέζοντας πάλι το εμβολίδιο μέχρι το δεύτερο σημείο ανάσχεσης, ακουμπώντας το ρύγχος πάνω στο δοχείο υποδοχής.





6. Μικροπιπέτες

Οι μικροπιπέτες απαιτούν περιοδική βαθμονόμηση και συντήρηση (καθαρισμό και λίπανση).

Η βαθμονόμηση συνιστάται να γίνεται περίπου κάθε 2 μήνες.

Η βαθμονόμηση γίνεται ζυγίζοντας συγκεκριμένο όγκο νερού.

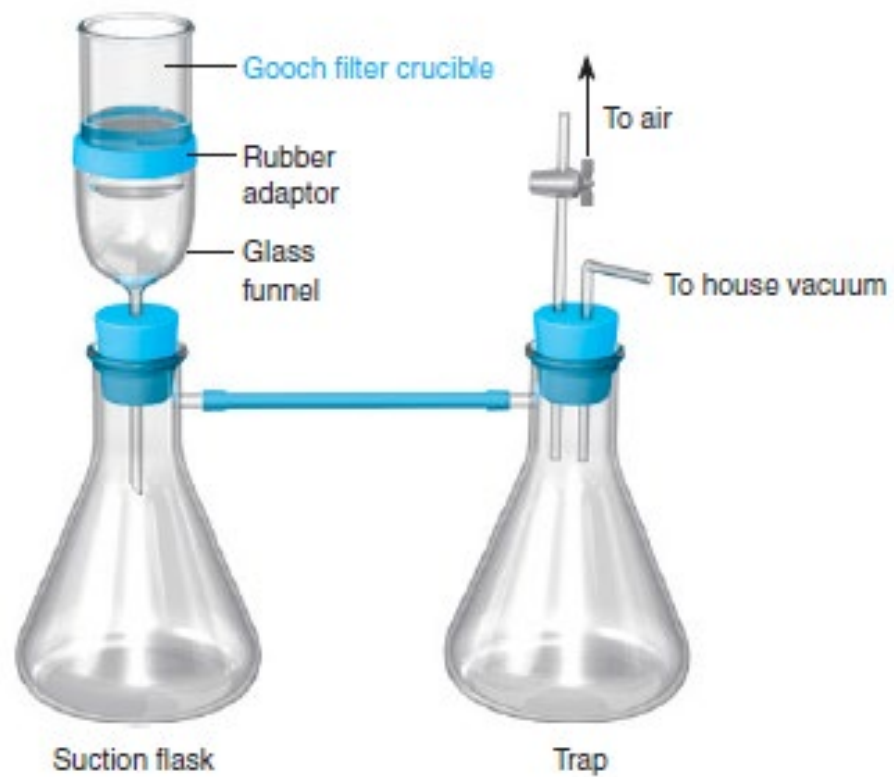
Pipet volume (μL)	At 10% of pipet volume		At 100% of pipet volume	
	Accuracy (%)	Precision (%)	Accuracy (%)	Precision (%)
<i>Adjustable Pipets</i>				
0.2–2	± 8	± 4	± 1.2	± 0.6
1–10	± 2.5	± 1.2	± 0.8	± 0.4
2.5–25	± 4.5	± 1.5	± 0.8	± 0.2
10–100	± 1.8	± 0.7	± 0.6	± 0.15
30–300	± 1.2	± 0.4	± 0.4	± 0.15
100–1 000	± 1.6	± 0.5	± 0.3	± 0.12
<i>Fixed Pipets</i>				
10			± 0.8	± 0.4
25			± 0.8	± 0.3
100			± 0.5	± 0.2
500			± 0.4	± 0.18
1 000			± 0.3	± 0.12

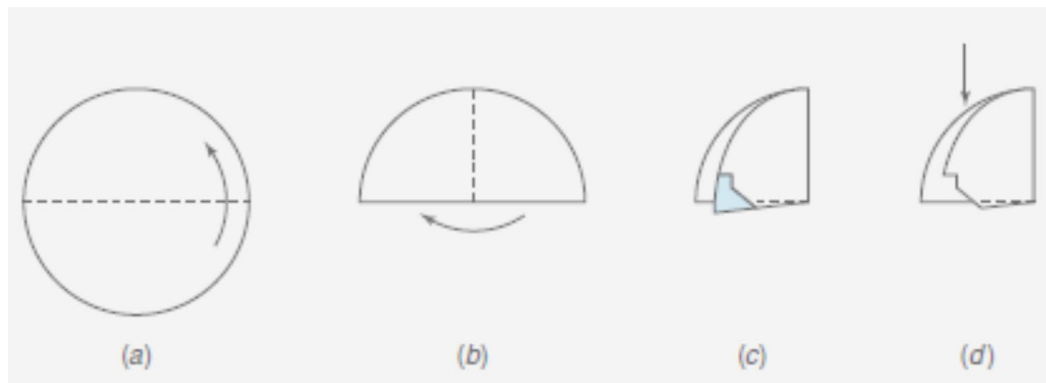
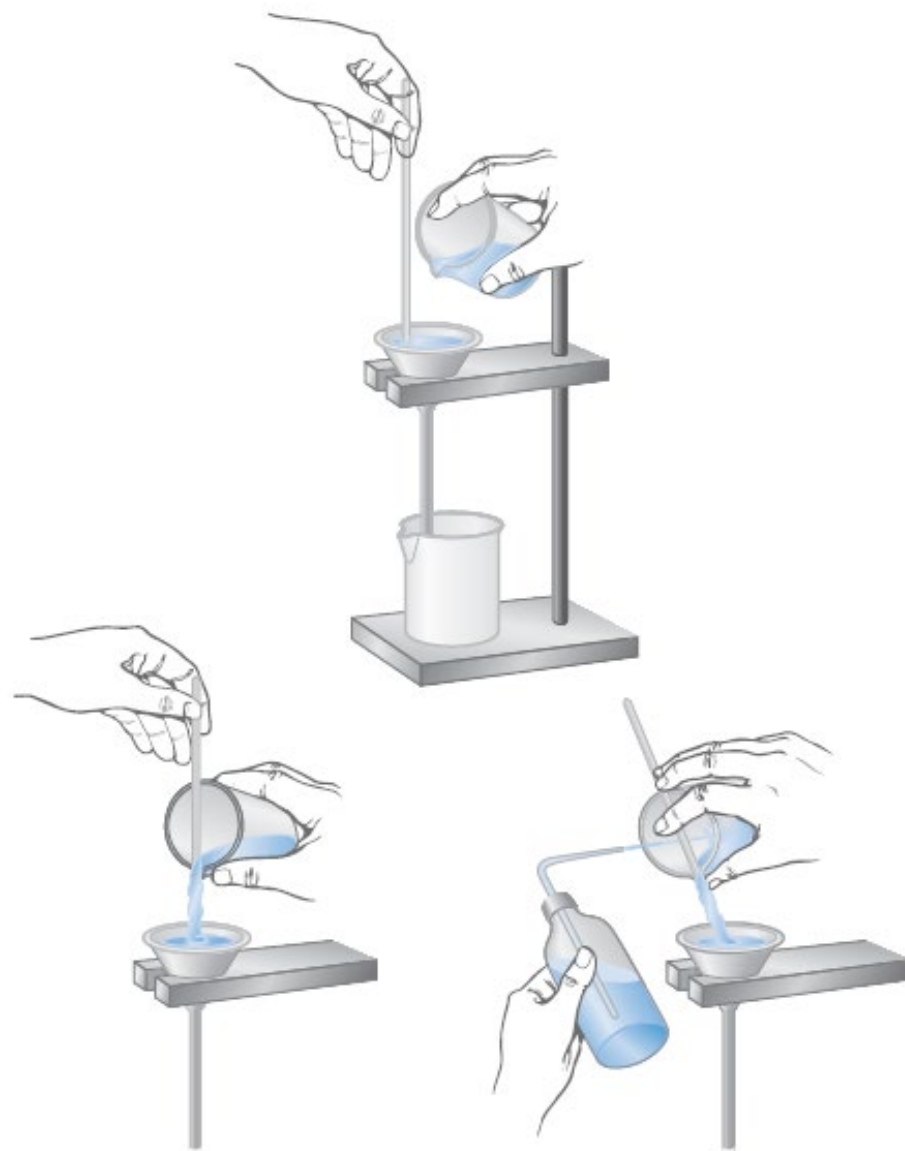
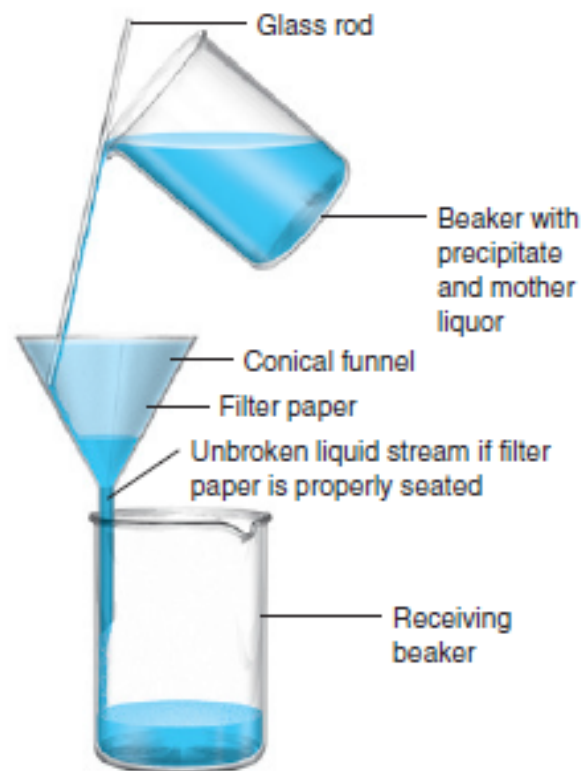
7. Διήθηση

Στην σταθμική ανάλυση, η μάζα του προϊόντος μιας αντίδρασης ζυγίζεται για να προσδιοριστεί η μάζα του αγνώστου δείγματος. Τα ιζήματα στις σταθμικές αναλύσεις συλλέγονται μέσω διήθησης, ξεπλένονται και ξηραίνονται. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ηθμοί θρυμματισμένης υάλου (χωνευτήρι ηθμού Gooch) με αναρρόφηση για επιτάχυνση της διήθησης. Το πορώδες υάλινο δισκίο μέσα στην χοάνη επιτρέπει την διέλευση υγρού, αλλά συγκρατεί τα στερεά. Η κενή χοάνη πρώτα ξηραίνεται στους 110 °C ή με μικροκύματα, και μετά ζυγίζεται.

Μετά την συλλογή του στερεού και την ξήρανσή του, η χοάνη και το περιεχόμενό της ζυγίζονται για τον προσδιορισμό της μάζας του στερεού που συλλέχθηκε. Το υγρό από το οποίο μια ουσία καθιζάνει ή κρυσταλλώνει ονομάζεται **μητρικό υγρό**. Το υγρό που διέρχεται μέσα από τον ηθμό ονομάζεται **διήθημα**.

Για την χρήση ηθμού χάρτου με κωνική υάλινη χοάνη, πρώτα το χαρτί αναδιπλώνεται σε τέταρτα, αποκόπτεται η άκρη για καλή εφαρμογή στην χοάνη, και τοποθετείται στην χοάνη. Ο ηθμός χάρτου πρέπει να εφαρμόζει καλά. Όταν γίνεται διήθηση, θα πρέπει να παρατηρείται μια συνεχής, απρόσκοπτη ροή υγρού μέσα στο κάτω στέλεχος της χοάνης.





8. Ξήρανση

Αντιδραστήρια, ιζήματα και γυάλινα σκεύη μπορούν να ξηρανθούν σε φούρνο, στους 110 °C.

Ο ξηραντήρας (desiccator) είναι ένα κλειστό δοχείο που περιέχει έναν αποξηραντικό παράγοντα (desiccant).

Το κλείστρο φέρει λίπανση για ερμητική σφράγιση και ο αποξηραντικός παράγοντας τοποθετείται στην βάση του δοχείου, κάτω από διάτρητο δισκίο.



Efficiencies of drying agents

Agent	Formula	Water left in atmosphere ($\mu\text{g H}_2\text{O/L}$) ^a
Magnesium perchlorate, anhydrous	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0.2
“Anhydron”	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1-1.5\text{H}_2\text{O}$	1.5
Barium oxide	BaO	2.8
Alumina	Al_2O_3	2.9
Phosphorus pentoxide	P_4O_{10}	3.6
Calcium sulfate (Drierite) ^b	CaSO_4	67
Silica gel	SiO_2	70

Βιβλιογραφία

Harris D.C., **2016**. Quantitative Chemical Analysis, 9th Edition, W. H. Freeman and Company, NY.