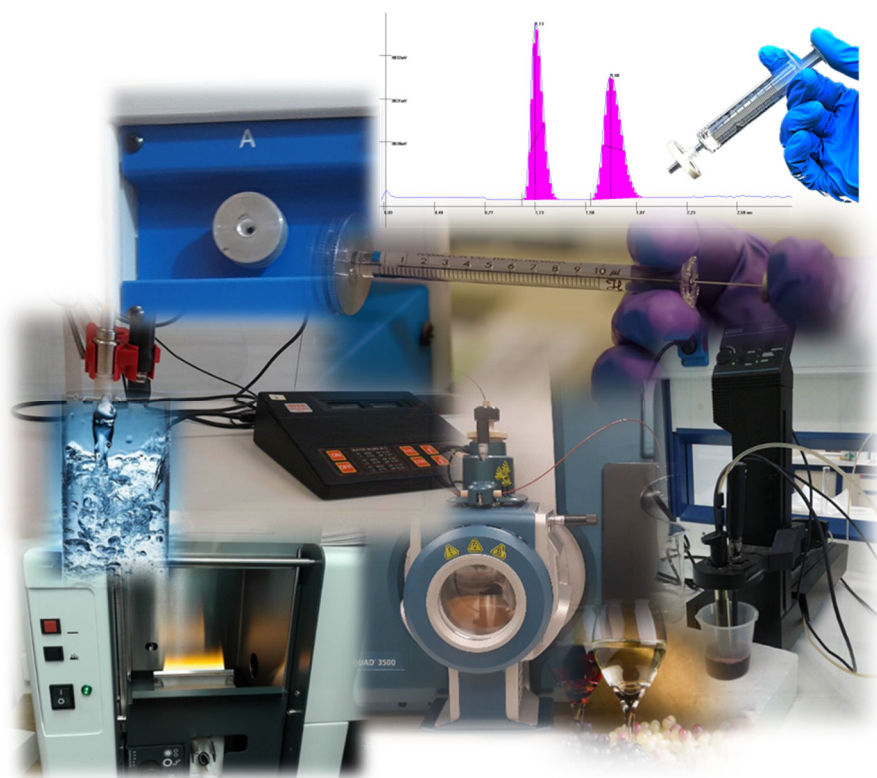


Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας Ι

Εργαστηριακές Σημειώσεις & Πειραματικές ασκήσεις



Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γιώργος Κουβαράκης

Γιάννης Σαριδάκης

Νίκος Χανιωτάκης

Σπύρος Περγαντής

Ηράκλειο - 2025

Περιεχόμενα

Γενικές Πληροφορίες	3
Κανόνες συμπεριφοράς και ασφάλειας στο εργαστήριο.....	4
Παράδοση Αναφοράς:	8
Γενικές Εισηγήσεις	9
Σημαντικά και δεκαδικά ψηφία:	9
Στατιστικά	11
• Μέση Τιμή δείγματος ($\bar{X}$):	11
• Τυπική Απόκλιση δείγματος (Standard Deviation - SD):	11
• Μέση τιμή πληθυσμού (μ):	11
• Τυπική Απόκλιση πληθυσμού (σ):	11
• Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ή τυπική αβεβαιότητα ($S\bar{X}$):	12
• Διάστημα εμπιστοσύνης (Student's t test):	12
Σφάλματα.....	13
1.Συστηματικά σφάλματα:	13
2.Τυχαία (ή ακαθόριστα) σφάλματα:.....	14
Κριτήρια για Απόρριψη Αμφίβολης Τιμής.....	15
• Dixon's Q test:.....	15
• Grubbs test:	15
Μονάδες Συγκέντρωσης Διαλύματος.....	16
Διαλύματα ακριβούς συγκέντρωσης.....	18
Καμπύλες Βαθμονόμησης	19
• Καμπύλη αναφοράς:	19
• Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας:	21
Τιτλοδότηση – Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις.....	22
Σιφώνια:	23

Πιπέτες ακριβείας μεταβλητού όγκου (μικροσιφώνια):.....	24
Πιπέτες για πτητικά διαλύματα	28
Σύριγγα υγρών:.....	32
Ζυγοί ακριβείας	35
Φιάλες αερίων σε υψηλή πίεση.....	37
Εισηγήσεις.....	41
Α) Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – Vis).....	41
Β) Ηλεκτρόδιο Υάλου.....	45
Άσκηση – Προσδιορισμός pKa του δείκτη bromothymol blue	47
Άσκηση – Ποτενσιομετρική μέτρηση του pH	56
Άσκηση – Ανάλυση Κρασιών	64
Άσκηση – Ανάλυση Λιπαρών Υλών - Ελαιόλαδο	87
Άσκηση – Αγωγιμομετρία	98
Άσκηση – Ανάλυση ιόντων K^+ στο νερό με επιλεκτικό Ηλεκτρόδιο	114
Άσκηση – Πολαρογραφικός προσδιορισμός ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+}	122
Βιβλιογραφία	139

Γενικές Πληροφορίες

Οι ασκήσεις που πραγματοποιούνται στο πλαίσιο των εργαστηρίων αναλυτικής χημείας στοχεύουν στην εξοικείωση των φοιτητών με τη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού, την οργανολογία, τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή χημικών αναλύσεων σε ποικιλία δειγμάτων και να εφαρμόσουν την διδασκόμενη θεωρία αποκτώντας την αντίστοιχη εργαστηριακή εμπειρία. Επιπροσθέτως καλλιεργείται η δυνατότητα επίλυσης των συνηθισμένων προβλημάτων που εμφανίζονται στις χημικές αναλύσεις, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται η εξοικείωση των φοιτητών με μεθοδολογίες στατιστικής ανάλυσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την αξιολόγηση των δειγμάτων.

Οι εργαστηριακές ασκήσεις πραγματοποιούνται σε ομάδες "κυκλικά" σε συγκεκριμένες ημερομηνίες οι οποίες καθορίζονται στην αρχή κάθε ακαδημαϊκού εξαμήνου.

Κάθε φοιτητής είναι υποχρεωμένος να έχει το προσωπικό του εργαστηριακό τετράδιο (Lab book) σε κάθε εργαστηριακή άσκηση, όπου καταγράφονται όλες οι λεπτομέρειες, σχετικά με την πειραματική μεθοδολογία και τον εξοπλισμό, οι οποίες είναι απαραίτητες για την διεξαγωγή της άσκησης όπως και τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Μετά το τέλος της εργαστηριακής άσκησης κάθε ομάδα παραδίδει στον υπεύθυνο του εργαστηρίου πρωτόκολλο συμπληρωμένο με τα αποτελέσματα που παρήχθησαν στο πλαίσιο της άσκησης.

Παράδειγμα:

Πρωτόκολλο καταγραφής μετρήσεων που χρησιμοποιείται στην εργαστηριακή άσκηση της πολαρογραφίας.

Πολαρογραφία			
Ημερομηνία:		/ /20	
Ομάδα:			

Cd ²⁺ (ppb)	Differential Pulse
τυφλό	
20	
30	
40	
50	
60	

Pb ²⁺ (ppb)	Differential Pulse
τυφλό	
30	
45	
60	
75	
90	

Cd ²⁺ (ppb)	Differential Pulse
τυφλό	
άγνωστο	

Pb ²⁺ (ppb)	Differential Pulse
τυφλό	
άγνωστο	

Όνομα	Επίθετο	ΑΜ	Βαθμός

λγιστο	ppb
Cd ²⁺	
Pb ²⁺	

10	
20	
30	
40	
50	

Κανόνες συμπεριφοράς και ασφάλειας στο εργαστήριο

Τα εργαστήρια χημείας γενικά αποτελούν ένα επικίνδυνο μέρος στο οποίο είναι δυνατόν να γίνει έκθεση σε πληθώρα κινδύνων οπότε η υιοθέτηση ορθών κανόνων συμπεριφοράς και εργασίας είναι αναγκαία για την ασφαλή παραμονή στο χώρο.

Βασικές αρχές ασφάλειας:

- 1) Αναγνωρίζω του κινδύνους
- 2) Αξιολογώ – Εκτιμώ το μέγεθος των κινδύνων
- 3) Ελαχιστοποιώ το μέγεθος των κινδύνων
- 4) Προετοιμάζομαι να αντιμετωπίσω καταστάσεις έκτακτης ανάγκης

Κατά τη παρουσία των φοιτητών στα Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας:

- Είναι υποχρεωτική η χρήση της εργαστηριακής ποδιάς, των προστατευτικών γυαλιών και γαντιών.
- Απαγορεύεται το κάπνισμα όπως και η κατανάλωση τροφίμων και ποτών.
- Οι φακοί επαφής απαγορεύονται.
- Θα πρέπει να γνωρίζετε που βρίσκονται το κουτί πρώτων βοηθειών, οι πυροσβεστήρες καθώς και τα ντους έκτακτης ανάγκης.
- Όλα τα προσωπικά αντικείμενα των φοιτητών που δεν είναι απαραίτητα για τη διεξαγωγή της εργαστηριακής άσκησης φυλάσσονται σε κατάλληλα ράφια εντός του εργαστηρίου.

Κατά τη διεξαγωγή των εργαστηριακών ασκήσεων:

- Η χρήση των οργάνων του Εργαστηρίου απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, αν υπάρχει οποιαδήποτε αμφιβολία στη λειτουργία τους, απευθυνθείτε στον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
- Για τον καθαρισμό των γυάλινων σκευών γίνεται χρήση νερού βρύσης με κατάλληλο απορρυπαντικό ενώ για το τελικό ξέπλυμα γίνεται **μόνο με απιονισμένο νερό** και **ποτέ με χαρτί**.
- Όταν αυτό είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων του απιονισμένου νερού από τα σκεύη γίνεται έκπλυση με μικρή ποσότητα του αντιδραστηρίου που θα χρησιμοποιηθεί.
- Όταν οι ανάγκες της εργαστηριακής άσκησης απαιτούν ξήρανση των σκευών γίνεται χρήση του φούρνου, όπου δεν πρέπει να τοποθετούνται κλειστά σκεύη καθώς και πλαστικά. Τα γυαλικά που είναι για ξήρανση θα πρέπει το τελικό πλύσιμο να είναι **μόνο με απιονισμένο νερό** και **όχι με ακετόνη**.

- Ποτέ δεν επιστρέφεται ποσότητα του αντιδραστηρίου που τυχόν περίσσεψε στην αρχική φιάλη, την βάζετε στο δοχείο με τα απόβλητα. Για τον λόγο αυτό πρέπει **να παίρνετε ακριβώς τις απαιτούμενες ποσότητες**.
- Η εργασία με επικίνδυνες ουσίες, τοξικές, πτητικές και εύφλεκτες, πρέπει να πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο εντός του απαγωγού.
- Το απιονισμένο νερό πρέπει να τοποθετείται στους υδροβολείς, απαγορεύεται το πλύσιμο δοχείων κατευθείαν από το κεντρικό δοχείο αποθήκευσης.
- Απαγορεύεται η χρήση σιφωνίων με το στόμα, πρέπει πάντα να χρησιμοποιείτε τα αντίστοιχα πουάρ.
- Όταν ένα αντιδραστήριο τελειώνει θα πρέπει να ενημερώνετε τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
- Αν ένα αντιδραστήριο χυθεί θα πρέπει να καθαρίζεται αμέσως.

Μετά το πέρας κάθε εργαστηριακής άσκησης οι φοιτητές οφείλουν να καθαρίσουν σύμφωνα με τις υποδείξεις του υπεύθυνου του εργαστηρίου:

- το χώρο εργασίας τους
- τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν
- καθώς και τον εργαστηριακό εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε.

Το τετράδιο εργαστηρίου (Lab Book)

Το τετράδιο του εργαστηρίου αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για όλους τους πειραματικούς χημικούς καθώς σε αυτό περιλαμβάνονται όλες οι πληροφορίες σχετικά με το πείραμα που διεξήχθη με σκοπό τη δυνατότητα αναπαραγωγής του πειράματος στο μέλλον από τον ίδιο ή από διαφορετικό πειραματιστή. Είναι ατομικό, συμπληρώνεται πριν τη διεξαγωγή κάθε εργαστηριακής άσκησης ενώ προστίθεται σε αυτό υλικό σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Το εργαστηριακό τετράδιο θα πρέπει να έχει **σκληρό εξώφυλλο** για την προστασία του στις συνθήκες εργαστηρίου και κατά προτίμηση να είναι σε **μικρό ή μεσαίο μέγεθος** ώστε να είναι πρακτικό στην χρήση του και επίσης να **μην είναι σπирάλ** ώστε να μη κόβονται εύκολα τα φύλλα του.

**Το βιβλίο του εργαστηρίου θα πρέπει να είναι αποκλειστικά μόνο
για τα εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας Ι και ΙΙ.**

Το εργαστηριακό τετράδιο πρέπει να περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

- **Τον τίτλο της εργαστηριακής άσκησης.**
- **Το σκοπό της εργαστηριακής άσκησης**, σε εύρος μιας παραγράφου αναφέρεται συνοπτικά το αντικείμενο και τον σκοπό της άσκησης.
- **Τη θεωρία - οργανολογία:** Συνοπτική παράθεση της βασικής θεωρίας και της λειτουργίας του κάθε οργάνου -συστήματος με επιγραμματική παρουσίαση των επιμέρους τμημάτων που αποτελείται.
- **Την πειραματική διαδικασία:** Αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, στην οποία περιλαμβάνονται οι παράμετροι των χειρισμού των οργάνων, οι παρασκευές των διαλυμάτων, οι αραιώσεις των προτύπων που πραγματοποιήθηκαν κατά την παρασκευή των διαλυμάτων, όπως και κάθε άλλο βήμα που έγινε και έχει επίδραση στην πειραματική διαδικασία.
- **Τα αποτελέσματα:** Συμπληρώνονται όλες οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα που παρήχθησαν κατά τη διεξαγωγή της εργαστηριακής άσκησης.

**Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος το lab Book συμπληρώνεται με σχόλια και παρατηρήσεις
καθώς και με ότι αλλαγές έχουν πραγματοποιηθεί.**

Εργαστηριακή αναφορά

Μετά το πέρας κάθε εργαστηριακής άσκησης παραδίδεται λεπτομερής αναφορά των αποτελεσμάτων της άσκησης η οποία πρέπει να έχει την ακόλουθη δομή:

1. Περίληψη

2. Αντιδραστήρια – Παράμετροι:

- a. Αντιδραστήρια, γυαλικά, σκεύη, κλπ.
- b. Παράμετροι οργάνου (σε όποια άσκηση είναι απαραίτητο)

3. Πειραματική διαδικασία:

(Περιγραφή πειράματος, δημιουργία διαλυμάτων και αραιώσεων)

4. Αποτελέσματα - Ανάλυση:

- i. Πειραματικές μετρήσεις
- ii. Υπολογισμοί - Στατιστικά - Διαγράμματα

5. Σχόλια - Σφάλματα

6. Συμπεράσματα

7. Βιβλιογραφία

Παράδοση Αναφοράς:

- Η αναφορά πραγματοποιείται ανά ομάδα.
- Θα είναι σε ηλεκτρονική μορφή, σε αρχείο pdf ή word ή με αντίστοιχο πρόγραμμα.
- Η παράδοση της γίνεται με αποστολή στο e-mail: gkouvelakis@uoc.gr
με **κοινοποίηση** σε όλα τα μέλη της ομάδας.
- Στον τίτλο του mail να πρέπει να αναφέρεται:
 - το **όνομα** της ομάδας
 - καθώς και ο **τίτλος** της πειραματικής άσκησης.

Αν κάποιο από τα παραπάνω δεν αναφέρονται στο e-mail (όνομα ομάδας και τίτλος πειραματικής άσκησης) καθώς δεν γίνει κοινοποίηση στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας **θα έχει επίπτωση στην βαθμολογία της αναφοράς.**

- Η παράδοση αναφορά είναι **έως μία εβδομάδα** μετά τη διεξαγωγή της κάθε πειραματικής άσκησης.
- Καθυστερημένη αναφορά θα έχει:

μείωση: 1 (ένα) βαθμό ανά ημέρα καθυστέρησης, μέχρι και 4 ημέρες.

Μετά το πέρας των 4 ημερών η αναφορά δεν θα γίνεται αποδεκτή.

Γενικές Εισηγήσεις

Σημαντικά και δεκαδικά ψηφία:

Ο όρος σημαντικά ψηφία αναφέρεται στον αριθμό των ψηφίων σε ένα αριθμητικό αποτέλεσμα, για τα οποία ο πειραματιστής έχει εμπιστοσύνη ότι είναι ακριβή. Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται από μία πειραματική μέτρηση έχει πάντοτε μία αβεβαιότητα η οποία οφείλεται στα σφάλματα, τυχαία και συστηματικά, που υπεισέρχονται στη μέτρηση. Για το λόγο αυτό το αποτέλεσμα της μέτρησης πρέπει να δίνεται με τον αριθμό των σημαντικών ψηφίων που επιτρέπει η πειραματική μέθοδος.

Για τον προσδιορισμό των σημαντικών ψηφίων μίας τιμής ακολουθούνται οι κανόνες:

1. Οι αριθμητικοί συντελεστές και οι φυσικές σταθερές θεωρείται ότι έχουν άπειρο πλήθος σημαντικών ψηφίων.
2. Παρουσία υποδιαστολής, ως τελευταίο σημαντικό ψηφίο καταμετράται το δεξιότερο ψηφίο, ακόμα κι αν είναι το μηδέν.
3. Τα μηδενικά ψηφία πριν από το πρώτο αριθμό δεν υπολογίζονται.
4. **Λογάριθμοι:** Όσα σημαντικά ψηφία έχει ο αριθμός που λογαριθμείται, τόσα ψηφία κρατάτε στην μάντισσα.

Παραδείγματα:

111.111	6 σημαντικά ψηφία
1110	4 σημαντικά ψηφία
1110.0	5 σημαντικά ψηφία
7.260×10^{14}	4 σημαντικά ψηφία
0.0001	1 σημαντικό ψηφίο
0.0100	3 σημαντικά ψηφία
$\log(339) = 2.5301997 \sim 2.530$	κρατάτε 3 ψηφία στη μάντισσα

Σημαντικά ψηφία κατά την πρόσθεση και την αφαίρεση

Στις προσθέσεις και στις αφαιρέσεις ο κανόνας είναι ότι το τελικό αποτέλεσμα θα έχει τόσα δεκαδικά ψηφία όσα είχε και η τιμή με τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία.

Παραδείγματα:

$$\begin{aligned} 8.91 - 6.434 &= 2.476 \sim 2.75 \quad (\text{δύο δεκαδικά}) \\ 6.82 - 6.731 &= 0.079 \sim 0.08 \quad (\text{δύο δεκαδικά}) \\ 3.7 + 0.682 &= 4.382 \sim 4.4 \quad (\text{ένα δεκαδικό}) \end{aligned}$$

Σημαντικά ψηφία κατά τον πολλαπλασιασμό και τη διαίρεση

Στους πολλαπλασιασμούς και στις διαιρέσεις το τελικό αποτέλεσμα θα έχει τόσα σημαντικά ψηφία όσα είχε και η τιμή με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία.

Παραδείγματα:

$$\frac{5.61 \times 7.891}{9.1} = 4.8647 \sim 4.9 \quad (\text{δύο σημαντικά ψηφία})$$

$$\frac{5.61 \times 7.891}{9} = 4.9187 \sim 4.92 \quad (\text{τρία σημαντικά ψηφία})$$

καθώς το 9 θεωρείται αριθμητικός συντελεστής και έχει άπειρα σημαντικά ψηφία (κανόνας 1)

Στρογγυλοποίηση

Συνήθως το αριθμητικό αποτέλεσμα των πράξεων δίνει ένα αριθμό με πολλά σημαντικά και δεκαδικά ψηφία. Κρατάτε τόσα σημαντικά και δεκαδικά ψηφία στο τελικό αποτέλεσμα σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες. Όμως η τιμή του τελευταίου ψηφίου επηρεάζεται από τα επόμενα σύμφωνα με τους κανόνες στρογγυλοποίησης.

Για τη στρογγυλοποίηση ο αριθμός μετά το τελευταίο αριθμό που έχει κρατηθεί γίνεται:

1. Αν έχει τη τιμή 1, 2, 3, 4 δεν επηρεάζεται και μένει ο ίδιος
2. Αν έχει τη τιμή 6, 7, 8, 9 στρογγυλοποιείται προς τα πάνω
3. Αν έχει τη τιμή 5:
 - a. Αν δεν έχει υπάρχει άλλος αριθμός μετά το 5 τότε:
 - I. αν το προηγούμενο ψηφίο είναι άρτιος παραμένει όπως είναι
 - II. αν το προηγούμενο ψηφίο είναι περιττός τότε αυξάνεται κατά μία μονάδα
 - b. Όμως αν υπάρχει άλλος αριθμός μετά το 5 τότε στρογγυλοποιείται προς τα πάνω

Παραδείγματα:

αν το αποτέλεσμα έχει 3 σημαντικά ψηφία τότε γίνεται

$$4.438 \sim 4.44 \quad (\text{κανόνας 2})$$

$$2.475 \sim 2.48 \quad (\text{κανόνας 3. a. II})$$

$$2.4851 \sim 2.49 \quad (\text{κανόνας 3. b})$$

Σύνθετες πράξεις

Προσοχή: Δεν πρέπει να γίνεται στρογγυλοποίηση στα ενδιάμεσα στάδια αλλά παρακολουθείται το σωστό αριθμό σημαντικών ψηφίων και στρογγυλοποιείται μόνο στο τελικό αποτέλεσμα.

Ισχύει ο κανόνας:

Το τελικό αποτέλεσμα δεν μπορεί να έχει μεγαλύτερη ακρίβεια από την ακρίβεια των αρχικών μετρήσεων.

Παράδειγμα:

Κατά την μέτρηση του pH ενός διαλύματος λαμβάνονται οι ακόλουθες οι τιμές 6.2, 6.4 και 6.5. Να υπολογίζεται την μέση τιμή δίνοντας το αποτέλεσμα με το σωστό αριθμό σημαντικών ψηφίων.

$$\bar{X} = \frac{6.2 + 6.4 + 6.5}{3} = \frac{19.1}{3} = 6.37 = 6.4$$

Καθώς το τελικό αποτέλεσμα δεν μπορεί να έχει μεγαλύτερη ακρίβεια από τις αρχικές μετρήσεις.

Στατιστικά

Σε ένα σύνολο πληθυσμού πχ 1000 δειγμάτων αναλύονται 5 ομάδες δειγμάτων (Α, Β, Γ, Δ και Ε) από τυχαία 50 δείγματα την κάθε φορά. Κάθε ομάδα έχει μια μέση τιμή και μια τυπική απόκλιση, όμως και ο συνολικός πληθυσμός έχει μια μέση τιμή και μια τυπική απόκλιση. Η μέση τιμή του πληθυσμού συμβολίζεται με το μ και η τυπική του απόκλιση με το σ , ενώ σε κάθε ομάδα δειγμάτων η μέση τιμή συμβολίζεται ως $\bar{X}$ και η τυπική απόκλιση ως S . Καθώς πολλές φορές είναι δύσκολο να αναλυθούν όλα τα δείγματα του πληθυσμού, αναλύονται μια ομάδα από αυτά και γίνεται εκτίμηση της μέσης τιμής του πληθυσμού σε ένα εύρος ακρίβειας. Αυτό το εύρος ακρίβειας ορίζεται από ένα συντελεστή (διάστημα εμπιστοσύνης) μαζί με την τυπική απόκλιση της μέσης τιμής.

- **Μέση Τιμή δείγματος ($\bar{X}$):**

Η μέση τιμή ή μέσος όρος προκύπτει από το πηλίκο της διαίρεσης του αθροίσματος των τιμών μιας μεταβλητής δια του συνολικού πλήθους τους σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

- **Τυπική Απόκλιση δείγματος (Standard Deviation - SD):**

Η τυπική απόκλιση S χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διασποράς ενός συνόλου n τιμών από τη μέση τιμή του συνόλου. Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης ενός συνόλου τιμών χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση, όπου $n-1$ είναι οι βαθμοί ελευθερίας.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

- **Μέση τιμή πληθυσμού (μ):**

Εκτός από την μέση τιμή του δείγματος ($\bar{x}$) υπάρχει και ο μέσος όρος πληθυσμού (μ). Έστω ότι σε ένα πληθυσμό από 1000 δείγματα, μετρούνται τυχαία μόνο τα 50, η μέση τιμή που υπολογίζεται από τα 50 αυτά δείγματα είναι η μέση τιμή του δείγματος ($\bar{x}$) ενώ αν μετρηθούν όλα και τα 1000, η μέση τιμή τους είναι ο μέσος όρος του πληθυσμού (μ).

Έτσι στη μέση τιμή του δείγματος ($\bar{x}$) το n είναι ο αριθμός των δειγμάτων ($n=50$):

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

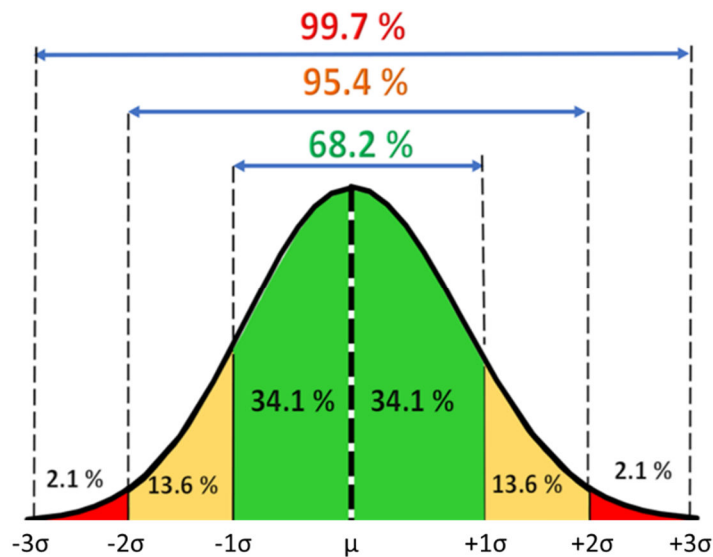
Ενώ στο μέσο όρο του πληθυσμού (μ) το N είναι ο αριθμός των δειγμάτων σε όλο τον πληθυσμό ($N=1000$):

$$\mu = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N}$$

- **Τυπική Απόκλιση πληθυσμού (σ):**

Η τυπική απόκλιση του πληθυσμού συμβολίζεται με το σ χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διασποράς όλου συνόλου των τιμών του πληθυσμού. Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$



Η κανονική κατανομή Gauss με την επισήμανση στις ζώνες που προκύπτουν σε απόσταση σ , 2σ και 3σ από τη μέση τιμή του πληθυσμού μ , για μια ομάδα δειγμάτων τα μ και σ γίνονται $\bar{X}$ και S αντίστοιχα.

- **Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ή τυπική αβεβαιότητα ($S_{\bar{X}}$):**

Σε μια μελέτη η μέση τιμή των δειγμάτων που έχουν αναλυθεί είναι μόνο μια προσέγγιση της μέσης τιμής του πληθυσμού, αν η μελέτη αυτή επαναληφθεί πολλές φορές θα υπάρχουν διαφορετικές μέσες τιμές του δείγματος. Το SEM (Standard Error of the Mean) περιγράφει την διασπορά αυτών των μέσων τιμών, μια μεγάλη τιμή δείχνει ότι οι μέσες τιμές έχουν μια μεγάλη διασπορά ενώ μια μικρή τιμή δείχνει ότι είναι ομαδοποιημένες. Το SEM είναι το μέτρο αβεβαιότητας της μέσης τιμής, όσο αυτή πλησιάζει το 0 τόσο το n πλησιάζει το άπειρο. Υπολογίζεται από την τυπική απόκλιση προς την τετραγωνική ρίζα του αριθμού των μετρήσεων (n):

$$S_{\bar{X}} = \frac{Sx}{\sqrt{n}}$$

- **Διάστημα εμπιστοσύνης (Student's t test):**

Το Student's t test είναι ένα στατιστικό εργαλείο που χρησιμοποιείται ως μέτρο για να συγκρίνει αποτελέσματα από διαφορετικά πειράματα. Από ένα περιορισμένο αριθμό δειγμάτων (n) δεν μπορεί να βρεθεί η μέση τιμή του πληθυσμού (μ) και η τυπική απόκλιση του πληθυσμού (σ), αυτά που μπορούν να υπολογιστούν είναι η μέση τιμή του δείγματος ($\bar{x}$) καθώς και η τυπική απόκλιση του δείγματος (S). Το διάστημα εμπιστοσύνης δείχνει μια εκτίμηση ότι η μέση τιμή του πληθυσμού (μ) βρίσκεται μέσα σε αυτό το εύρος, για το επιθυμητό όριο εμπιστοσύνης. Το διάστημα εμπιστοσύνης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{διάστημα εμπιστοσύνης} = \bar{x} \pm t \cdot S_{\bar{x}}$$

όπου: $S_{\bar{x}}$ είναι η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής και t είναι η τιμή του Student's t που για όριο εμπιστοσύνης 95% οι τιμές που παίρνει ανάλογα με τον αριθμό των μετρήσεων είναι:

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{95\%}$	12.706	4.303	3.182	2.776	2.571	2.447	2.365	2.306	2.262

Ισχύει ο κανόνας ότι όταν δίνεται ως $\pm$ της μέσης τιμής θα πρέπει να έχει ίδιο αριθμό δεκαδικών ψηφίων με τη μέση τιμή.

Σφάλματα

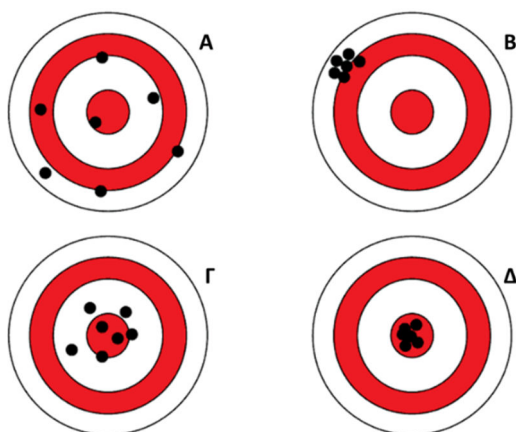
Κάθε φορά που πραγματοποιείται μία μέτρηση με κάποιο όργανο στο αποτέλεσμα αυτής υπεισέρχεται πάντα μία αβεβαιότητα. Η αβεβαιότητα αυτή σχετίζεται είτε με την απόκλιση από την πραγματική τιμή, η οποία εκφράζεται ως **ακρίβεια (accuracy)** είτε από την ασυμφωνία των αποτελεσμάτων που δίνει η επανάληψη μιας σειράς μετρήσεων του ίδιου μεγέθους, η οποία εκφράζεται ως **επαναληψιμότητα (precision)**.

Ακρίβεια (accuracy): Η ακρίβεια ενός αναλυτικού αποτελέσματος χαρακτηρίζεται από τη συμφωνία της πειραματικής τιμής με την πραγματική τιμή. Η απόκλιση του αποτελέσματος από την πραγματική τιμή αποδίδεται στην παρουσία **συστηματικού σφάλματος**.

Επαναληψιμότητα (precision): Η επαναληψιμότητα μιας σειράς μετρήσεων οι οποίες αφορούν στην ίδια μεταβλητή και έχουν πραγματοποιηθεί από ταυτόσημες συνθήκες χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων των επιμέρους μεταξύ τους. Η απόκλιση των αποτελεσμάτων των επιμέρους μετρήσεων αποδίδεται στην παρουσία **τυχαίου σφάλματος**.

Η αξιοπιστία μιας αναλυτικής μεθοδολογίας έγκειται στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προσφέρει, η οποία εκφράζεται μέσω της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας. Το παρακάτω παράδειγμα δείχνει την επίδραση της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας στο αποτέλεσμα μιας μέτρησης. Στις περιπτώσεις Α και Γ παρατηρείται ότι υπάρχει διασπορά των τιμών γύρω από το κέντρο του στόχου συμπεριφορά η οποία δηλώνει ότι στις μετρήσεις υπάρχει μικρή επαναληψιμότητα. Στις περιπτώσεις Β και Δ παρατηρείτε ότι οι μετρήσεις παρουσιάζουν υψηλή επαναληψιμότητα ωστόσο έχουν διαφορετική ακρίβεια. Η περίπτωση Β είναι ενδεικτική της παρουσίας συστηματικού σφάλματος στις μετρήσεις. Συνήθως όταν εκτελείται μία αναλυτική μέτρηση βρισκόμαστε στην περίπτωση Γ στην οποία υπάρχει ικανοποιητική ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα των στόχων:



Παράδειγμα	Ακρίβεια	Επαναληψιμότητα
Α	κακή	κακή
Β	κακή	καλή
Γ	καλή	κακή
Δ	καλή	καλή

**Η ακρίβεια επηρεάζεται από τα συστηματικά σφάλματα
ενώ η επαναληψιμότητα από τα τυχαία σφάλματα.**

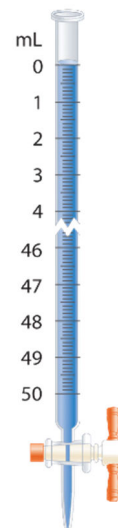
1. Συστηματικά σφάλματα:

Όταν κατά την διαδικασία της μέτρησης υπεισέρχονται παράγοντες, οι οποίοι **οφείλονται σε κατασκευαστικά θέματα των οργάνων** και επηρεάζουν σταθερά την μετρούμενη τιμή σε σχέση με την πραγματική οπότε αναφέρονται ως συστηματικά σφάλματα.

Το συστηματικό σφάλμα είναι μόνο θετικό ή μόνο αρνητικό.

Παραδείγματα:

- ο στη κακή βαθμονόμηση των οργάνων
 - Σφάλμα στη βαθμονόμηση ενός σιφωνίου
 - Σφάλμα στη βαθμονόμηση της προχοΐδας
 - Σφάλμα ενός pH-μέτρου λόγω κακής βαθμονόμησης κ.α.
- ο στη λανθασμένη λειτουργία των οργάνων
- ο σε εξωτερικά αίτια που μπορεί να αλλάξουν τα αποτελέσματα του πειράματος (υγρασία, πίεση, θερμοκρασία κ.λπ.)



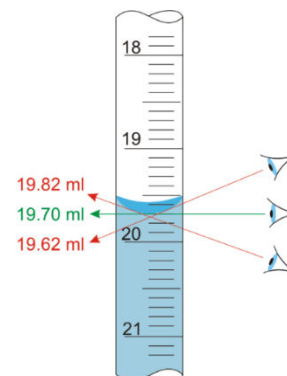
Το συστηματικό σφάλμα είναι σταθερό, μπορεί να ανιχνευθεί και να διορθωθεί.

2. Τυχαία (ή ακαθόριστα) σφάλματα:

Είναι το σφάλμα που οφείλεται σε μη ελεγχόμενες παραμέτρους, οι οποίες υπεισέρχονται σε μια μέτρηση και **έχει άμεση σχέση με τον πειραματιστή**. Το τυχαίο σφάλμα δεν είναι σταθερό και επανάληψη της μέτρησης θα δώσει διαφορετική τιμή στο σφάλμα. Έχει την ίδια πιθανότητα να είναι **θετικό ή αρνητικό**.

Παραδείγματα:

- ο Μη καθαρά γυαλικά ή αντιδραστήρια
- ο Σφάλματα που οφείλονται στο παρατηρητή
 - Λάθος στην ανάγνωση της ένδειξης της προχοΐδας
 - Λάθος στη ποσότητα που προστέθηκε



**Το τυχαίο σφάλμα δεν μπορεί να εξαλειφθεί
αλλά μπορεί να μειωθεί με πολλές επαναλήψεις των μετρήσεων στο πείραμα.**

Ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από την επανάληψη των μετρήσεων παρέχουν την τιμή του τυχαίου σφάλματος της μέτρησης.

Γενικά μπορεί να θεωρηθεί ότι τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται στον εξοπλισμό
ενώ τα τυχαία στον αναλυτή.

Κριτήρια για Απόρριψη Αμφίβολης Τιμής

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όταν τα δεδομένα περιέχουν μια τιμή η οποία φαίνεται να διαφέρει πολύ από τις υπόλοιπες, ή από το μέσο όρο, πρέπει να υπάρξει η ερώτηση εάν η τιμή αυτή πρέπει να κρατηθεί ή όχι. Υπάρχουν διάφορα στατιστικά εργαλεία που μπορούν να βοηθήσουν για να αποφασιστεί αν θα κρατηθεί ή όχι η υπό αμφισβήτηση τιμή, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, ο αναλυτής μπορεί να απορρίψει ένα αποτέλεσμα με 95% εμπιστοσύνη ότι μια ακραία τιμή είναι σημαντικά διαφορετική από τα άλλα αποτελέσματα στο σύνολο δεδομένων.

- **Dixon's Q test:**

Η δοκιμή Q περιλαμβάνει τη διαίρεση της διαφοράς μεταξύ της ακραίας τιμής και της πλησιέστερης τιμής στο σύνολο με το εύρος, που δίνει ένα πηλίκιο Q. **Το εύρος υπολογίζεται πάντα συμπεριλαμβάνοντας το ακραίο σημείο**, το οποίο είναι αυτόματα η μεγαλύτερη ή η μικρότερη τιμή στο σύνολο δεδομένων. Εάν το πηλίκιο είναι μεγαλύτερο από το θεωρητικό για όριο εμπιστοσύνης 95%, τότε η ακραία τιμή μπορεί να απορριφθεί. Αυτό το τεστ εφαρμόζεται ως ακολούθως :

Αρχικά τοποθετούνται όλα τα δεδομένα με αύξουσα σειρά και υπολογίζεται το $Q_{\text{πειραματικό}}$ από τη παρακάτω σχέση:

$$Q_{\text{πειραματικό}} = \frac{|X_{\text{αμφισβ}} - X_{\text{πλησιεστ}}|}{X_{\text{μεγ}} - X_{\text{ελαχ}}}$$

όπου: $X_{\text{αμφιβ}}$ είναι η αμφίβολη τιμή

$X_{\text{πλησιεστ}}$ είναι η τιμή που είναι πλησιέστερα στην αμφισβητούμενη

$X_{\text{μεγ}}$ και $X_{\text{ελαχ}}$ είναι η μεγαλύτερη και η μικρότερη τιμή αντίστοιχα (δηλ. το εύρος των τιμών) που πάντα μία από αυτές είναι και η αμφισβητούμενη τιμή.

Στη συνέχεια συγκρίνεται την τιμή του πειραματικού Q με το θεωρητικό που δίνεται σε πίνακες, εάν $Q_{\text{πειραματικό}}$ είναι μεγαλύτερο από το $Q_{\text{θεωρητικό}}$ τότε η τιμή απορρίπτεται. Το Q-test δεν πρέπει να χρησιμοποιείται περισσότερο από δύο φορές συνεχώς.

N	3	4	5	6	7
Q θεωρητικό (95%)	0.970	0.829	0.710	0.625	0.568

- **Grubbs test:**

Η δοκιμή βασίζεται στη διαφορά του μέσου όρου του δείγματος και στα πιο ακραία δεδομένα λαμβάνοντας υπόψη την τυπική απόκλιση

Αρχικά συμπεριλαμβανόμενης της ύποπτης μέτρησης, υπολογίζεται η μέση τιμή ($\bar{X}$) και η τυπική απόκλιση S, από αυτά υπολογίζεται το $G_{\text{πειραματικό}}$ από την παρακάτω σχέση:

$$G_{\text{πειραματικό}} = \frac{|X_{\text{αμφισβ}} - \bar{X}|}{S}$$

και συγκρίνεται με το θεωρητικό, εάν $G_{\text{πειραματικό}} > G_{\text{θεωρητικό}}$ τότε η τιμή απορρίπτεται. Το Grubbs-test μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μία φορά.

N	3	4	5	6	7
G θεωρητικό (95%)	1.153	1.463	1.672	1.822	1.938

Μονάδες Συγκέντρωσης Διαλύματος

Η συγκέντρωση του αναλύτη σε ένα διάλυμα είναι δυνατόν να εκφραστεί με διάφορους τρόπους ανάλογα με την ποσότητα που περιέχεται σε αυτό. Οι πιο συνήθεις εκφράσεις της συγκέντρωσης του αναλύτη που περιέχεται σε ένα διάλυμα είναι οι ακόλουθες:

- **Μοριακότητα (Molarity, M):** είναι τα mol της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1 lit υδάτινου διαλύματος.

$$M = \frac{\text{αριθμός mol διαλυμένης ουσίας}}{1 \text{ lit διαλύματος νερού}}$$

- **Κανονικότητα Normality (N):** είναι τα γραμμοϊσοδύναμα (eq) της διαλυμένης που περιέχονται σε 1 lit υδάτινου διαλύματος.

$$N = \frac{\text{αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων διαλυμένης ουσίας}}{1 \text{ lit διαλύματος νερού}}$$

- **Επί τοις εκατό περιεκτικότητα:**

- $\% \frac{w}{w}$ (% περιεκτικότητα βάρος κατά βάρος)

Εκφράζει τα g διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100 g διαλύματος

- $\% \frac{w}{v}$ (% περιεκτικότητα βάρος κατά όγκο)

Εκφράζει τα g διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100 ml διαλύματος

- $\% \frac{v}{v}$ (% περιεκτικότητα όγκο κατά όγκο)

Εκφράζει τα mL διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100 ml διαλύματος

- **Μάζα προς όγκο:**

- $\frac{g}{lit}$ (g διαλυμένης ουσίας ανά lit δείγματος)

- $\frac{mg}{ml}$ (mg διαλυμένης ουσίας ανά ml διαλύματος)

- $\frac{\mu g}{lit}$ (μl διαλυμένης ουσίας ανά lit διαλύματος)

- **Οι εκφράσεις "μέρη ανά ..." (parts per ...)**

- **ppm** (parts per million, μέρη στο εκατομμύριο), η οποία αντιστοιχεί σε καθαρό αριθμό 10^{-6}

- **ppb** (parts per billion, μέρη στο δισεκατομμύριο), η οποία αντιστοιχεί σε καθαρό αριθμό 10^{-9}

- **ppt** (parts per trillion, μέρη στο τρισεκατομμύριο), η οποία αντιστοιχεί σε καθαρό αριθμό 10^{-12}

Μόνο στα υδατικά διαλύματα καθώς η πυκνότητα του νερού είναι $1 \frac{Kg}{lit}$ ισχύει:

➤ το **1 ppm** αντιστοιχεί σε $1 \frac{mg}{lit}$

➤ το **1 ppb** αντιστοιχεί σε $1 \frac{\mu g}{lit}$

➤ το **1 ppt** αντιστοιχεί σε $1 \frac{ng}{lit}$

Προσοχή: όταν το διάλυμα δεν είναι υδατικό για γίνει η αντιστοίχιση της συγκέντρωσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η **πυκνότητα του τελικού διαλύματος**.

Παράδειγμα 1: Για να παρασκευαστεί ένα πρότυπο διάλυμα ιόντων Na^+ , ζυγίζονται 0.0250 g NaCl και διαλύονται σε 250 ml νερού. Ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ σε ppm; Δίνονται το μοριακό βάρος του NaCl 58.44, και το ατομικό βάρος του $\text{Na}^+=22.99$.

Απάντηση: Τα 0.0250 g NaCl σε 250 ml είναι 0.250 lit απιονισμένο νερό (διάλυμα Α) οπότε:

$$C_A = \frac{m}{v} = \frac{0.0250 \text{ g}}{0.250 \text{ lit}} = 0.100 \frac{\text{g}}{\text{lit}} \text{ NaCl}$$

Διαιρώντας με το MW του NaCl γίνεται $C_B = \frac{0.100 \text{ mole}}{58.44 \text{ lit}} = 0.00171 \text{ M NaCl}$

Τα mole NaCl είναι ίδια με τα mole Na^+ καθώς έχει πλήρη διάσπαση σε υδατικό διάλυμα οπότε θα είναι: 0.00171 M Na^+ .

Πολλαπλασιάζεται με το ατομικό βάρος του Na^+ και τα mole γίνονται μάζα, οπότε:

$$0.00171 * 22.99 \frac{\text{g}}{\text{lit}} = 0.03934 \frac{\text{g}}{\text{lit}} \text{ Na}^+ \text{ ή αλλιώς } 39.34 \frac{\text{mg}}{\text{lit}} \text{ Na}^+.$$

Στα υδατικά διαλύματα ισχύει ότι **1 ppm = 1 $\frac{\text{mg}}{\text{lit}}$** , οπότε η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ θα είναι 39.34 ppm.

Παράδειγμα 2: Ζυγίζονται 0.5 mg πρωτεΐνης και προστίθενται 5 ml μεθανόλης, 0.5 ml οξικού οξέος και το διάλυμα αραιώνεται με απιοντισμένο νερό σε τελικό όγκο 50 ml. Ποια είναι η συγκέντρωση της πρωτεΐνης σε ppm; Δίνονται οι πυκνότητες σε Kg/l: για το H_2O 1.000, την MeOH 0.792 και για το CH_3COOH 1.049.

Απάντηση: Ζυγίζονται 0.5 mg πρωτεΐνης σε τελικό όγκο διαλύματος 50 ml (0.050 lit) οπότε:

$$C = \frac{m}{v} = \frac{0.5 \text{ mg}}{0.050 \text{ lit}} = 10 \frac{\text{mg}}{\text{lit}} \text{ πρωτεΐνης}$$

Όμως το τελικό διάλυμα δεν είναι υδατικό, περιέχει ποσότητες οργανικών διαλυτών (μεθανόλη και οξικού οξέος) έτσι δεν ισχύει ο κανόνα $1 \frac{\text{mg}}{\text{lit}} = 1 \text{ ppm}$, αυτός ισχύει μόνο τα υδατικά διαλύματα λόγω του ότι η πυκνότητα του νερού είναι $1.00 \frac{\text{Kg}}{\text{lit}}$. Όταν το διάλυμα δεν είναι υδατικό ή είναι μίγμα διαλυτών, θα πρέπει να υπολογιστεί η πυκνότητα του τελικού διαλύματος. Θεωρώντας ότι η διάλυση της πρωτεΐνης δεν επηρεάζει τον τελικό όγκο του διαλύματος. Καθώς από τα 50 ml του διαλύματος, τα 5 ml είναι η μεθανόλη, τα 0.5 ml το οξικό οξύ και τα υπόλοιπα (44.5 ml) είναι το απιοντισμένο νερό, η πυκνότητά του τελικού διαλύματος θα είναι:

$$\begin{aligned} D &= \frac{D_{\text{MeOH}} * V_{\text{MeOH}} + D_{\text{CH}_3\text{COOH}} * V_{\text{CH}_3\text{COOH}} + D_{\text{H}_2\text{O}} * V_{\text{H}_2\text{O}}}{v} \\ &= \frac{0.792 \frac{\text{Kg}}{\text{lit}} * 0.005 \text{ lit} + 1.049 \frac{\text{Kg}}{\text{lit}} * 0.0005 \text{ lit} + 1.000 \frac{\text{Kg}}{\text{lit}} * 0.0445 \text{ lit}}{0.050 \text{ lit}} \\ &= 0.9797 \frac{\text{Kg}}{\text{lit}} \end{aligned}$$

Έτσι η συγκέντρωση του διαλύματος σε ppm θα είναι:

$$C = 10 \frac{\text{mg}}{\text{lit}} = 10 * 10^{-6} \frac{\text{Kg}}{\text{lit}} = \frac{10 * 10^{-6}}{0.9797} = 10.21 * 10^{-6} = \mathbf{10.21 \text{ ppm πρωτεΐνης.}}$$

Διαλύματα ακριβούς συγκέντρωσης

Τα διαλύματα ακριβούς συγκέντρωσης πολλές φορές χρησιμοποιούνται ως πρότυπα διαλύματα για την βαθμονόμηση ενός οργάνου είτε για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς μέσω της οποίας επιτυγχάνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός αναλύτη. Όταν τα διαλύματα είναι μικρής συγκέντρωσης, για την παρασκευή ενός διαλύματος ακριβούς συγκέντρωσης παρασκευάζεται ένα πρότυπο διάλυμα με υψηλότερη συγκέντρωση (κατά τουλάχιστον μία με δύο τάξεις μεγέθους) το οποίο στη συνέχεια αραιώνεται προκειμένου να παρασκευαστεί το διάλυμα με την επιθυμητή συγκέντρωση.

Η παρασκευή ενός πρότυπου διαλύματος συνήθως ξεκινά με την ζύγιση συγκεκριμένης μάζας της χημικής ένωσης και διάλυση της στον επιθυμητό διαλύτη. Λόγω του ότι η ακρίβεια ενός αναλυτικού ζυγού περιορίζεται στα 4 δεκαδικά ψηφία, γίνεται αντιληπτό ότι η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων είναι αδύνατη όταν η μάζα που πρέπει να ζυγιστεί είναι της τάξης των 0.1 mg. Προκειμένου να εξαλειφθούν τα σφάλματα που εισάγονται από τους περιορισμούς στη ζύγιση πραγματοποιείται παρασκευή διαλύματος υψηλότερης συγκέντρωσης έτσι ώστε η μάζα της ουσίας που θα ζυγιστεί να είναι εντός των ορίων του αναλυτικού ζυγού.

Παράδειγμα: Παρασκευή διαλύματος 0.001 M KCl 100 ml ακριβούς συγκέντρωσης.

Τα 0.001 M αντιστοιχούν σε 0.001 mol/lit. Το KCl έχει μοριακό βάρος 74.5513, έτσι στα 100 ml διαλύματος αντιστοιχούν 0.0075 g KCl. Χρησιμοποιείται ζυγός των 4^{ων} δεκαδικών για τη ζύγιση της ποσότητας αυτής, καθώς το σφάλμα στο 4^ο δεκαδικό είναι αρκετά μεγάλο δημιουργείται μεγάλο σφάλμα. Για τον λόγο αυτό ζυγίζεται μια ποσότητα 10 φορές μεγαλύτερη, δηλ. 0.0750 g (0.0746) έτσι περιορίζεται πολύ το σφάλμα της ζύγισης.

Διαλύεται την ποσότητα που έχετε ζυγίσει σε 100 ml απιονισμένο νερό με την χρήση ογκομετρικής φιάλης, δημιουργώντας έτσι ένα διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 0.01 M που είναι 10 φορές πιο πυκνό από το διάλυμα που θέλετε να παρασκευάσετε.

Για την παρασκευή του τελικού διαλύματος γίνεται μια απλή αραιώση:

$$C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} = C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}} \rightarrow$$

$$V_{\text{αρχ.}} = \frac{0.001\text{M} \cdot 100\text{ml}}{0.01\text{M}} \rightarrow$$

$$V_{\text{αρχ.}} = 10 \text{ ml}$$

Με την χρήση του κατάλληλου σιφωνίου ή με πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου μεταφέρεται η απαιτούμενη ποσότητα του αρχικού διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και αραιώνεται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό. Έτσι έχετε παρασκευάσει ένα διάλυμα 0.001M KCl ακριβούς συγκέντρωσης.

Καμπύλες Βαθμονόμησης

- **Καμπύλη αναφοράς:**

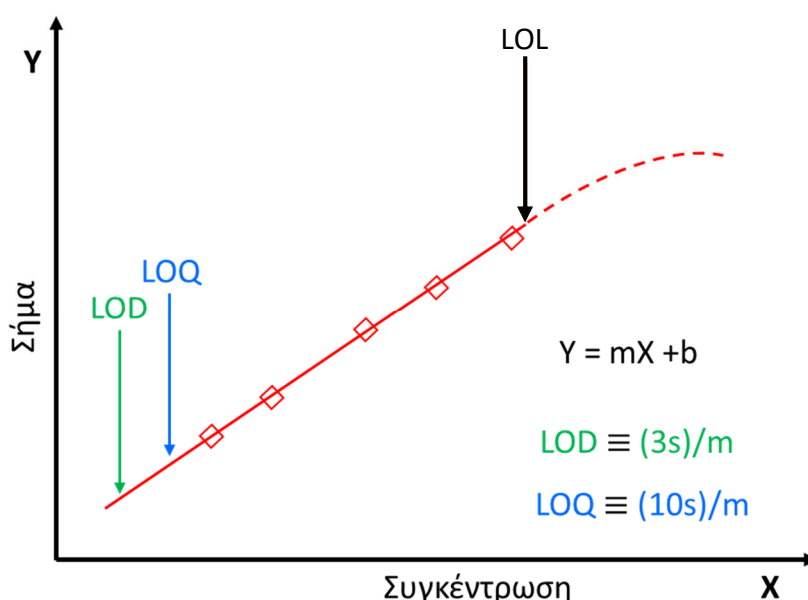
Η καμπύλη αναφοράς αποτελεί μια συνάρτηση, η οποία συνδέει την τιμή του μετρούμενου σήματος με την συγκέντρωση του αναλύτη στο διάλυμα και χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αναλύτη σε ένα άγνωστο διάλυμα. Για την παρασκευή της καμπύλης αναφοράς πραγματοποιείται μέτρηση πρότυπων διαλυμάτων ακριβούς συγκέντρωσης.

Σε μια καμπύλη αναφοράς στον άξονα των X τοποθετούνται οι συγκεντρώσεις του αναλυτή και στον άξονα των Y οι μετρήσεις, η εξίσωση προκύπτει με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και δίνει μια εξίσωση πρώτου βαθμού που έχει την μορφή:

$$Y = m \cdot X + b$$

όπου: **m** η κλίση της ευθείας

b μια σταθερά



Σχηματική αναπαράσταση καμπύλης αναφοράς στην οποία επισημαίνεται: το όριο γραμμικότητας, το όριο ανίχνευσης και το όριο ποσοτικοποίησης.

- **Ευαισθησία (Sensitivity, m):**

Είναι η μεταβολή του σήματος προς την μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλυτή, δηλαδή είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης. Δίνει την ικανότητα της μεθόδου να διακρίνει μικρές διαφορές στην αναλυόμενη ουσία, όσο πιο απότομη είναι η κλίση τόσο πιο ευαίσθητη είναι η μέθοδος καθώς μικρή αλλαγή στη συγκέντρωση θα έχει μεγάλη μεταβολή στο σήμα

Ευαισθησία = κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης

- **Όριο γραμμικότητας (limit of linearity, LOL):**

Ιδανικά μία καμπύλη αναφοράς αναμένεται να διατηρεί τη γραμμική συμπεριφορά σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων του αναλύτη, ωστόσο πειραματικά η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται για ένα συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων. Η τιμή της συγκέντρωσης του αναλύτη πάνω από την οποία παύει η γραμμική συμπεριφορά της καμπύλης αναφέρεται ως όριο γραμμικότητας (Limit Of Linearity, LOL).

Όταν δεν υπολογίζεται το όριο γραμμικότητας, τότε ως όριο θα χρησιμοποιείται η τιμή του μεγαλύτερου προτύπου της καμπύλης Βαθμονόμησης.

➤ **Όριο Ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD):**

Είναι η μικρότερη ποσότητα ουσίας που μπορεί να ανιχνευθεί με την συγκεκριμένη μέθοδο. Δίνει σήμα σημαντικά διαφορετικό από το λευκό, η τιμή αυτή δεν αποτελεί αξιόπιστη μέτρηση, είναι απλά μία τιμή συγκέντρωσης πάνω από αυτή του τυφλού.

$$\text{Όριο ανίχνευσης} \equiv \frac{3 \cdot s}{m}$$

όπου: m η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης
 s η τυπική απόκλιση της κλίσης

➤ **Όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification, LOQ):**

Είναι η μικρότερη ποσότητα που μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια, δηλαδή να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και επαναληψιμότητα.

$$\text{Όριο ποσοτικοποίησης} \equiv \frac{10 \cdot s}{m}$$

όπου: m η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης
 s η τυπική απόκλιση της κλίσης

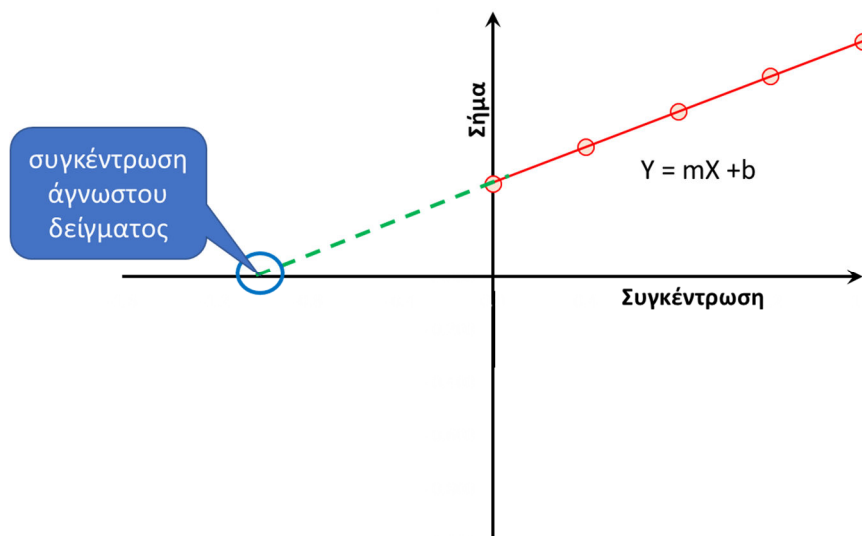
Σε ένα άγνωστο δείγμα αν η τιμή του αποτελέσματος είναι:

- **Μικρότερη από το όριο ανίχνευσης (τιμή < LOD):**
Ως αποτέλεσμα δίνεται το όριο ανίχνευσης της μεθόδου καθώς δεν μπορεί να δοθεί τιμή μικρότερη από αυτό.
- **Μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης αλλά μικρότερη από το όριο ποσοτικοποίησης (LOD < τιμή < LOQ):**
Η τιμή του αποτελέσματος δεν έχει μεγάλη ακρίβεια, δίνεται όμως με **επιφύλαξη** ως αποτέλεσμα καθώς είναι μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης.
- **Μεγαλύτερη από το όριο ποσοτικοποίησης και μικρότερη από το μεγαλύτερο πρότυπο της καμπύλης βαθμονόμησης (LOQ < τιμή < μεγαλύτερο πρότυπο):**
Η τιμή του αποτελέσματος έχει την ακρίβεια της μεθόδου, θεωρείται αξιόπιστη και δίνεται κανονικά.
- **Μεγαλύτερη από το μεγαλύτερο πρότυπο της καμπύλης βαθμονόμησης (τιμή > μεγαλύτερο πρότυπο):**
Η τιμή του αποτελέσματος δεν έχει μεγάλη ακρίβεια, δίνεται όμως με **επιφύλαξη** ως αποτέλεσμα καθώς είναι μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης.

- **Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας:**

Αρχικά κατασκευάζεται η καμπύλη, που στον άξονα των Y είναι οι οι μετρήσεις και στον άξονα των X οι συγκεντρώσεις του πρότυπου δείγματος που έχει προστεθεί, η εξίσωση προκύπτει με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και δίνει μια εξίσωση πρώτου βαθμού που έχει την μορφή:

$$Y = m \cdot X + b$$



Η προέκταση της ευθείας στο σημείο που τέμνει τον άξονα των X είναι η συγκέντρωση του άγνωστου δείγματος, δηλαδή όταν δηλαδή $Y=0$. Έτσι λύνοντας της εξίσωσης ως προς το X, υπολογίζεται η συγκέντρωση του άγνωστου δείγματος:

$$X = |-b/m|$$

Το αποτέλεσμα θα πρέπει να έχει πάντα θετική τιμή, καθώς η συγκέντρωση δεν μπορεί να έχει αρνητικές τιμές.

Η μέθοδος της προσθήκης γνωστής ποσότητας χρησιμοποιείται όταν στα άγνωστα δείγματα υπάρχει επίδραση της μήτρας στις μετρήσεις και έτσι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απλή καμπύλη αναφοράς. Προστίθοντας σταδιακά ποσότητα της ένωσης που μελετάται, καταγράφεται η μεταβολή που προκαλεί στο σήμα η συγκεκριμένη ένωσης, ανεξάρτητα από την επίδραση που έχει η μήτρα του.

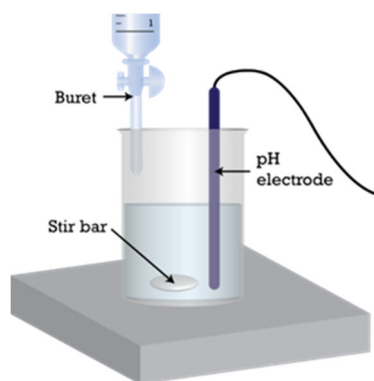
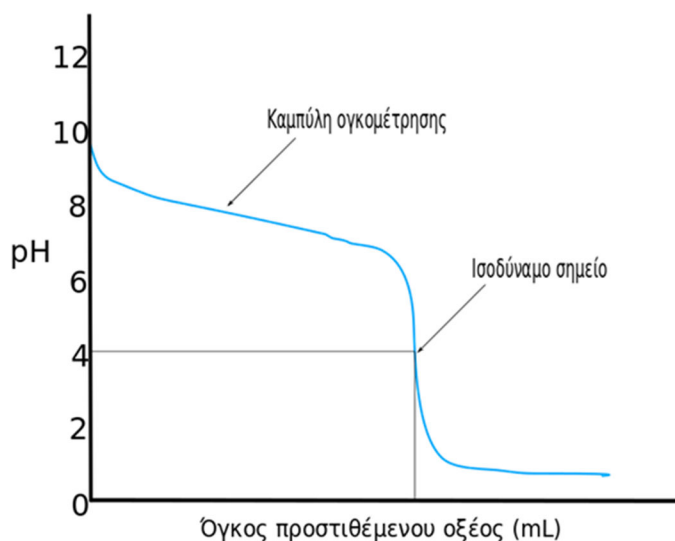
Τιτλοδότηση – Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις

Σε πολλές ασκήσεις του εργαστηρίου θα χρειαστεί να κάνετε αρκετές τιτλοδοτήσεις.

- **Τιτλοδότηση** είναι η διαδικασία κατά την οποία μια ουσία (τιτλοδότης) προστίθεται σε μία άλλη (αναλυτής) και παρατηρείται με την χρήση ενός δείκτη ή ποτενσιομετρικά μέχρι να αντιδράσει όλος ο αναλύτης. Από την απαιτούμενη ποσότητα (**τελικό σημείο**) υπολογίζεται η ποσότητα του αναλυτή.



- **Ποτενσιομετρική Τιτλοδότηση** είναι η διαδικασία η οποία συνεχίζεται μέχρι το τέλος, καταγράφεται ποτενσιομετρικά (συνήθως με τη χρήση κάποιου ηλεκτροδίου) και δημιουργείται ένα σιγμοειδές διάγραμμα, της καταγραφής του σήματος ως προς τον όγκο κατανάλωσης του τιτλοδότη, από το οποίο υπολογίζεται το **ισοδύναμο σημείο** του.

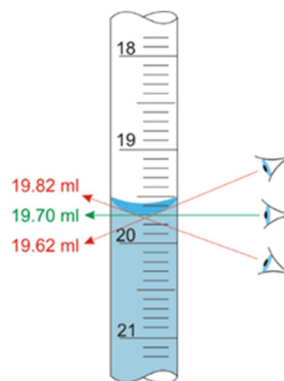


- **Προχοΐδα:**

Κάθε φορά πριν την χρήση της θα πρέπει να γίνεται ένα πολύ καλό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με τον τιτλοδότη που θα χρησιμοποιηθεί.

Κατά το γέμισμα της χρειάζεται προσοχή ώστε:

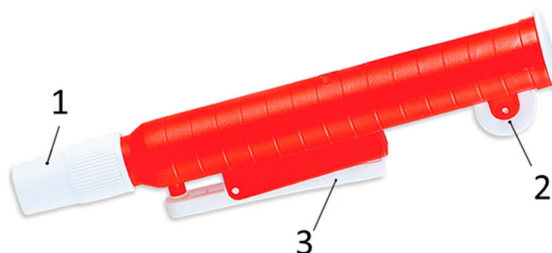
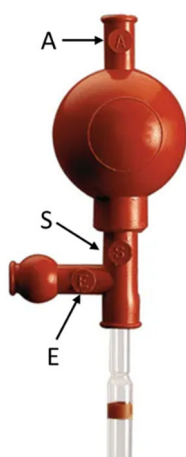
- α. **Να μην δημιουργηθεί κάποια φυσαλίδα**, συνήθως όταν δημιουργείται εγκλωβίζεται στο μέρος κάτω από την στρόφιγγα. Στην περίπτωση αυτή για την απομάκρυνση της ανοίγεται απότομα την στρόφιγγα ώστε η δυνατή ροή να μπορέσει να την απομακρύνει.



- β. Η προχοΐδα θα πρέπει να γεμίσει πλήρως με τον τιτλοδότη δηλ. να ξεκινήσει από το την ένδειξη μηδέν (0). Θα πρέπει το κάτω μέρος του κώνου να είναι ακριβώς στο μηδέν, κοιτάζοντας όμως στο ίδιο επίπεδο, διαφορετικά η ένδειξη είναι λάθος.

Σιφώνια:

Υπάρχουν δύο ειδών σιφώνια, τα πληρώσεων και τα μέτρησης. Τα πληρώσεων έχουν καλύτερη ακρίβεια από τα μέτρησης και για τον λόγο αυτό προτιμώνται όταν αυτό είναι δυνατό. Για την αναρρόφηση των διαλυμάτων χρησιμοποιούνται δύο τύπων πουάρ:



1. Τα πουάρ με τρεις βαλβίδες (A, S και E), την A (air) για να αδειάσει η φούσκα από τον αέρα, η S (sample) για να τραβήξετε το δείγμα και η E (empty) για να αδειάσετε το περιεχόμενο του σιφωνίου.

Πως γίνεται η χρήση του:

Αρχικά πιέζεται η βαλβίδα A και ταυτόχρονα πιέζεται και η φούσκα απομακρύνεται ο αέρας από αυτή. Στη συνέχεια τοποθετείται το σιφώνιο μέσα στο διάλυμα και πιέζοντας την βαλβίδα S η φούσκα τραβάει αέρα από το σιφώνιο και έτσι γίνεται αναρρόφηση του δείγματος μέσα σε αυτό. Τέλος, πιέζεται η βαλβίδα E η οποία σπάει το κενό, με αποτέλεσμα να μπαίνει αέρας στο σιφώνιο και να αδειάζει το διάλυμα με την βοήθεια της βαρύτητας.

2. Το πουάρ με την ροδέλα αποτελείται από ένα σύνδεσμο (1) στο κάτω μέρος όπου τοποθετείται το σιφώνιο, την ροδέλα του εμβόλου (2) και το μοχλό απομάκρυνσης (3)

Πως γίνεται η χρήση του:

Αρχικά τοποθετείται το σιφώνιο στον σύνδεσμο στο κάτω μέρος στη συνέχεια με την ροδέλα μετακινείται το εσωτερικό έμβολο και μέσω της υποπίεσης που δημιουργείται γίνεται αναρρόφηση του

δείγματος στο σιφώνιο. Τέλος πιέζοντας τον μοχλό απομάκρυνσης σπάει το κενό, μπαίνει αέρας στο σιφώνιο και αδειάζει με την βοήθεια της βαρύτητας. Δεν αδειάζεται ποτέ το σιφώνιο γυρνώντας την ροδέλα, πάντα θα πρέπει να πιέζεται τον μοχλό απομάκρυνσης ώστε να σπάει το κενό και να αδειάζει με την βοήθεια της βαρύτητας.

Προσοχή:

- Προσοχή το σιφώνιο θα πρέπει να αδειάσει με την βοήθεια της βαρύτητας, δεν θα πρέπει να το υποβοηθήσετε. Η σταγόνα που παραμένει μέσα στο σιφώνιο είναι μέσα στο συστηματικό σφάλμα που έχει δοθεί από τον κατασκευαστή.
- Δεν πρέπει γυρίζετε ποτέ το σιφώνιο ανάποδα, υπάρχει ο κίνδυνος καθώς το σιφώνιο είναι πλάγια το διάλυμα να πάει στο πουάρ, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα αφενός να επιμολύνει το διάλυμα, αφετέρου να χαλάσει το πουάρ.
- Το σιφώνιο θα πρέπει πάντα να είναι σε κάθετη θέση, αν για κάποιο λόγο στάζει, τότε δεν έχει τοποθετηθεί σωστά στο πουάρ. Αν συνεχίζει να στάζει, τότε πιθανόν το πουάρ, να παρουσιάζει κάποιο πρόβλημα και χρειάζεται αντικατάσταση.

Τα πουάρ με την ροδέλα έχουν χρώματα, ανάλογα με τον όγκο που μπορούν να τραβήξουν:

- Το κίτρινο είναι μέχρι 0.2 ml
- Το μπλε είναι μέχρι 2 ml
- Το πράσινο είναι μέχρι 10 ml
- Το κόκκινο είναι μέχρι 25 ml



Γενικά τα πουάρ με τις βαλβίδες θεωρούνται καλύτερα αλλά χρειάζεται εμπειρία στην χρήση τους σε σχέση με τα πουάρ με την ροδέλα που είναι πιο εύχρηστα. Στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται πουάρ με την ροδέλα και κυρίως του κόκκινου χρώματος ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο εύρος όγκων.

Πιπέτες ακριβείας μεταβλητού όγκου (μικροσιφώνια):

Για την ακριβή μεταφορά όγκου διαλύματος, εκτός από τα σιφώνια υπάρχουν οι πιπέτες μεταβλητού όγκου μεγάλης ακρίβειας (μικροσιφώνια) που χρησιμοποιούνται για την μεταφορά ποσότητας διαλύματος από μερικά ml έως δεκάδες ml. Η αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται σε ένα εσωτερικό έμβολο που καθώς ανεβαίνει δημιουργεί υποπίεση με την οποία γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος, μεταβάλλοντας την θέση του εμβόλου, μεταβάλλεται και ο όγκος που θα αναρροφηθεί.



Η πιπέτα αποτελείται από το κουμπί του εμβόλου, συνήθως υπάρχει και μια ροδέλα που συνδέεται σε αυτό, με αυτά τα δύο μετακινείτε την θέση του εμβόλου ώστε να ρυθμιστεί ο επιθυμητός όγκος, ο οποίος φαίνεται στην οθόνη της πιπέτας. Στην άκρη της πιπέτας τοποθετείται ένα ρύγχος, συνήθως μιας χρήσεων που μετά την χρήση του απομακρύνεται με το κουμπί απομάκρυνσης. Το ρύγχος δεν πρέπει να απομακρύνεται με τα χέρια επειδή μπορεί να έχει χρησιμοποιηθεί σε διαλύματα που είναι επιβλαβή (πχ οξέα). Τα ρύγγη είτε πηγαίνουν στα απόβλητα είτε πλένονται και ξαναχρησιμοποιούνται ανάλογα τις απαιτήσεις της κάθε άσκησης.



Ανάλογα τον όγκο συλλογής, χρησιμοποιείται η αντίστοιχη πιπέτα και το αντίστοιχο ρύγχος. Κάθε πιπέτα μεταβλητού όγκου είναι κατασκευασμένη για να λειτουργεί σε ένα συγκεκριμένο εύρος όγκου. Είναι πολύ σημαντικό η ρύθμιση του όγκου να είναι μέσα σε αυτά τα όρια, διαφορετικά αφενός ο όγκος που θα συλλεγεί θα είναι λάθος, αφετέρου το ελατήριο που ρυθμίζει την θέση του εμβόλου της, θα συμπιεστεί ή θα τραβηχτεί εκτός των ορίων αντοχής του και θα χαλάσει.

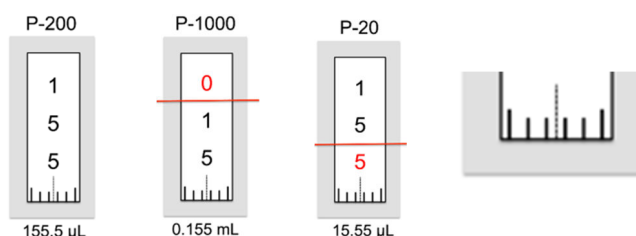
Είναι σημαντικό πριν την χρήση της κάθε πιπέτας να ξέρετε τα όρια λειτουργία της, αν δεν αναγράφονται θα πρέπει να τα βρείτε από το εγχειρίδιο της.

Ένα από τα πιο συνηθισμένα λάθη είναι ότι διαβάζετε λάθος την ένδειξη του όγκου στην οθόνη της πιπέτας. Θα πρέπει να την διαβάζετε σωστά, διαφορετικά θα τραβήξετε διαφορετικό όγκο από τον επιθυμητό και υπάρχει η πιθανότητα να βγείτε εκτός των ορίων της πιπέτας κάνοντας ζημιά σε αυτήν, προσπαθώντας να βάλετε ένα όγκο που δεν είναι πραγματικός. Στις περισσότερες πιπέτες η οθόνη αυτή δεν είναι ψηφιακή αλλά μηχανική, έτσι δεν υπάρχει κάποια ασφάλεια ώστε να σταματήσει αυτόματα όταν είναι εκτός ορίων, με αποτέλεσμα αν συνεχίζετε να μετακινείτε την ροδέλα του εμβόλου μπορείτε να βγείτε εύκολα εκτός ορίων, ειδικά αν έχετε λάθος εκτίμηση για τον όγκο που έχει η οθόνη της.



Συνήθως η οθόνη έχει τρεις αριθμούς με τις υποδιαιρέσεις, δεν έχει όμως μονάδες μέτρησης, θα πρέπει να ξέρετε αν αναφέρονται σε μl ή ml, κάτι που από τα όρια λειτουργίας της πιπέτας μπορείτε να το καταλάβετε. Το χρώμα που έχουν οι αριθμοί είναι μαύρο ή κόκκινο και έχουν σημασία, για να καταλάβετε πως λειτουργούν αναφέρονται παρακάτω μερικά παραδείγματα:

Παράδειγμα:



- Στην πιπέτα P-200 της εταιρείας Gilson η οποία έχει όρια από 20 έως 200 μl και οι τρεις αριθμοί είναι μαύροι τότε είναι ότι φαίνεται (MMM) στο παράδειγμα έχει την τιμή 155 και οι μονάδες θα είναι σε μl καθώς η τιμή αυτή είναι μέσα στα όρια.
- Στην πιπέτα P-1000 της εταιρείας Gilson η οποία έχει όρια από 100 έως 1000 μl, ο πρώτος αριθμός είναι **κόκκινος** και οι άλλοι δύο μαύροι, αυτό γίνεται για να διακριθούν μεταξύ τους. Στην πραγματικότητα υπάρχει μια υποδιαστολή μετά τον **κόκκινο (K.MM)**. Στο παράδειγμα θα έχει την τιμή 0.15 όμως οι μονάδες δεν μπορεί να είναι σε μl καθώς το κατώτατο όριο της πιπέτας είναι 100 μl, οπότε θα είναι σε ml, δηλ. θα έχει την τιμή 0.15 ml ή αλλιώς 150 μl.
- Στην πιπέτα P-20 της εταιρείας Gilson η οποία έχει όρια από 2 έως 20 μl, οι δύο πρώτοι αριθμοί είναι μαύροι και ο τρίτος **κόκκινος**, σε αυτή την περίπτωση η υποδιαστολή θα είναι πριν τον **κόκκινο** αριθμό (**MM.K**). Στο παράδειγμα θα έχει την τιμή 15.5 με μονάδες μl, δηλ. 15.5 μl μια τιμή που είναι μέσα στα όρια.

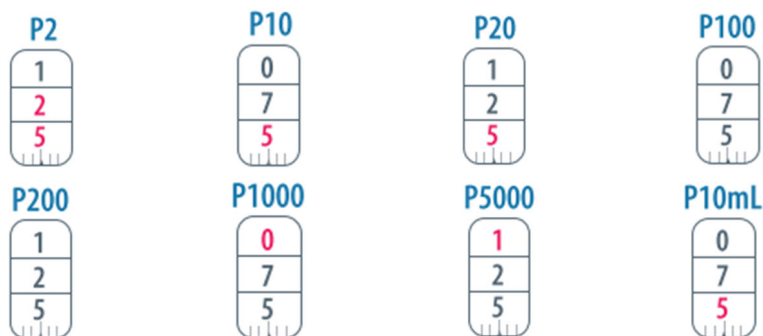
Παρατηρείται ότι μετά τους αριθμούς υπάρχει μια κλίμακα που δεν πρέπει να αγνοηθεί, αυτή δίνει τις υποδιαίρεσεις στον τελευταίο αριθμό. Στο παράδειγμα της πιπέτας P-200, μετακινώντας την ροδέλα του εμβόλου από την τιμή 155 πηγαίνετε στην επόμενη 156. Θα είναι ακριβώς στο 5 ή στο 6, όταν ή ένδειξη είναι ακριβώς πάνω στην μεγάλη γραμμή της κλίμακας. Μεταξύ των αριθμών 5 και 6 υπάρχουν 4 μικρές γραμμές που αντιστοιχούν σε υποδιαίρεση 0.2, για παράδειγμα αν ήταν στην 1^η μικρή γραμμή θα είναι 155.2, στην 2^η μικρή γραμμή 155.4, στην 3^η 155.6, στην 4^η 155.8 και μετά είναι η μεγάλη γραμμή οπότε 156.0. επίσης, έχει νόημα όταν είναι μεταξύ δύο μικρών γραμμών αλλά μόνο όταν είναι ακριβώς στην μέση, αν για παράδειγμα είναι στη μέση της 2^{ης} και τις 3^{ης} μικρής γραμμής θα είναι στη μέση του 0.4 και 0.6 δηλ. θα είναι 0.5. Έτσι, στην ρύθμιση του όγκου της κάθε πιπέτας μπορείτε να χρησιμοποιήσετε τις υποδιαίρεσεις σταματώντας πάνω σε μια γραμμή (μικρή ή μεγάλη) ή ακριβώς στην μέση μεταξύ δύο γραμμών, δεν μπορείτε όμως να την εισάγεται πιο κοντά σε μια γραμμή από μια άλλη, θα πρέπει να είναι ή ακριβώς πάνω σε μια γραμμή ή ακριβώς στην μέση τους. Στο προηγούμενο παράδειγμα η πιπέτα P-200 είναι ρυθμισμένη σε όγκο 155.5 μl, η πιπέτα P-100 σε όγκο 0.155 ml δηλ. 155 μl και η πιπέτα P-20 σε όγκο 15.55 μl.

Για την ρύθμιση του όγκου:

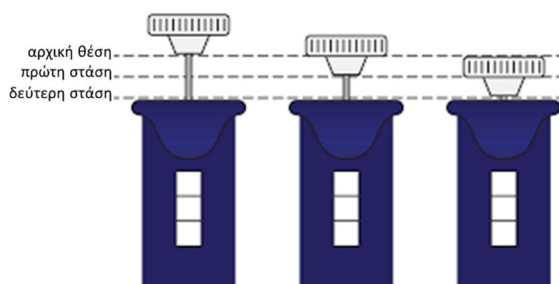
- Όταν **μειώνεται τον όγκο**, φτάνετε αργά στην επιθυμητή τιμή χωρίς να την περάσετε.
- Όταν **αυξάνεται το όγκο**, περνάτε την επιθυμητή τιμή κατά το 1/3 της στροφής και στη συνέχεια μειώνεται αργά μέχρι την επιθυμητή τιμή χωρίς να την περάσετε.

Άσκηση:

Σε τι όγκο έχουν ρυθμιστεί οι πιπέτες στα παρακάτω παραδείγματα;

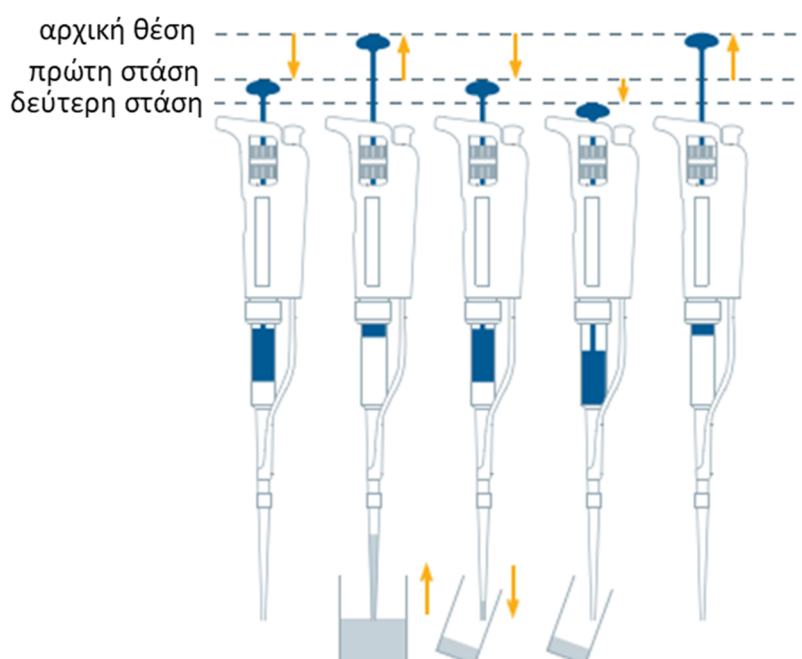


Η κίνηση του εμβόλου έχει δύο στάσεις, μέχρι την πρώτη στάση το κατέβασμα είναι μαλακό και σε αυτήν είναι ο επιθυμητός όγκος στον οποίο ρυθμίζεται η πιπέτα. Στη συνέχεια μέχρι την δεύτερη στάση το κατέβασμα είναι σκληρό και χρησιμοποιείται μόνο για να απομακρυνθεί η σταγόνα από το ρύγχος της πιπέτας κατά την διαδικασία του αδειάσματος της.



Πως γίνεται η χρήση της:

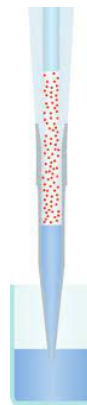
Αρχικά πιέζεται το έμβολο μέχρι την πρώτη στάση και η πιπέτα σε κάθετη θέση βυθίζεται το ρύγχος στο διάλυμα, στο σωστό βάθος με βάση το μοντέλο της πιπέτας (3 – 4 mm). Αφήνεται το έμβολο αργά και ομαλά μέχρι να φτάσει στην πάνω θέση για να απορροφήσει τον καθορισμένο όγκο του διαλύματος. Περιμένετε τον απαιτούμενο χρόνο (1 – 2 sec) ανάλογα με το μοντέλο της πιπέτας και στη συνέχεια την απομακρύνετε, **πάντα όμως σε κάθετη θέση**. Τοποθετήστε το άκρο του ρύγχους στο εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου υποδοχής υπό γωνία (10° – 40°) και πιέστε το έμβολο αργά και ομαλά μέχρι την πρώτη στάση. Περιμένετε τουλάχιστον ένα δευτερόλεπτο και στη συνέχεια πιέστε το έμβολο μέχρι την δεύτερη στάση ώστε να απομακρυνθεί τυχόν σταγόνα από το άκρο του ρύγχους, **δεν πρέπει να μείνει καμία σταγόνα στην άκρη του ρύγχους**. Κρατήστε πατημένο το έμβολο πλήρως προς τα κάτω καθώς αφαιρείτε την πιπέτα. Απομακρύνετε το ρύγχος χρησιμοποιώντας τον μοχλό απομάκρυνσης, **όχι με τα χέρια**.



Προσοχή:

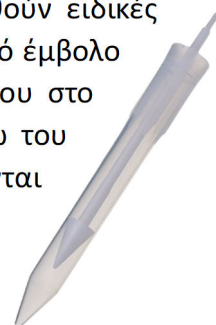
1. Το ρύγχος πριν χρησιμοποιηθεί για την συλλογή του όγκου, θα πρέπει αρχικά να προξεπλυθεί με το διάλυμα ώστε να είναι υγρό, στεγνό ρύγχος συλλέγει λάθος όγκο. Επίσης (κυρίως για πτητικούς διαλύτες) με τον τρόπο αυτό γίνεται κορεσμός με αέρα στο διάστημα μεταξύ του συλλεγόμενου διαλύματος και στις άκρες του πιστονιού της πιπέτας, αν δεν είναι σωστός ο κορεσμός, το διάλυμα δεν θα μπορεί να κρατηθεί σωστά στο ρύγχος και θα αρχίσει να στάζει από την άκρη του.

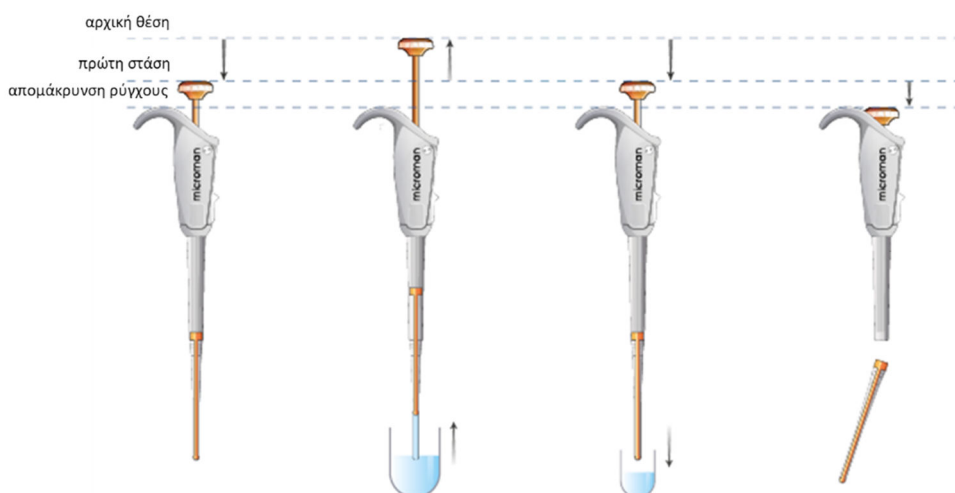
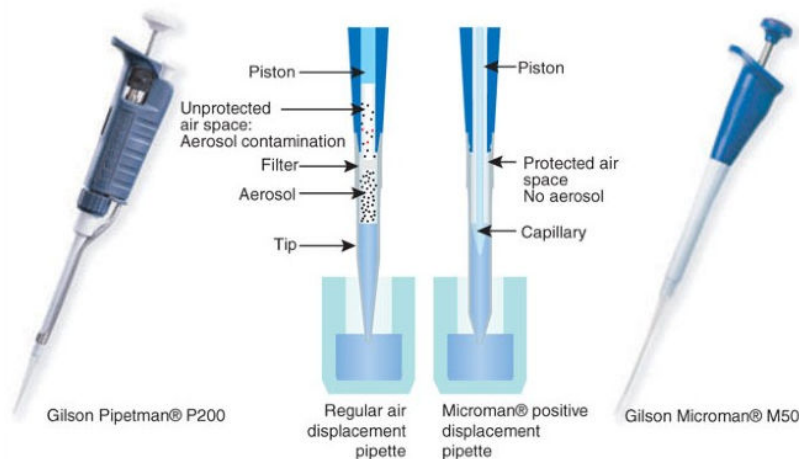
- a. Για να προ ξεπλυθεί κάνετε την διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως δηλ. τραβάτε και αφήνετε τον όγκο του διαλύματος 2-3 φορές πριν την τελική συλλογή. Στη συνέχεια κάνετε την συλλογή του όγκου κανονικά.
 - b. Αν το ρύγχος χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για συλλογή ίδιου όγκου από το ίδιο διάλυμα, δεν χρειάζεται να προξεπλυθεί ξανά, είναι ήδη υγρό.
 - c. Αν το ρύγχος χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για συλλογή μεγαλύτερου όγκου, από το ίδιο διάλυμα θα πρέπει να γίνει η διαδικασία για να προξεπλυθεί, καθώς ένα μέρος του ρύγχους θα είναι στεγνό.
 - d. το ίδιο ρύγχος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για συλλογή διαφορετικού διαλύματος, θα πρέπει να αντικατασταθεί, το καινούργιο ρύγχος θα πρέπει να προ ξεπλυθεί.
2. Η πιπέτα μεταφέρεται πάντα σε κάθετη θέση, διαφορετική στάση θα μπορούσε:
- a. Μέρος του διαλύματος να περάσει μέσα στην πιπέτα, καταστρέφοντας την.
 - b. Στην άκρη του ρύγχους θα μπορούσε να περάσει αέρας, χαλώντας έτσι το κενό με το οποίο κρατείται το διάλυμα μέσα στο ρύγχος με αποτέλεσμα να αρχίσει να στάζει.
3. Κατά την αναρρόφηση του διαλύματος θα πρέπει να προσέχετε ώστε το ρύγχος να παραμένει μέσα στο διάλυμα, διαφορετικά θα τραβήξει και αέρα.
4. Αν στάζει το άκρο του ρύγχους:
- a. Κάνετε ξανά την διαδικασία ξεπλύματος πολλές φορές
 - b. Βγάλετε και ξαναβάλετε το ρύγχος σωστά
 - c. Αντικαταστήσετε το ρύγχος
 - d. Αν το πρόβλημα δεν λυθεί μάλλον η πιπέτα είναι ελλειμματική, στην περίπτωση αυτή ενημερώσετε τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
5. Ο όγκος συλλογής δεν είναι σωστός
- a. Κάνετε ξανά τη διαδικασία συλλογής αργά και σωστά όπως περιγράφεται παραπάνω.
 - b. Κάνετε ξανά την διαδικασία ξεπλύματος πολλές φορές
 - c. Βγάλετε και ξαναβάλετε το ρύγχος σωστά
 - d. Αντικαταστήσετε το ρύγχος
 - e. Αν το πρόβλημα δεν λυθεί μάλλον η πιπέτα είναι ελλειμματική, στην περίπτωση αυτή ενημερώσετε τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
6. Ο χρόνος μεταξύ της συλλογής τους διαλύματος μέχρι την απομάκρυνση του δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 20 sec, διαφορετικά υπάρχει η πιθανότητα να αρχίσει να στάζει από το άκρο του ρύγχους. Για τον λόγο αυτό εξυπηρετεί τα δοχεία συλλογής και απομάκρυνσης του διαλύματος να είναι σε κοντινή απόσταση.
- 7.



Πιπέτες για πτητικά διαλύματα

Για την συλλογή πτητικών διαλυμάτων όταν χρησιμοποιούνται κλασικές πιπέτες θα πρέπει να γίνει η διαδικασία του προ ξεπλύματος πολλές φορές ώστε να υπάρχει καλός κορεσμός στο διάστημα μεταξύ του διαλύματος και του πιστονιού της πιπέτας, διαφορετικά θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ειδικές πιπέτες που δέχονται ειδικά ρύγχη για πτητικές ενώσεις. Τα ρύγχη αυτά έχουν εσωτερικό έμβολο που δεν αφήνει κενό διάστημα μετά το διάλυμα, αποτρέποντας έτσι την εξάτμιση του στο εσωτερικό του ρύγχους και κατά επέκταση την διαρροή του από την άκρη του. Λόγω του εσωτερικού εμβόλου, τα ρύγχη αυτά είναι πιο ακριβά από τα κανονικά που χρησιμοποιούνται στις κλασικές πιπέτες.





Στις πιπέτες αυτές ο τρόπος λειτουργίας τους είναι διαφορετικός, εδώ στην άκρη του πιστονιού υπάρχει ένα άγκιστρο με το οποίο δεσμεύεται το έμβολο του ρύγχους, έτσι η κίνηση του δημιουργείται στο πιστόνι μεταφέρεται στο έμβολο. Επίσης, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην χρήση των δύο στάσεων του εμβόλου του πιστονιού της πιπέτας. Η πρώτη στάση είναι όπως τις κανονικές πιπέτες, χρησιμοποιείται για την συλλογή και απομάκρυνση του επιθυμητού όγκου. Η διαφοροποίηση είναι στην χρήση της δεύτερης στάσης, όπου σε αυτές τις πιπέτες χρησιμοποιείται για την εκτίναξη (απομάκρυνση) του ρύγχους, όχι για την απομάκρυνση της τελευταίας σταγόνας. Εδώ δεν υπάρχει τελευταία σταγόνα, καθώς το διάλυμα απομακρύνεται με την πίεση του εμβόλου του ρύγχους, απομακρύνεται όλο το διάλυμα χωρίς να μείνει καμία σταγόνα στο άκρο του, για τον λόγο αυτό η δεύτερη στάση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του ρύγχους, καταργώντας τον μοχλό απομάκρυνσης που υπάρχει στις κλασικές πιπέτες.

Προσοχή:

1. Το ρύγχος πριν χρησιμοποιηθεί για την συλλογή του όγκου, θα πρέπει και εδώ να προξεπλυθεί με το διάλυμα ώστε να είναι υγρό, στεγνό ρύγχος συλλέγει λάθος όγκο.
2. Η δεύτερη στάση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του ρύγχους, πολλή προσοχή στην χρήση της πιπέτας, καθώς πολλές φορές από κεκτημένη ταχύτητα πατάτε τη δεύτερη στάση, όπως γίνεται στις κλασικές πιπέτες, **με αποτέλεσμα το ρύγχος να πέσει μέσα στο διάλυμα**. Στην περίπτωση αυτή το διάλυμα θα πρέπει να κατασκευαστεί ξανά και το ρύγχος να πάει στα απόβλητα.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται πληροφορίες για τα διάφορα μοντέλα της εταιρείας Gilson όπως τα όρια λειτουργίας, το βάθος βύθισης και ο χρόνος αναμονής στο τέλος της συλλογής του διαλύματος.

PIP™M™N Classic model	Βάθος βύθισης ρύγχους στο διάλυμα (mm)	Χρόνος αναμονής (sec)	Ελάχιστος όγκος (μl)	Μέγιστος όγκος (μl)
P2 	1	1	0.2	2
P10 	1	1	1	10
P20 	2-3	1	2	20
P100 	2-4	1	20	100
P200 	2-4	1	50	200
P1000 	2-4	2-3	200	1000
P5000 	3-6	4-5	1000	5000
P10ml 	5-7	4-5	1 (ml)	10 (ml)

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται πληροφορίες για τα όρια λειτουργίας στα μοντέλα MICROMAN της εταιρείας Gilson που καλύπτουν εύρος όγκου από 1 έως 1000 μL .

MICROMAN model		Ελάχιστος όγκος (μL)	Μέγιστος όγκος (μL)
M10		1	50
M25		3	25
M50		20	50
M100		10	100
M250		50	250
M1000		100	1000

Σύριγγα υγρών:

Ένας άλλος τρόπος μεταφοράς πολύ μικρών ποσοτήτων υγρών (μερικά μl) είναι με σύριγγα υγρών. Η σύριγγα υγρών είναι μια βαθμονομημένη γυάλινη σύριγγα, που επιτρέπει την συλλογή πολύ μικρών όγκων υγρών. Αποτελείται από τον μεταλλικό μοχλό, από ένα παξιμάδι ασφαλείας που επιτρέπει το χαλάρωμα ή σύσφιξη της κίνησης του εμβόλου, το έμβολο το οποίο καταλήγει στο πιστόνι που βρίσκεται στο γυάλινο μέρος της σύριγγας και στο τέλος είναι η βελόνα. Τραβώντας το μοχλό, τραβιέται το έμβολο και το πιστόνι, δημιουργώντας υποπίεση μέσω της οποίας γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος, για το λόγο αυτό η διαδικασία πρέπει να γίνεται αργά και ομαλά και να περιμένετε λίγο χρόνο στο τέλος (1 με 2 sec) ώστε να ολοκληρωθεί. Αν κάνετε βιαστικά ή απότομα την διαδικασία υπάρχει η πιθανότητα να τραβηχτεί φυσαλίδα αέρα.



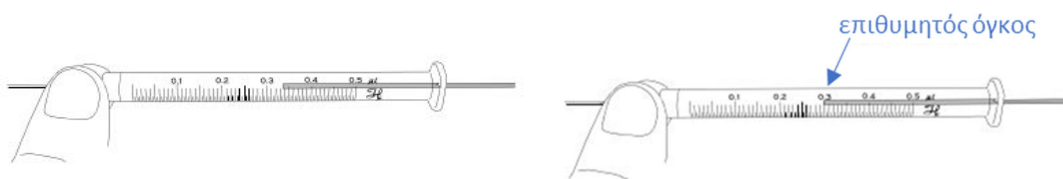
Ο τύπος της βελόνας που προσαρμόζεται στη σύριγγα, εξαρτάται από την χρήση που θα γίνει, για εισαγωγή δείγματος σε αέριο χρωματογράφο, η μύτη της σύριγγας θα πρέπει να είναι μυτερή ώστε να μπορέσει να τρυπήσει το septum στον εισαγωγέα του χρωματογράφου, λεπτομέρειες για τον τρόπο εισαγωγής δίνονται στην γενική εισήγηση της αέριας χρωματογραφίας καθώς και στις ασκήσεις με τους αέριους χρωματογράφους. Για την εισαγωγή σε υγρό χρωματογράφο, η μύτη της βελόνας πρέπει να είναι επίπεδη ώστε να έχει καλή εφαρμογή στο σύστημα εισαγωγής του. Επίσης, διαφορετική άκρη στην βελόνα χρησιμοποιείται σε αυτόματους δειγματολήπτες (autosampler).



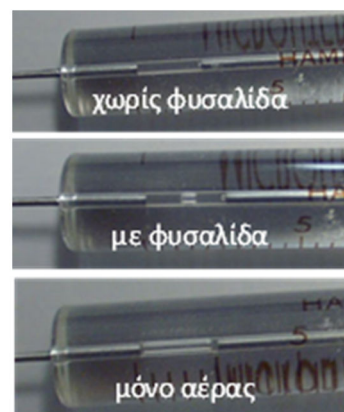
Τρόπος χρήσης:

Η σύριγγα αρχικά θα πρέπει να ξεπλυθεί ώστε να είναι καθαρή πριν την χρήση της, ξεπλένεται πρώτα με τον διαλύτη και στη συνέχεια με το διάλυμα που θα χρησιμοποιηθεί. Μετά την χρήση θα πρέπει να ξεπλυθεί ξανά με τον διαλύτη ώστε να αποθηκευτεί καθαρή. Η συλλογή του διαλύματος πρέπει να γίνεται με αργή και ομαλή κίνηση του εμβόλου, ώστε η αναρρόφηση του διαλύματος να γίνεται ομαλά χωρίς να δημιουργούνται φυσαλίδες. Πάντα η ποσότητα του δείγματος που συλλέγεται θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την επιθυμητή και σε δεύτερο στάδιο αδειάζετε την επιπλέον ποσότητα, ώστε να φτάσετε στον επιθυμητό όγκο. Αυτό γίνεται κυρίως για δύο όλους:

1. Ελέγχετε αν υπάρχει φυσαλίδα μέσα στο διάλυμα και καθώς δεν μπορείτε να δείτε τι γίνεται μέσα στην βελόνα, καθώς είναι μεταλλική, τραβάτε μεγαλύτερη ποσότητα για τον έλεγχο και καθώς αδειάζετε θα είστε σίγουροι ότι δεν θα υπάρχει φυσαλίδα ούτε μέσα στην βελόνα.
2. Κατά το άδειασμα μπορείτε να δείτε πιο καλά το έμβολο από την σωστή γωνία και έτσι πολύ πιο εύκολα και με μεγαλύτερη ασφάλεια να πάτε στην επιθυμητή τιμή του όγκου, από ότι θα γινόταν κατά την διαδικασία της συλλογής.



Αν κατά την διαδικασία της συλλογής του διαλύματος τραβήξετε κάποια φυσαλίδα αέρα, θα πρέπει να την αφαιρέσετε διαφορετικά η ποσότητα του διαλύματος θα είναι λάθος. Συνήθως η φυσαλίδα εγκλωβίζεται και η διαδικασία αφαίρεσης της είναι δύσκολη και επίμονη. Ένας τρόπος για την απομάκρυνση της είναι να τραβήξετε (αργά και ομαλά) μεγάλη ποσότητα διαλύματος (σχεδόν στα όρια της σύριγγας) και να την αδειάζετε απότομα με μια κίνηση, επαναλάβετε την διαδικασία αρκετές φορές μέχρι την απομάκρυνση της. Κατά την διαδικασία αυτή αν δεν θέλετε να χρησιμοποιείτε το διάλυμα συλλογής θα μπορείτε να την κάνετε χρησιμοποιώντας τον διαλύτη, στο τέλος όμως θα πρέπει να ξεπλύνετε και με το διάλυμα πριν την συλλογή του επιθυμητού όγκου.



Προσοχή:

- Μην αφήνετε ποτέ τη σύριγγα στον πάγκο (πάντα μέσα στην συσκευασία της) μπορεί να πέσει και να σπάσει.
- Πάντα πριν και μετά την χρήσης της θα πρέπει να καθαρίζεται
- Κατά την εισαγωγή του δείγματος ειδικά στους αέριους χρωματογράφους που τρυπάει το sept η βελόνα, θέλει ιδιαίτερη προσοχή καθώς λάθος χειρισμός στραβώνει την βελόνα.
- Κατά την συλλογή του διαλύματος θέλει προσοχή όταν πλησιάζετε τα όρια της σύριγγας να μην σας βγει το έμβολο, αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος για να γίνει η διαδικασία συλλογής αργά και ομαλά, επιπλέον αποφεύγεται να φτάσετε στα όρια της αν αυτό δεν είναι απαραίτητο. Παράδειγμα, για συλλογή όγκου 1 ml με σύριγγα των 5 ml, θα τραβήξετε αρχικά περίπου στα 3 ml και στη συνέχεια θα μειώσετε μέχρι να φτάσετε ακριβώς στο 1 ml.
- Μερικές φορές η βελόνα φράζει και δεν μπορείτε να τραβήξετε διάλυμα, στην περίπτωση αυτή αναφέρετε το στον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
- Αν η κίνηση του εμβόλου είναι πολύ σκληρή ή πολύ μαλακή, ξεβιδώστε ή βιδώστε αντίστοιχα το παξιμάδι ασφαλείας ώστε να προσαρμόσετε την κίνηση του εμβόλου στη σωστή ευαισθησία.
- Προσοχή όταν τραβάτε το έμβολο μην σας βγει από την σύριγγα.

- Όταν έχετε τραβήξει φυσαλίδα αυτό είναι εμφανές καθώς θα υπάρχουν δύο φάσεις (αέρια και υγρή) τότε κάνετε την διαδικασία αφαίρεση της. Όμως αν για κάποιο λόγο έχετε τραβήξει μόνο αέρια, είναι δύσκολο να το διαπιστώσετε καθώς θα υπάρχει μόνο μία φάση (αέρια) δεν διαφέρει πολύ από το να έχετε μόνο διαλύτη. Ένας εύκολος τρόπος για να διαπιστώσετε είναι αφού έχετε αφαιρέσει την σύριγγα από το διάλυμα να τραβήξετε το έμβολο, ώστε το διάλυμα που βρίσκεται μέσα στην βελόνα να περάσει μέσα στην σύριγγα και στη συνέχεια να τραβήξετε λίγο αέρα στην άκρη της. Αν είχατε τραβήξει κανονικά διάλυμα, θα δείτε την φάση του διαλύματος και του αέρα, ο αέρας αυτός είναι στην άκρη της σύριγγας δεν είναι μια εγκλωβισμένη φυσαλίδα και απομακρύνεται κατά την διαδικασία αδειάσματος για να πάτε στον επιθυμητό όγκο. Αν όμως θα δείτε μια μόνο φάση, αυτή θα είναι του αέρα.
- Αν τραβάτε μόνο αέρα, συνήθως η κίνηση του εμβόλου είναι πολύ μαλακή και δεν μπορεί να κάνει υποπίεση, σφίξετε το παξιμάδι ασφαλείας του εμβόλου και δοκιμάσετε ξανά, αν συνεχίσετε να τραβάτε αέρια πολύ πιθανόν να έχει φράξει η βελόνα, σε αυτή την περίπτωση ενημερώστε τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
- Η βελόνα περιέχει ένα όγκο, ο επιθυμητός όγκος είναι αυτός μέσα στο γυάλινο μέρος της σύριγγας, δεν περιλαμβάνει αυτόν της βελόνας, η βελόνα είναι σχεδιασμένη ώστε να κάθεται ακριβώς στο σημείο μηδενικής διαβάθμισης της σύριγγας. Για τον λόγο αυτό, η διαδικασία εισαγωγής τους δείγματος στους αέριους χρωματογράφους, πρέπει να γίνεται ακριβώς όπως περιγράφεται στην γενική εισήγηση της αέριας χρωματογραφίας και στις αντίστοιχες ασκήσεις, ώστε να αποφευχθεί η αύξηση του νεκρού όγκου.
- Οι σύριγγες δεν πρέπει να τοποθετούνται στο φούρνο καθώς καταστρέφεται η βαθμονόμηση τους.
- Κάποια μοντέλα που έχουν πολύ λεπτό μοχλό εμβόλου, θέλουν ιδιαίτερη προσοχή κατά την εισαγωγή του δείγματος κυρίως στους αέριους χρωματογράφους που ασκείται κάποια πίεση, καθώς λάθος χειρισμός μπορεί να το στραβώσουν το έμβολο.

Για τις ασκήσεις της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιούνται σύριγγες:

Hamilton RN σειράς 800, των 5 ή 10 μl

- Έχουν χοντρό μοχλό εμβόλου και έτσι αποφεύγεται η πιθανότητα να στραβώσει
- Έχουν ένα μεταλλικό μέρος πριν το γυάλινο, με αποτέλεσμα κατά την χρήσης της δεν έρχεστε σε επαφή με το γυάλινο μέρος που βρίσκεται το διάλυμα και έτσι αποφεύγονται σφάλματα λόγω πιθανής θέρμανσης από την επαφή σας
- Έχουν αποσπώμενη βελόνα και έτσι μπορεί να αντικατασταθεί όταν αυτό είναι απαραίτητο

Για τις ασκήσεις της υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιούνται σύριγγες:

Hamilton των 50 ή 100 μl

- Έχουν λεπτό μοχλό εμβόλου όμως για την εισαγωγή του δείγματος στους υγρούς χρωματογράφους δεν ασκείται κάποια ιδιαίτερη πίεση σε αυτόν.
- Έχει μόνο γυάλινο μέρος, όμως καθώς ο όγκος συλλογής του διαλύματος είναι σχετικά μεγάλος, το σφάλμα λόγω πιθανής θέρμανσης από τον χειριστή είναι πολύ μικρό.
- Έχουν αποσπώμενη βελόνα και έτσι μπορεί να αντικατασταθεί όταν αυτό είναι απαραίτητο.

Ζυγοί ακριβείας

Η λειτουργία ενός ζυγού στηρίζεται σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πηνίο που αντισταθμίζει την κίνηση του αντικειμένου λόγω της βαρύτητας. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάρος του αντικειμένου, τόσο περισσότερο ρεύμα χρειάζεται το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, αυτό καταγράφεται και με βάση την βαθμονόμηση του η ένδειξη μετατρέπεται σε μονάδες βάρους.

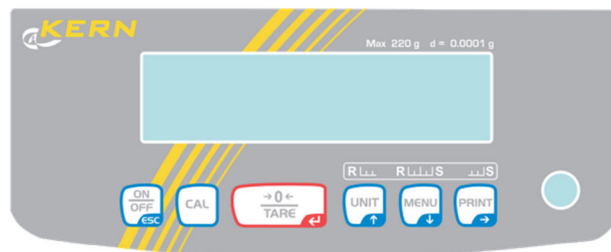
Ένας ζυγός αποτελείται από τα γυάλινα πορτάκια με το χερούλι τους δημιουργώντας ένα θάλαμο προστασίας από τα ρεύματα του αέρα, την φυσαλίδα ευθυγράμμισης, τα περιστρεφόμενα ποδαράκια ευθυγράμμισης, την οθόνη, το κουμπί ενεργοποίησης, το κουμπί του απόβαρου, το κουμπί των μονάδων μέτρησης καθώς και το κουμπί της βαθμονόμησης, εσωτερικά περιλαμβάνει το πιάτο ζύγισης, όπου τοποθετείται η ποσότητα προς ζύγιση. Στους ζυγούς των 4^{ων} δεκαδικών η σταθεροποίηση τους επηρεάζεται από την υγρασία και για την αφαίρεση της έχει τοποθετηθεί μέσα στα πορτάκια silica gel, για τον λόγο αυτό θα πρέπει να είναι **πάντα κλειστά τα πορτάκια** ώστε να μην καταστραφεί.



Στο εργαστήριο της Αναλυτικής Χημείας υπάρχουν τρεις ζυγοί των 4^{ων} δεκαδικών, ένας των 3^{ων} δεκαδικών και ένας των 2^{ων} δεκαδικών, ανάλογα με την ακρίβεια της κάθε ζύγισης επιλέγεται ο κατάλληλος ζυγός. Οι ζυγοί των 3^{ων} και 4^{ων} δεκαδικών έχουν πορτάκια ώστε ο ζυγός να απομονώνεται, καθώς το ρεύμα αέρα εμποδίζει την σταθεροποίηση του.

Τρόπος χρήσης:

Αρχικά επιλέγεται τον ζυγό που θα χρησιμοποιήσετε με βάση την ακρίβεια της ζύγισης που θέλετε και με βάση το μέγιστο βάρος που μπορεί να δεχτεί ο κάθε ζυγός. Δεν πρέπει να ξεπεράσετε το μέγιστο βάρος τους ζυγού καθώς τότε καταστρέφεται, αυτό θέλει πολύ προσοχή γιατί ενώ μπορεί το επιθυμητό βάρος της ζύγισης να είναι μικρό, θα πρέπει να υπολογίσετε το συνολικό βάρος δηλ. και το βάρος του σκεύους που θα χρησιμοποιείτε. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται βαρκούλες ζύγισης που έχουν πολύ μικρό βάρος, όμως σε κάποιες ασκήσεις θα χρειαστεί να ζυγίζεις σε κάποιο σκεύος όπως πχ σε κωνικές ή ογκομετρικές φιάλες, σε αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να είστε προσεκτικοί στην επιλογή του ζυγού, στην περίπτωση που δεν είστε σίγουροι ζητήσετε την βοήθεια του υπεύθυνου του εργαστηρίου.



Αφού επιλεγεί ο κατάλληλος ζυγός, ελέγχεται αν είναι ευθυγραμμισμένος. Πάνω στον ζυγό στο μπροστινό ή στο πίσω μέρος, θα υπάρχει ένα στρογγυλό παραθυράκι που περιέχει υγρό με μια φυσαλίδα εσωτερικά. Η φυσαλίδα αυτή θα πρέπει να είναι ακριβώς στο κέντρο του κύκλου τότε είναι ευθυγραμμισμένος. Στην περίπτωση που η φυσαλίδα δεν είναι ακριβώς στο κέντρο, περιστρέφεται τα ποδαράκια ευθυγράμμισης μέχρι να ευθυγραμμιστεί ο ζυγός, δηλ. η φυσαλίδα να πάει ακριβώς στο κέντρο του κύκλου. Αν δυσκολεύεστε στην ευθυγράμμιση, ζητήσετε την βοήθεια του υπεύθυνου του εργαστηρίου.

Μη ζυγίσετε αν ο ζυγός δεν είναι ευθυγραμμισμένος, η ζύγιση δεν θα είναι σωστή.



Στη συνέχεια πατάτε το κουμπί ενεργοποίησης του ζυγού και τοποθετείται στον ζυγό το σκεύος ζύγισης (πχ την βαρούλα) και με **κλειστά τα πορτάκια** μηδενίζεται το απόβαρο πατώντας το αντίστοιχο κουμπί. Βάζετε την επιθυμητή ποσότητα και **μετράτε με κλειστά τα πορτάκια**, περιμένετε να σταθεροποιηθεί η μέτρηση και να βγάλει τις μονάδες μέτρησης. Αν κατά την διαδικασία της ζύγισης σας πέσει ποσότητα εκτός του σκεύους ζύγισης, θα πρέπει να τη αφαιρέσετε, διαφορετικά η μετρούμενη τιμή θα είναι λάθος. Κατά την διάρκεια της ζύγισης, μην ακουμπάτε τον πάγκο και μην δημιουργείτε δονήσεις ή ρεύματα αέρα, καθώς αυτά επηρεάζουν την σταθεροποίηση του ζυγού. Όταν τελειώστε την ζύγιση, αφού αφαιρέσετε το σκεύος με την ποσότητα που έχετε ζυγίσει, αφήνετε **τον ζυγό καθαρό** και πάντα **με κλειστά τα πορτάκια**, ώστε να μην καταστρέψετε η silica gel που είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό του ζυγού για την αφαίρεση της υγρασίας. Τέλος, μηδενίζεται ξανά τον ζυγό, το σωστό είναι ο ζυγός να έχει την ένδειξη μηδέν και όχι το δικό σας απόβαρο.

Αν ο ζυγός σας βγάλει το εικονίδιο της βαθμονόμησης, θα πρέπει να γίνει βαθμονομηθεί πριν την ζύγιση σας, στην περίπτωση αυτή ζητήσετε την βοήθεια του υπεύθυνου του εργαστηρίου. Η βαθμονόμηση σε κάποιους ζυγούς γίνεται αυτόματα, έχουν εσωτερικά πρότυπα και σε κάποιους γίνεται χειροκίνητα με εξωτερικά πρότυπα όμως και στους δύο τύπους θα πρέπει κατά διαστήματα να ελέγχονται με εξωτερικά πρότυπα βαράκια.

Σκεύη που έχουν τοποθετηθεί αρχικά στον φούρνο θα πρέπει να έρθουν πρώτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν χρησιμοποιηθούν για ζύγιση, διαφορετικά η ζύγιση δεν θα μπορεί να σταθεροποιηθεί.

Στο τέλος κάθε εργαστηριακής ημέρας, θα πρέπει να γίνεται εκτενή καθαριότητα των ζυγών από την ομάδα καθαριότητας. Με τις οδηγίες του υπεύθυνου του εργαστηρίου και με κλειστό ζυγό, αφαιρείται το πιάτο ζύγισης και καθαρίζεται και εσωτερικά ο ζυγός.

Φιάλες αερίων σε υψηλή πίεση

Σε πολλές ασκήσεις χρησιμοποιούνται αέρια υψηλής καθαρότητας, αυτά βρίσκονται μέσα σε μεταλλικές φιάλες σε αέρια μορφή, συμπιεσμένα. Σε μια καινούργια φιάλη η πίεση του αερίου αρχικά είναι κοντά στα 200 bar δηλ. κοντά στα 197 atm (1 bar = 0.987 atm) αυτή η πίεση είναι πάρα πολύ μεγάλη και για την ασφαλή εκτόνωση της χρησιμοποιούνται ρυθμιστές πίεσης.



Οι ρυθμιστές πίεσης έχουν δύομανόμετρα, το εσωτερικό (προς το μέρος της φιάλης) καταγράφει την πίεση του αερίου μέσα στην φιάλη, αρχικά είναι στα 200 bar και καθώς αδειάζει η πίεση αυτή μειώνεται. Το εξωτερικό μανόμετρο που δείχνει την πίεση εξόδου του αερίου, η πίεση αυτή καθορίζεται από μια βαλβίδα ροής που έχει ο ρυθμιστής πίεσης και είναι η επιθυμητή πίεση που χρειάζεστε. Έτσι, επιτυγχάνεται η ομαλή εκτόνωση της φιάλης καθώς από τα 200 bar κατεβαίνει σε πίεση 3 – 5 bar ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε άσκησης. Η ρύθμιση της ροής εξόδου γίνεται μόνο από την βαλβίδα ροής που περιέχεται στον ρυθμιστή πίεσης, η βαλβίδα που βρίσκεται πάνω στην φιάλη του αερίου είναι μόνο για να ανοίξει ή να κλείσει την παροχή του αερίου από την φιάλη, δεν μπορεί να γίνει ρύθμιση ροής από αυτή. Το άνοιγμα γίνεται με περιστροφή της βαλβίδας ανάποδα με την κίνηση των δεικτών του ρολογιού και το κλείσιμο με περιστροφή της όπως την κίνηση των δεικτών. Μερικοί ρυθμιστές πίεσης έχουν μια επιπλέον βαλβίδα παροχής η οποία ανοίγει και κλείνει την παροχή του αερίου από την έξοδο του ρυθμιστή, η βαλβίδα αυτή δεν είναι βαλβίδα ροής.

Η ρύθμιση της ροής γίνεται μόνο με την βαλβίδα ροής.

Ανάλογα με την χρήση του αερίου, χρησιμοποιούνται αέρια διαφορετικής καθαρότητας, πάνω στην φιάλη υπάρχει σήμανση που δείχνει την καθαρότητα του αερίου, αυτή είναι ένας αριθμός με ένα δεκαδικό, που δείχνει πόσο επί της εκατό (%) περιέχεται το αέριο στο σύνολο του μίγματος. Ο αριθμός πριν την υποδιαστολή δείχνει πόσα 9 είναι στο % και ο αριθμός μετά την υποδιαστολή δίνει το τελευταίο ψηφίο του %. Η καθαρότητα ενός αερίου έχει μεγάλη διαφορά στην τιμή αγοράς του έτσι για λόγους οικονομίας χρησιμοποιείται πάντα το λιγότερο καθαρό αέριο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε όργανο και άσκηση.

Παράδειγμα:

- Σε ένα αέριο άζωτο (N_2) έχει την ένδειξη 4.6 οπότε θα έχει συνολικά 4 εννιάρια (9) και μετά από αυτά θα έχει την τιμή 6, δηλ. θα είναι 99.996% καθαρό ως προς το N_2 . Ο αριθμός 4 αναφέρεται στο σύνολο των 9 (πριν και μετά την υποδιαστολή στο %)
- Σε ένδειξη 4.7, θα έχει συνολικά πάλι 4 εννιάρια (9) και μετά από αυτά θα έχει την τιμή 7, δηλ. θα είναι 99.997%
- Σε ένδειξη 4.8, θα έχει συνολικά πάλι 4 εννιάρια (9) και μετά από αυτά θα έχει την τιμή 8, δηλ. θα είναι 99.998%
- Η ένδειξη 4.9 στην πραγματικότητα είναι 5 εννιάρια (9) οπότε θα έχει τη μορφή 5.0, δηλ. θα είναι 99.999%

- Η ένδειξη 6.0 αντιστοιχεί σε 6 εννιάρια (9) οπότε θα είναι 99.9999%
- υπάρχουν και ποιο χαμηλής ποιότητας αερίων όπως πχ το βιομηχανικό, σε αυτά δεν δίνεται κάποιος κωδικό αριθμός απλά η διάκριση γίνεται ονομαστικά

Προσοχή:

- Αν στο τέλος της εργαστηριακής ημέρας πρέπει να κλείσει η παροχή του αερίου, να είστε σίγουροι ότι έχετε κλείσει καλά όλες τις βαλβίδες παροχής (από την φιάλη και από τον ρυθμιστή πίεσης αν έχει). Μικρή διαρροή θα έχει σαν αποτέλεσμα αφενός την ασφάλεια του εργαστηρίου (αν το αέριο είναι εύφλεκτο ή τοξικό πχ H_2 , C_2H_2 , CO) αφετέρου θα αδειάσει το περιεχόμενο της φιάλης που αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να μην μπορέσει να πραγματοποιηθεί η άσκηση την επόμενη εργαστηριακή ημέρα και θα έχει και ένα μεγάλο κόστος αντικατάστασης του αερίου, συνήθως 300 με 400 €.
- Όταν η πίεση εξόδου είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την επιθυμητή, ρυθμίστε την προσεκτικά από την βαλβίδα ροή του ρυθμιστή πίεσης. Κατά την αύξηση της, βλέπετε άμεση ανταπόκριση ενώ κατά την μείωση της χρειάζεται κάποιος χρόνος για να γίνει η εκτόνωση της από το σύστημα του οργάνου με το οποίο είναι συνδεδεμένο.
- Όταν η πίεση στο εσωτερικό μανόμετρο (πίεση του αερίου μέσα στην φιάλη) είναι πολύ μικρή, κάτω από 3 με 5 bar, η φιάλη έχει σχεδόν αδειάσει από το αέριο, στην περίπτωση αυτή ενημερώστε τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
- Μετά την αντικατάσταση μια παλιάς φιάλης αερίου με μια καινούργια, γίνεται πάντα έλεγχος για μικρο-διαρροές στις συνδέσεις του ρυθμιστή πίεσης, αυτό γίνεται τοποθετώντας σαπουνάδα και βλέποντας αν δημιουργούνται ή όχι φυσαλίδες από την διαρροή του αερίου. Στην περίπτωση που δημιουργούνται, σφίγγονται καλύτερα οι συνδέσεις του ρυθμιστή πίεσης και ελέγξετε ξανά.

Υπάρχουν διαφορετικοί ρυθμιστές πίεσης ανάλογα με το αέριο, στα επικίνδυνα αέρια το σπείρωμα σύνδεσης με την φιάλη είναι ανάποδο, αυτό γίνεται για λόγους ασφαλείας, ώστε να υπάρχει αυξημένη προσοχή κατά την σύνδεση τους.



Χρωματική κωδικοποίηση και σήμανση φιαλών αερίου:

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται μερικά είναι επικίνδυνα, εύφλεκτα ή τοξικά, ο χρήστης θα πρέπει να ξέρει την επικινδυνότητα του κάθε αερίου που χρησιμοποιεί. Υπάρχει σήμανση που διευκολύνει για αυτό, τόσο με το χρώμα της φιάλης όσο και με μια ετικέτα επικινδυνότητας.

A. Χρωματική κωδικοποίηση:

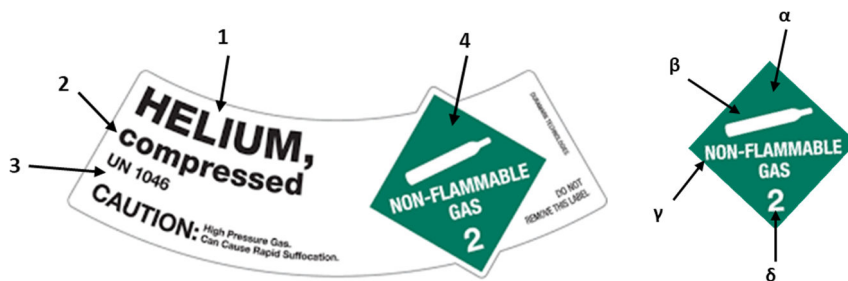
Το σύστημα χρωματικού κωδικού της φιάλης αερίου έχει σχεδιαστεί για να παρέχει μια άμεση οπτική ένδειξη που αναγνωρίζει το περιεχόμενο για πρακτικούς λόγους και λόγους ασφαλείας. Εφαρμόζονται διαφορετικά χρώματα στον ώμο και στην κορυφή του κυλίνδρου για να δηλώσουν διαφορετικές κατηγορίες αερίων, π.χ. αδρανές, εύφλεκτα, οξειδωτικά και σε ορισμένες περιπτώσεις, ειδικά αέρια. Για παράδειγμα, ένας κύλινδρος οξυγόνου είναι λευκός στην κορυφή, το ήλιο είναι καφέ, το άζωτο είναι μαύρο και το αργό είναι σκούρο πράσινο. Το χρώμα του σώματος της φιάλης αερίου (σε αντίθεση με το πάνω μέρος) δεν σημαίνει τίποτα και εξαρτάται από την προτίμηση του κατασκευαστή.

με το είδος του αερίου			Με την επικινδυνότητα				
Μαρόν*			Ακετυλένιο	Ανοιχτό πράσινο			Αδρανής
Άσπρο			Οξυγόνο	Κόκκινο			Εύφλεκτα
Σκούρο πράσινο			Αργό				
Μαύρο			Άζωτο				
Γκρι			Διοξείδιο του άνθρακα				
Καφέ			Ήλιο				

*χρώμα Μαρόν: είναι μια μεσαία σκούρα σκιά του κόκκινου

B. Σήμανση φιαλών:

Οι ετικέτες επικινδυνότητας παρέχουν αρκετές πληροφορίες, όπως:



A. Το όνομα του αερίου (1).

B. Σε τη μορφή βρίσκεται το αέριο (2).

C. τον αριθμός UN (3):

Ο αριθμός UN (United Nations) είναι ένας τετραψήφιος κωδικός που χρησιμοποιείται για την αναγνώριση επικίνδυνων υλικών και έχει τιμές από UN0004 έως UN3600.

D. Την πινακίδα επικινδυνότητας hazmat (4):

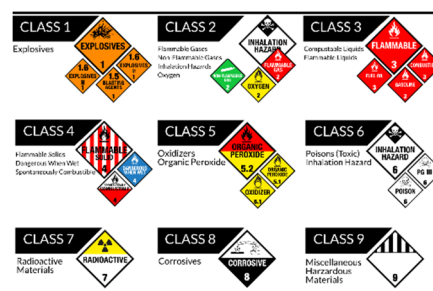
Έχει το σχήμα διαμαντιού και περιλαμβάνει:

- I. Το χρώμα (α): Εκτός από τους αριθμούς ταξινόμησης, οι ετικέτες αναγνωρίζονται πιο εύκολα από τα διαφορετικά τους χρώματα, έτσι:
 - Το πορτοκαλί είναι για εκρηκτικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων προϊόντων όπως δυναμίτης, πυρομαχικά ή πυροτεχνήματα.
 - Το κόκκινο είναι για εύφλεκτα προϊόντα όπως βενζίνη, οινόπνευμα εντριβής, μπογιά ή ακετόνη.
 - Το πράσινο είναι για μη εύφλεκτες ουσίες όπως συμπιεσμένα ή υγροποιημένα αέρια.
 - Το κίτρινο είναι για τη μεταφορά οξειδωτικών - όπως το νιτρικό αμμώνιο, το νιτρικό κάλιο ή το νιτρικό οξύ - που είναι πιθανό να καούν όταν αναμειγνύονται με οξυγόνο.
 - Το λευκό είναι για δηλητηριώδεις και βιο-επικίνδυνες ουσίες όπως βαφές, οξέα και ιατρικά απόβλητα.
 - Το μπλε είναι για υλικά που μπορούν να γίνουν εύφλεκτα όταν συνδυάζονται με νερό, όπως το νάτριο, το ασβέστιο και το κάλιο.
 - Ένα μισό κόκκινο και άσπρο είναι σημάδι που υποδηλώνει την παρουσία ουσιών που μπορούν να αναφλεγούν όταν εκτεθούν στον αέρα, όπως αλκύλια αλουμινίου και λιθίου ή λευκός φώσφορος.
 - Οι κόκκινες και άσπρες ρίγες είναι για εύφλεκτα στερεά όπως σπέρτα και μαγνήσιο.

- Το κόκκινο και το κίτρινο είναι για οργανικά υπεροξειδία που μπορούν να αναφλεγούν ή να εκραγούν, συμπεριλαμβανομένου του υπεροξειδίου της μεθυλαιθυλοκετόνης και του υπεροξειδίου του βενζολίου.
- Το κίτρινο και το λευκό είναι για ραδιενεργές ουσίες που βρίσκονται συχνά στον ιατρικό εξοπλισμό.
- Το μισό λευκό και το μισό μαύρο είναι για διαβρωτικά υλικά που μπορούν να ερεθίσουν και να βλάψουν το δέρμα, συμπεριλαμβανομένων των μπαταριών, του υδροχλωρικού οξέος, του θειικού οξέος και του υδροξειδίου του νατρίου.
- Το λευκό με κόκκινες κάθετες ρίγες είναι για διάφορα επικίνδυνα εμπορεύματα, συμπεριλαμβανομένων μη ταξινομημένων, επικίνδυνων για το περιβάλλον ουσιών όπως ο αμιάντος και ο ξηρός πάγος.



- II. Γραφικά (β): Χρησιμοποιούνται εικονογραφήσεις για να ενισχύσουν τον κίνδυνο του περιεχομένου τους, για παράδειγμα, για τοξικά τα υλικά χρησιμοποιείται μια εικόνα κρανίου ενώ για τα ραδιενεργά υλικά υπάρχει ένα σύμβολο ακτινοβολίας.
- III. Λέξεις (γ): Ανάλογα με το περιεχόμενο κάθε δοχείου, η ετικέτα έχει διάφορους όρους όπως: «Spontaneously Combustible - αυθόρμητα εύφλεκτο», «Explosive - εκρηκτικό», «Non flammable Gas - μη εύφλεκτο αέριο», «Oxygen - οξυγόνο», «Poison - δηλητήριο», «Poison - εύφλεκτο» και άλλα.
- IV. Την κατηγορία επικινδυνότητας (δ), υπάρχουν 9 κατηγορίες:
- Κλάση 1: εκρηκτικά υλικά
 - Κλάση 2: εύφλεκτα, μη εύφλεκτα και τοξικά αέρια
 - Κλάση 3: εύφλεκτα υγρά
 - Κλάση 4: εύφλεκτα, αυθόρμητα εύφλεκτα και αντιδραστικά στο νερό στερεά
 - Κλάση 5: οξειδωτικά και οργανικά υπεροξειδία
 - Κλάση 6: τοξικά υγρά και στερεά
 - Κλάση 7: ραδιενεργά υλικά
 - Κλάση 8: διαβρωτικά υλικά
 - Κλάση 9: διάφορα υλικά



Κάθε κατηγορία διακρίνεται σε υποκατηγορίες, στα αέρια είναι:

- 2.1: εύφλεκτα αέρια
- 2.2: μη εύφλεκτα αέρια
- 2.3: τοξικά αέρια

Υπάρχουν διάφορα είδη φιαλών ως προς την χωρητικότητα τους και το είδος του αερίου που περιέχουν. Στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται φιάλες υψηλής πίεσης καθώς και φιάλες αकुτελενου.

Εισηγήσεις

A) Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV – Vis)

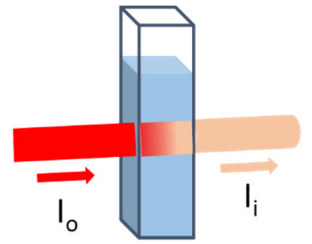
Διαπερατότητα-Απορρόφηση

Διαπερατότητα είναι το κλάσμα του φωτός που περνά από το δείγμα και έχει εύρος από 0 έως 1,

$$T = I_i / I_o$$

Η απορρόφηση συνδέεται με τη διαπερατότητα με το τύπο:

$$A = -\log(T)$$



Νόμος Beer - Lambert

Η απορρόφηση A είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωσή της ουσίας (c) και δίνεται από την εξίσωση:

$$A = \epsilon * b * c$$

Όπου: c : η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L (M).

b: το μήκος της οπτικής διαδρομής σε cm (αντιστοιχεί στο πάχος της κυψελίδας)

ϵ : συντελεστής απορροφητικότητας (ή συντελεστής απόσβεσης) σε $M^{-1}cm^{-1}$

(η γραμμομοριακή απορροφητικότητα είναι χαρακτηριστικό της ουσίας που

δηλώνει πόσο φως απορροφάται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος)

Προϋποθέσεις για να ισχύει ο νόμος του Beer - Lambert:

1. Η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική
2. Μοναδικό φαινόμενο να είναι η απορρόφηση
3. Να είναι όγκος του διαλύματος ομοιόμορφος
4. Κάθε σωματίδιο να απορροφά ανεξάρτητα και να μην αλληλεπιδρά με τα άλλα σωματίδια του διαλύματος

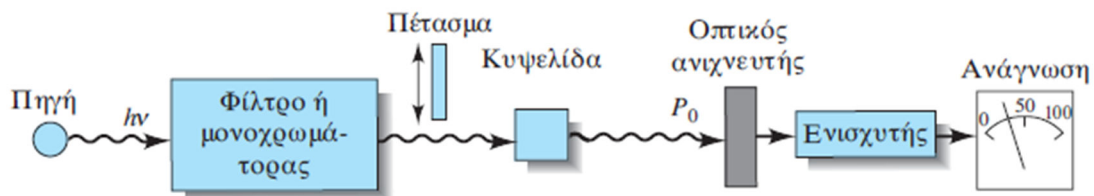
Ο νόμος του Beer-Lambert εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα του ενός συστατικά που απορροφούν με τη προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Η ολική απορρόφηση του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$A_{ολική} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου είναι:

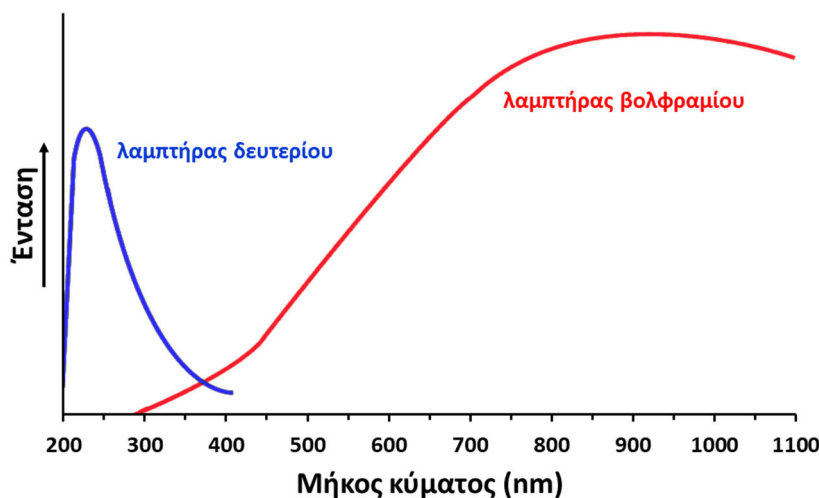
1. Η πηγή της ακτινοβολίας
2. Ο μονοχρωμάτορας
3. Η κυψελίδα με το δείγμα
4. Ο ανιχνευτής
5. Το καταγραφικό





Η πηγή της ακτινοβολίας διαφοροποιείται ανάλογα με το επιθυμητό μήκος κύματος. Σε ένα φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους περιέχονται δύο πηγές:

1. μία για τη περιοχή του ορατού (400 – 800 nm) που χρησιμοποιείται μια απλή λάμπα πυρακτώσεως από βολφράμιο (400 πάνω από 1000 nm).
2. και μία για τη περιοχή του υπεριώδους (200 – 400 nm) που χρησιμοποιείται μια λάμπα δευτερίου.



Το φάσμα που εκπέμπεται από τις λάμπες μετατρέπεται σε μονοχρωματικό περνώντας μέσα από ένα μονοχρωμάτορα (συνήθως ένα πρίσμα). Στη συνέχεια η ακτινοβολία διέρχεται από την κυψελίδα που περιέχει το δείγμα. Υπάρχει διάκριση μεταξύ των υλικών που είναι κατασκευασμένη η κυψελίδα ανάλογα το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται. Στη περιοχή του υπεριώδους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν γυάλινες (ή από πολυστυρένιο) κυψελίδες επειδή σε αυτή τη περιοχή απορροφούν. Ένας εύκολος τρόπος να το θυμόμαστε αυτό είναι ότι τα γυαλιά ηλίου χρησιμοποιούνται επειδή απορροφούν την UV ακτινοβολία του ήλιου, στη περιοχή αυτή χρησιμοποιούνται κυψελίδες από quartz (χαλαζία). Στη περιοχή του ορατού χρησιμοποιούνται οι γυάλινες (ή πλαστικές) κυψελίδες, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και κυψελίδες από χαλαζία καθώς δεν απορροφούν σε αυτή τη περιοχή, αποφεύγεται όμως η χρήση τους λόγω του υψηλού κόστους του υλικού.

Η ακτινοβολία στη συνέχεια πηγαίνει στον ανιχνευτή που συνήθως είναι ένας απλός φωτοπολλαπλασιαστής, ότι φωτόνιο πέσει πάνω του το μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα.

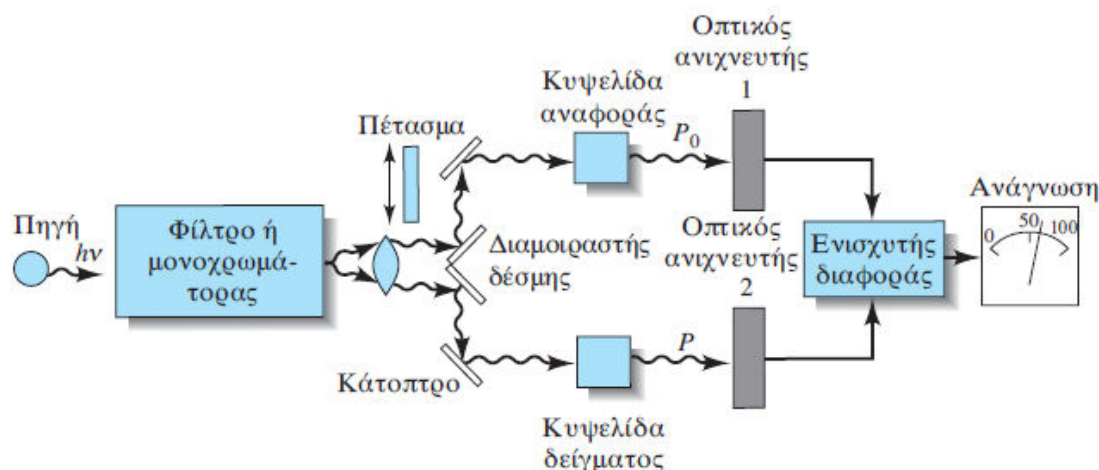
Το σήμα που δίνει ο ανιχνευτής ενισχύεται μέσω ενός ηλεκτρονικού κυκλώματος και τέλος καταγράφεται σε ένα καταγραφικό που μπορεί να είναι ένα ηλεκτρονικός υπολογιστής, μια απλή οθόνη ή ένας plotter.

Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε μονής δέσμης και σε διπλής δέσμης.

Το **μονής δέσμης** έχει τα μέρη που έχουν ήδη αναφερθεί, με μία θέση για την κυψελίδα του δείγματος. Σε αυτό αρχικά τοποθετείται το τυφλό δείγμα, καταγράφεται τη τιμή του, στη συνέχεια το

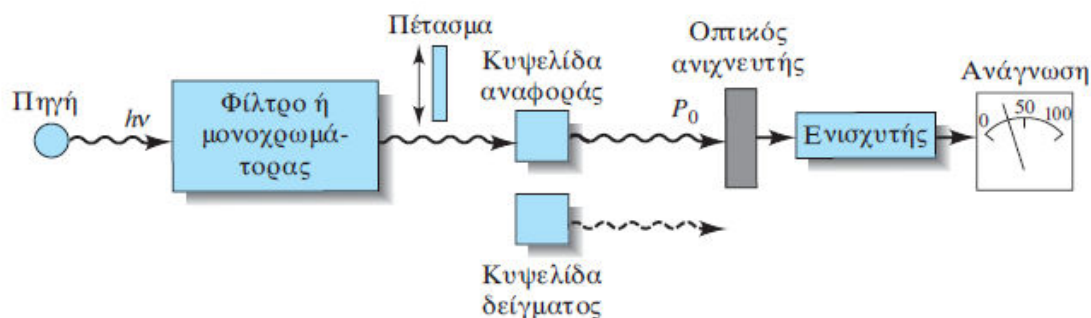
αφαιρείτε και τοποθετείται στη θέση του το δείγμα προς ανάλυση, καταγράφεται τη τιμή του και αφαιρείτε τη τιμή του τυφλού.

Στο φασματοφωτόμετρο **διπλής δέσμης**, η οργανολογία διαφοροποιείται ως εξής:



Οι πηγές είναι όπως και στη μονή δέσμη, η ακτινοβολία περνάει πάλι από ένα μονοχρωμάτορα ώστε να γίνει μονοχρωματική ακτινοβολία και στη συνέχεια διαχωρίζεται σε δύο μέρη. Το ένα μέρος περνάει από την κυψελίδα που είναι τοποθετημένο το τυφλό δείγμα και το άλλο μέρος από την κυψελίδα με το δείγμα προς ανάλυση. Υπάρχουν δύο ανιχνευτές, ένας για κάθε κυψελίδα με αποτέλεσμα να γίνεται ταυτόχρονη μέτρηση του τυφλού και του προς ανάλυση δείγματος. Τα σήματα των ανιχνευτών ενισχύονται, καταγράφονται, αφαιρείται από το προς ανάλυση δείγμα η τιμή του τυφλού, δίνοντας κατευθείαν την τελική τιμή. Τα φωτόμετρα αυτά έχουν υψηλότερο κόστος αγοράς λόγω της ύπαρξης επιπλέον οργανολογίας και κυρίως των δύο ανιχνευτών.

Εκτός από τα παραπάνω φασματοφωτόμετρα, υπάρχει και το **μονής δέσμης διπλής θέσης**. Σε αυτό η οργανολογία του είναι παραπλήσια με αυτό της μονής δέσμης, μόνο που έχει δύο θέσεις για τις κυψελίδες, μία για το τυφλό και μία για το δείγμα.



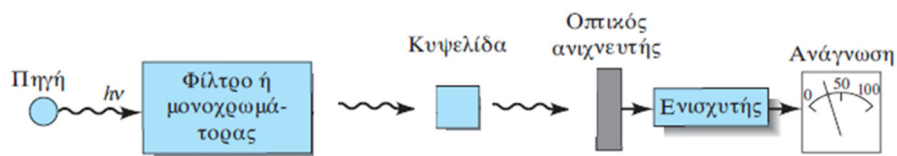
Και εδώ υπάρχει η πηγή ακτινοβολίας, η ακτινοβολία διέρχεται από ένα μονοχρωμάτορα όπου γίνεται μονοχρωματική και στη συνέχεια διέρχεται από την κυψελίδα με το τυφλό δείγμα, πηγαίνει στον ανιχνευτή, στον ενισχυτή, στο καταγραφικό και στη συνέχεια αλλάζει κατεύθυνση και μετά το μονοχρωμάτορα πηγαίνει στην κυψελίδα με το προς ανάλυση δείγμα, μετά πάλι στον ανιχνευτή, στον ενισχυτή και στο καταγραφικό. Οι δύο μετρήσεις (τυφλού και δείγματος) δεν γίνονται ταυτόχρονα (όπως σε αυτό της διπλής δέσμης) αλλά γίνονται διαδοχικά η μία μετά την άλλη, όμως και σε αυτή τη περίπτωση αφαιρείται από τη τιμή του δείγματος η τιμή του τυφλού και δίνει την τελική τιμή.

Επίσης υπάρχουν και τα φασματοφωτόμετρα μονής δέσμης, πολλαπλών θέσεων. Έχει συνολικά οκτώ θέσεις, μία για το τυφλό και επτά θέσεις δειγμάτων. Εδώ δεν αλλάζει κατεύθυνση η δέσμη αλλά περιστρέφονται οι θέσεις. Η τιμή του τυφλού καταγράφεται αυτόματα στη μνήμη και αφαιρείται από κάθε μέτρηση των δειγμάτων με αποτέλεσμα να βλέπετε τελικά τη πραγματική τιμή.

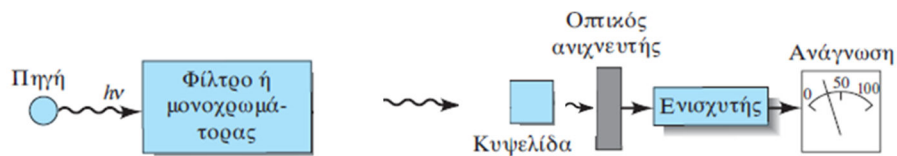


Ασκήσεις:

Τοποθετείται δείγμα σε μια κυψελίδα μήκους 1 cm όπως φαίνεται παρακάτω και δίνει μια τιμή στην απορρόφηση πχ. 0.800.

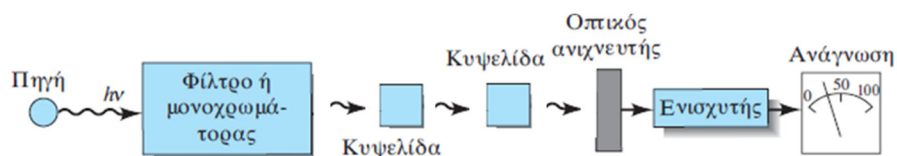


1. Τοποθετείται την ίδια κυψελίδα με το ίδιο δείγμα σε διαφορετική θέση πιο κοντά στον ανιχνευτή. Η απορρόφηση που θα μετρηθεί θα είναι ίδια με τη προηγούμενη τιμή, μεγαλύτερη ή μικρότερη και γιατί;



2. Τοποθετείται δύο ίδιες κυψελίδες με το ίδιο δείγμα όπως πριν, σε σειρά όπως φαίνεται παρακάτω. Τι απορρόφηση θα μετρηθεί και για γιατί;

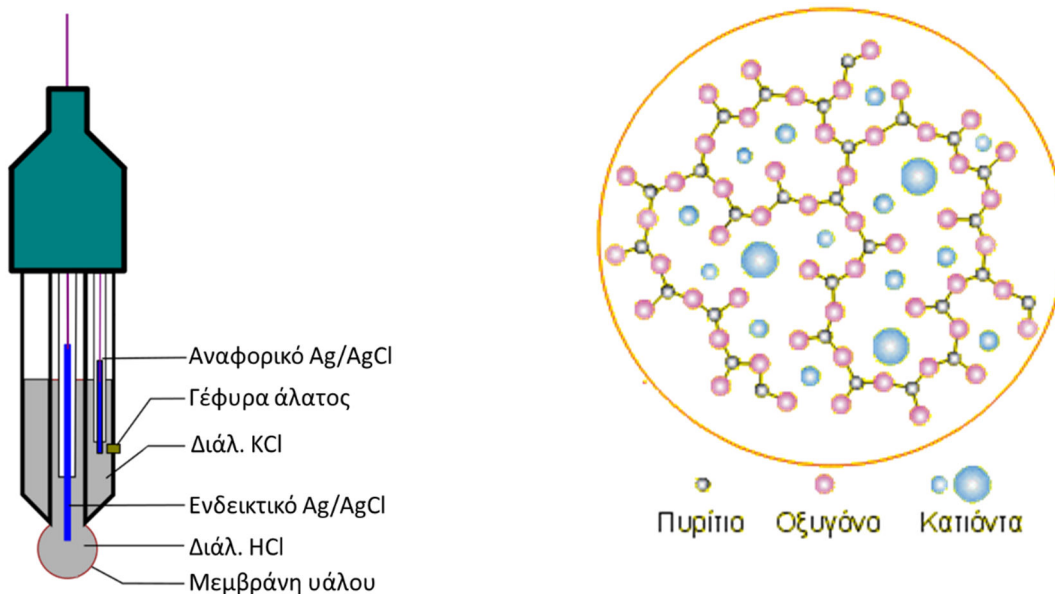
- a. Ίδια με πριν (δηλ. $A = 0.800$),
- b. διπλάσια ($2A$),
- c. μικρότερη του A ,
- d. μεγαλύτερη του A
- e. ή κάτι μεταξύ A και $2A$.



Β) Ηλεκτρόδιο Υάλου

Αποτελείται από δύο ημιστοιχεία, ένα αναφορικό και ένα ενδεικτικό. Το αναφορικό είναι ένα ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό, στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένα ηλεκτρόδιο αργύρου με επικάλυψη από χλωριούχο άργυρο $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(aq)}$ σε διάλυμα KCl το οποίο επικοινωνεί με το σύστημα μέσω μιας γέφυρας άλατος.

Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από μία μεμβράνη υάλου. Η μεμβράνη στην οποία οφείλεται η επιλεκτικότητα του είναι από γυαλί και το εσωτερικό του αποτελείται και αυτό από ένα σύρμα αργύρου με επικάλυψη από χλωριούχο άργυρο $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(aq)}$ σε διάλυμα HCl (και όχι KCl όπως ήταν στο αναφορικό), για τη λειτουργία του ηλεκτροδίου είναι απαραίτητη η παρουσία πρωτονίων στο εσωτερικό διάλυμα.

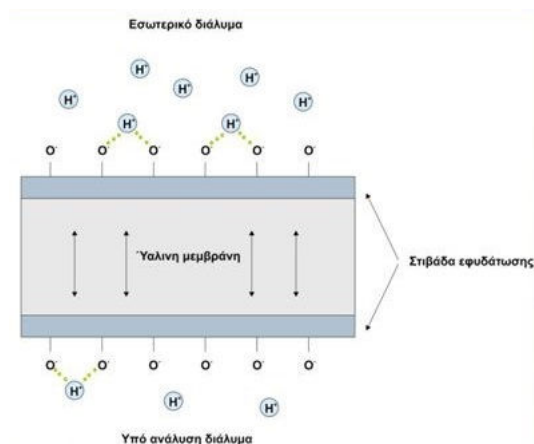
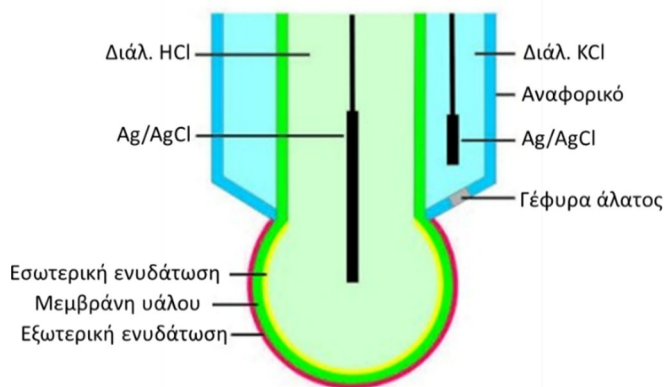


Η επιλεκτικότητα οφείλεται στη γυάλινη μεμβράνη πάχους $0.2 - 0.5 \text{ mm}$, η χημική σύσταση της μεμβράνης αποτελείται κυρίως από πυρίτιο, η δομή του οποίου δημιουργεί ένα πλέγμα στο χώρο στον οποίο υπάρχουν οπές, κάποιες από αυτές είναι συμπληρωμένες από κατιόντα κυρίως ιόντα νατρίου (Na^+) και κάποιες από αυτές κενές. Η μεμβράνη του υάλου ενυδατώνεται εσωτερικά από το εσωτερικό διάλυμα HCl και εξωτερικά από δείγμα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ενυδατωμένες μορφές (μία εσωτερικά και μία εξωτερικά). Στις ενυδατωμένες αυτές μορφές μέρος του πλέγματος είναι μέσα στα διαλύματα, έτσι οξυγόνα του πλέγματος είναι μέσα σε αυτά τα διαλύματα.

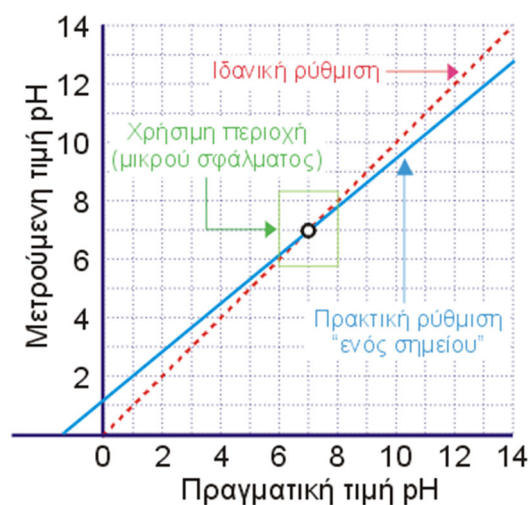
Σε ένα διάλυμα με χαμηλό pH , θα υπάρχουν πολλά πρωτόνια, οπότε αυτά θα πάνε προς τα οξυγόνα του εξωτερικού ενυδατωμένου πλέγματος με αποτέλεσμα να συγκεντρωθούν στο κάτω μέρος του πλέγματος. Έτσι θα δημιουργηθεί ένα πλεόνασμα θετικού φορτίου που θα απωθήσει τα κατιόντα του πλέγματος να πάνε σε κενές θέσεις προς τα πάνω και έτσι να συγκεντρωθούν στο πάνω μέρος του (μέσα όμως στο πλέγμα). Αυτό θα δημιουργήσει ένα θετικό φορτίο στο πάνω μέρος του που θα απωθήσει τα πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα στα οξυγόνα του ενυδατωμένου εσωτερικού πλέγματος, αλλάζοντάς έτσι τη συγκέντρωση του εσωτερικού διαλύματος.

Αντίστοιχα σε ένα διάλυμα με υψηλό pH θα φύγουν πρωτόνια από τα οξυγόνα του εξωτερικού ενυδατωμένου πλέγματος, δημιουργώντας έτσι ένα αρνητικό φορτίο που θα τραβήξει τα κατιόντα του πλέγματος σε κενές θέσεις προς τα κάτω. Αυτό θα δημιουργήσει ένα αρνητικό φορτίο στο πάνω μέρος του πλέγματος και έτσι πρωτόνια του εσωτερικού διαλύματος να συνδεθούν με τα οξυγόνα της εσωτερικής

ενυδατωμένης μεμβράνης για να το εξισορροπήσουν, με αποτέλεσμα να αλλάξει η συγκέντρωση του εσωτερικού διαλύματος.

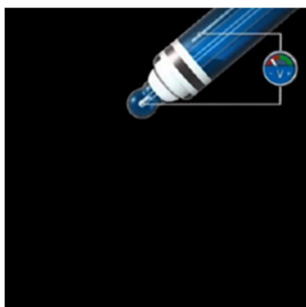


Δεν μεταφέρονται πρωτόνια από το διάλυμα του δείγματος στο εσωτερικό διάλυμα του ηλεκτροδίου (όπως συνήθως γίνεται στα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων) αλλά η διαφοροποίηση του εσωτερικού διαλύματος γίνεται έμμεσα μέσω της εξισορρόπησης των φορτίων. Αυτή η απόκριση χρειάζεται λίγο χρόνο, έτσι όταν γίνεται η μέτρηση pH ενός διαλύματος χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα για να αποκατασταθεί η ισορροπία των φορτίων. Για τη σωστή λειτουργία και γρήγορη απόκριση θα πρέπει πριν από τη κάθε χρήση του pH-μέτρου να γίνεται η βαθμονόμηση του. Αυτή γίνεται με τη χρήση διαλυμάτων γνωστών τιμών pH συνήθως με τιμές 4, 7 και 10. Για την καμπύλη βαθμονόμησης χρειάζονται ένα, δύο ή τρία σημεία. Για βαθμονόμηση δύο σημείων χρησιμοποιούνται διαλύματα με τιμές 4 και 7 όταν είναι να μετρηθούν όξινα δείγματα και τα διαλύματα με τιμές 7 και 10 όταν είναι να μετρηθούν αλκαλικά δείγματα.



Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής I:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

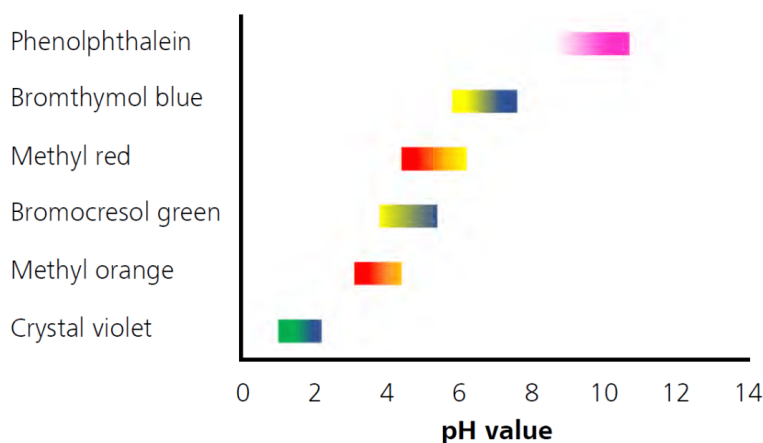
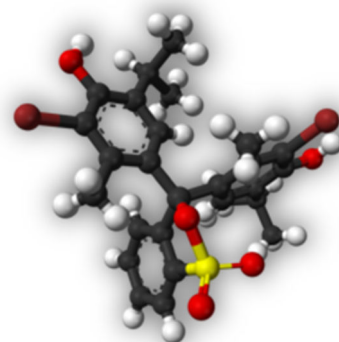
Άσκηση – Προσδιορισμός pKa του δείκτη bromothymol blue

Σκοπός της άσκησης είναι:

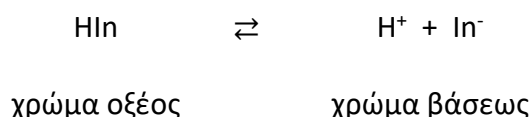
Ο προσδιορισμός του pKa του δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης και εξοικείωση των φοιτητών με το ηλεκτρόδιο υάλου και με φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Οι δείκτες είναι χρωστικές ουσίες που ανήκουν στη κατηγορία των ασθενών οξέων ή ασθενών βάσεων. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι το χρώμα των αδιάστατων μορίων είναι διαφορετικό από το χρώμα των εν διαστάση, η μεταβολή του pH αλλάζει το βαθμό διάστασης ενός δείκτη οπότε και την αναλογία ιόντων προς αδιάστατα μόρια και έτσι να αλλάζει το χρώμα του διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το χρώμα κάθε δείκτη εξαρτάται από τη τιμή του pH του διαλύματος που είναι ο δείκτης. Ένας δείκτης έχει ένα χρώμα σε όξινο περιβάλλον και διαφορετικό σε αλκαλικό.

Η συγκέντρωση των H^+ που απαιτείται για να γίνει η αλλαγή του χρώματος του δείκτη εξαρτάται από τις ιδιότητες του δείκτη, υπάρχουν δείκτες που αλλάζουν χρώμα σε ουδέτερη, βασική ή όξινη περιοχή του pH.

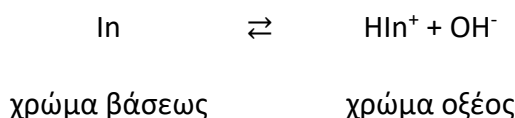


Για δείκτη οξέος:



όπου K_a η σταθερά διάστασης : $K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$

Αντίστοιχα για δείκτη βάσης:



όπου K_b η σταθερά υδρόλυσης : $K_b = \frac{[HIn^+][OH^-]}{[In]} = \frac{[HIn^+]K_w}{[In][H^+]}$

η σταθερά K_w είναι από την διάσταση του νερού $K_w = [H^+][OH^-]$

Από την εξίσωση της διάστασης προκύπτει η εξίσωση των **Henderson – Hasselbalch**

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \rightarrow \log K_a = \log \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \rightarrow \log K_a = \log[H^+] + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \rightarrow$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

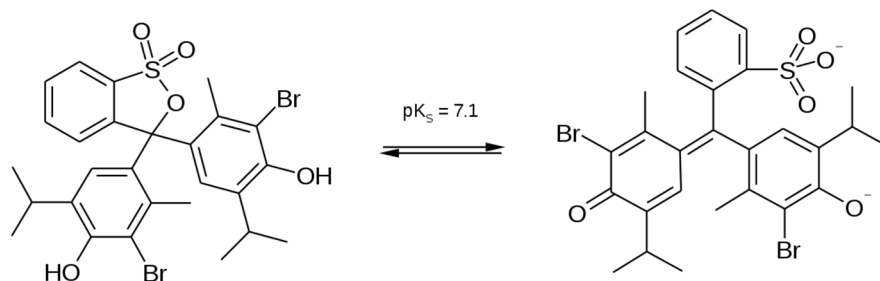
Όταν οι δύο μορφές του δείκτη είναι ίσες $[HIn] = [In^-]$ τότε ο λογάριθμος των δύο μορφών

$$\text{μηδενίζεται } \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right) = \log(1) = 0 \text{ τότε } \text{pK}_a = \text{pH}$$

Μπλε της βρωμοθυμόλης

Ο δείκτης μπλε της βρωμοθυμόλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικός δείκτης καθώς αν προστεθεί σε:

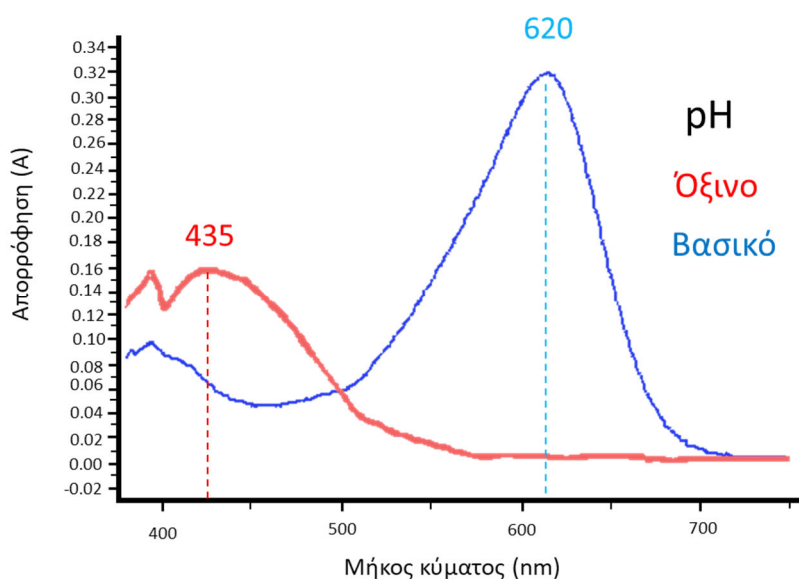
- α. όξινο διάλυμα (pH < 6) αποκτά **κίτρινο χρώμα**
- β. ουδέτερο διάλυμα αποκτά **πράσινο χρώμα**
- γ. βασικό διάλυμα (pH > 7.6) αποκτά **μπλε χρώμα**



Όξινη μορφή του δείκτη

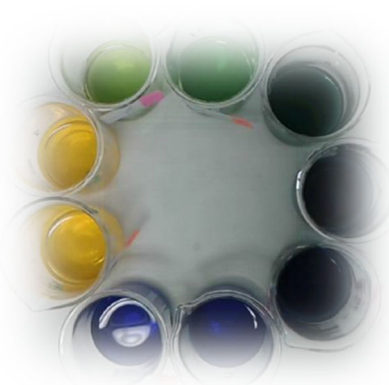
Βασική μορφή του δείκτη

Ο δείκτης μπλε της βρωμοθυμόλης έχει $\text{pK}_a = 7.10$
σκοπός της άσκησης είναι ο πειραματικός προσδιορισμός της



Στο φάσμα απορρόφησης η όξινη μορφή του δείκτη (**κόκκινη γραμμή**) έχει μέγιστο στα 435 nm και η βασική μορφή (**μπλε γραμμή**) στα 620 nm.

Χρησιμοποιώντας το δείκτη και διαφορετικές ποσότητες από τα ρυθμιστικά διαλύματα $0.1 \text{ M H}_2\text{PO}_4^-$ και 0.1 M HPO_4^{2-} παρασκευάζονται 9 διαφορετικά διαλύματα τελικού όγκου 25 ml. Οι τιμές pH των διαλυμάτων θα είναι διαφορετικές για το κάθε ένα και θα κυμαίνονται από 1 έως 13, με αποτέλεσμα σε κάθε διάλυμα να υπάρχουν διαφορετικές αναλογίες των δύο μορφών του δείκτη, δίνοντας έτσι διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις, από το ανοιχτό κίτρινο μέχρι το βαθύ μπλε.



Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Δείκτης bromothymol blue
- Sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4)
- Sodium phosphate dibasic (Na_2HPO_4)
- Ethanol (EtOH)
- Hydrochloric acid solution (π. HCl)
- Sodium hydroxide solution 5 M (NaOH 5 M)
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ποτήρια ζέσεως
- Σιφώνια
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου
- Κυψελίδες: από πολυστυρένιο
- Πεχαμετρικό χαρτί
- pH- μετρο
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους - ορατού (UV-Vis) μονής δέσμης πολλαπλών θέσεων

Παράμετροι:

- Μήκη κύματος φασματοφωτόμετρου: 435 nm, 620 nm

Διαδικασία:

Αρχικά θα ετοιμάσετε το διάλυμά του δείκτη καθώς και δύο ρυθμιστικά διαλύματα:

☐. Παρασκευή 20 ml διαλύματος 0.1 % w/v του δείκτη σε διάλυμα σε 20 % σε EtOH .

Το 0.1 % w/v είναι 0.1 g στα 100 ml διαλύματος, οπότε στα 20 ml διαλύματος αντιστοιχούν 0.020 g δείκτη δηλ. 20 mg. Ζυγίζετε τη ποσότητα του δείκτη σε ζυγό 4 δεκαδικών, χωρίς να επιμείνετε στο να είναι ακριβώς 20 mg, ζυγίζετε όσο πιο κοντά μπορείτε σε αυτή τη ποσότητα και σημειώνεται την τιμή.

Τα 20 ml διαλύματος περιέχουν 20 % EtOH δηλ. 4 ml EtOH και 16 ml H_2O . Τη ποσότητα του δείκτη τη διαλύεται πρώτα στην EtOH στον απαγωγό (μεταφέρετε τη ποσότητα της EtOH με ένα σιφώνιο) και στη

συνέχεια συμπληρώνετε με 16 ml από απιονισμένο νερό με ένα ογκομετρικό κύλινδρο, δεν χρειάζεστε μεγαλύτερη ακρίβεια για την παρασκευή αυτή.

B. Παρασκευή 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος NaH_2PO_4 0.1 M.

Τα 0.1 M αντιστοιχούν σε 15.601 g στο λίτρο, οπότε στα 100 ml θα είναι 1.5601 g. Ζυγίζετε σε ζυγό των $3^{\omega\omega}$ ή $4^{\omega\omega}$ δεκαδικών ψηφίων, κοντά στην επιθυμητή τιμή χωρίς να επιμείνετε στην απόλυτη τιμή. Μετρούνται 100 ml απιονισμένο H_2O με ογκομετρικό κύλινδρο και μεταφέρονται σε ποτήρι βρασμού, η προσθήκη της ποσότητας του NaH_2PO_4 γίνεται σταδιακά με συνεχή ανάδευση.

C. Παρασκευή 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος Na_2HPO_4 0.1 M.

Τα 0.1 M αντιστοιχούν 14.196 g στο λίτρο οπότε στα 100 ml θα είναι 1.4196 g. Όπως και πριν ζυγίζετε σε ζυγό των $3^{\omega\omega}$ ή $4^{\omega\omega}$ δεκαδικών ψηφίων, κοντά στην επιθυμητή τιμή χωρίς να επιμείνετε στην απόλυτη τιμή. Μετρούνται 100 ml απιονισμένο H_2O με ογκομετρικό κύλινδρο και μεταφέρονται σε ποτήρι βρασμού.

Η προσθήκη του Na_2HPO_4 πρέπει να γίνεται σε πολύ μικρά βήματα με συνεχή ανάδευση, διαφορετικά δημιουργούνται κρύσταλλοι οι οποίοι είναι δυσδιάλυτοι.

Για τη παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων δεν χρειάζεται μεγαλύτερη ακρίβεια, καθώς το pH του κάθε τελικού διαλύματος θα μετρηθεί με ακρίβεια.

Αφού έχουν ετοιμαστεί τα ρυθμιστικά διαλύματα και το διάλυμα του δείκτη, παρασκευάζονται 9 διαλύματα διαφορετικής τιμής pH προσθέτοντας διαφορετικές ποσότητες των δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων σύμφωνα με το παρακάτω πίνακα και θα προσθέσετε και από 1 ml από το διάλυμα του δείκτη. Σε όλα τα διαλύματα προσθέτετε πρώτα το νερό και στην συνέχεια τα ρυθμιστικά διαλύματα και τέλος την ποσότητα του δείκτη, ο τελικός όγκος των διαλυμάτων να είναι 25 ml.

Στο διάλυμα 1 αντί για ρυθμιστικά διαλύματα θα προστεθούν 3 σταγόνες από πυκνό HCl καθώς και στο διάλυμα 9 αντί για ρυθμιστικά διαλύματα θα προστεθούν 10 σταγόνες από διάλυμα NaOH 5 M.

Η μεταφορά των ρυθμιστικών διαλυμάτων γίνεται με τη χρήση σιφωνίων, πριν την προσθήκη τους θα πρέπει να αναδεύονται ώστε τα διαλύματα να είναι ομογενής.

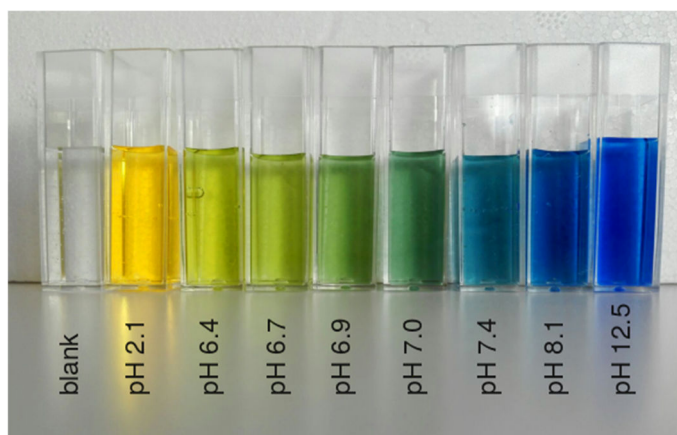
Το 1 ml του δείκτη προστίθεται με πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου είναι σημαντικό η ποσότητα του δείκτη να είναι η ίδια σε όλα τα διαλύματα.

Διάλυμα	Δείκτης (ml)	διάλυμα H_2PO_4^- (ml)	Διάλυμα HPO_4^{2-}	H_2O (ml)
1	1	3 σταγόνες π. HCl (όξινο)		24
2	1	5	0	19
3	1	5	1	18
4	1	10	5	9
5	1	5	10	9
6	1	1	5	18
7	1	1	10	13
8	1	0	5	19
9	1	10 σταγόνες NaOH 5M (βασικό)		24

Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του pH – μέτρου με τα πρότυπα διαλύματα 4, 7 και 10. Στη συνέχεια γίνονται οι μετρήσεις του pH των διαλυμάτων:

- Το διάλυμα με το πολύ όξινο pH (διάλυμα 1) και διάλυμα με το πολύ βασικό pH (διάλυμα 9) μετριοούνται με πεχαμετρικό χαρτί. Οι τιμές αυτών των διαλυμάτων είναι ακραίες και δεν μπορούν να μετρηθούν σε ένα pH-μετρο για προστασία του. **Οι μετρήσεις πεχαμετρικό χαρτί γίνονται πριν την προσθήκη του δείκτη**, η προσθήκη του δείκτη δεν θα αλλάξει το pH του διαλύματος, όμως η προσθήκη του θα δυσκολέψει την χρωματική απόχρωση στο πεχαμετρικό χαρτί.
- Τα ενδιάμεσα διαλύματα (2 έως 8) μετρούνται διαδοχικά, από το πιο όξινο στο πιο βασικό με τη χρήση του pH-μέτρου.

Στη συνέχεια με τη χρήση φασματοφωτομέτρου (UV – Viss) γίνονται οι μετρήσεις της απορρόφησης της όξινης μορφής του δείκτη στα 435 nm και στη συνέχεια της βασικής του στα 620 nm. Τα **διαλύματα αρχικά αναδεύονται** ώστε για να είναι ομοιόμορφα και μεταφέρονται στις κυψελίδες κατευθείαν **χωρίς τη χρήση πιπέτας pasteur**. Ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό.



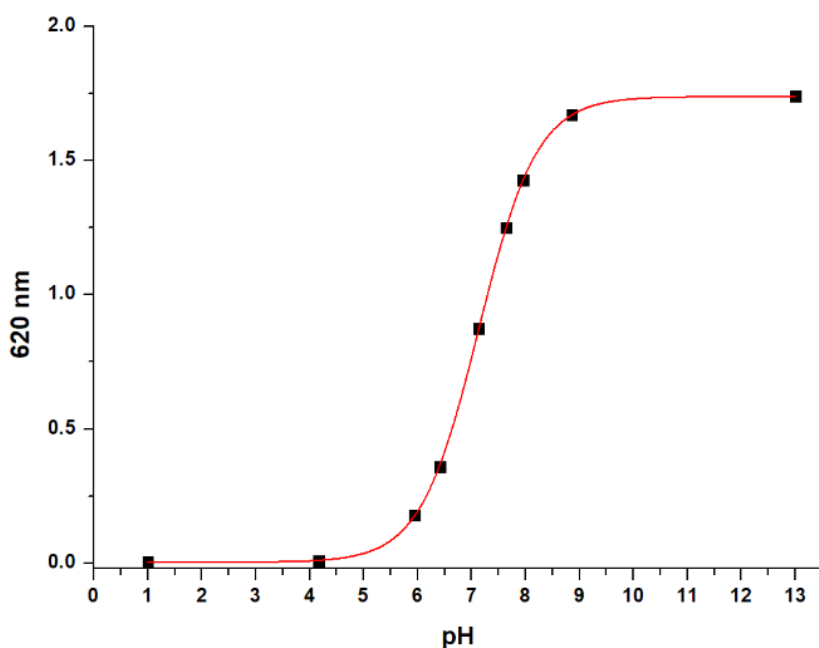
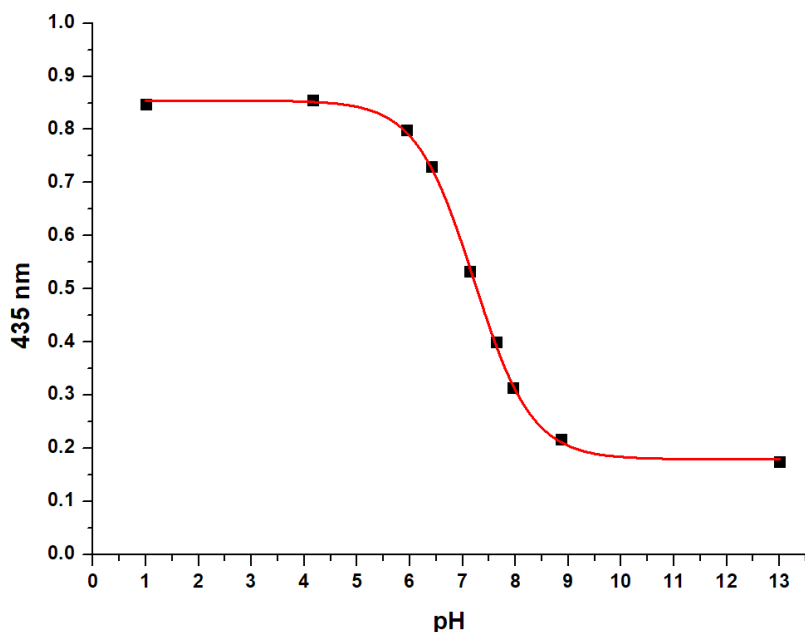
Αποτελέσματα και ανάλυση:

Παράδειγμα:

Στα 9 διαλύματα θα έχετε τις τιμές pH τους καθώς και τις τιμές απορρόφησης τους στα 435 nm και 620 nm.

Δείγμα	Τιμές pH	Απορρόφηση (435 nm)	Απορρόφηση (620 nm)
1	1.20	1.049	0.002
2	4.35	1.038	0.009
3	6.29	0.970	0.229
4	6.69	0.887	0.463
5	7.38	0.637	1.071
6	7.92	0.455	1.543
7	8.19	0.374	1.735
8	9.08	0.252	1.951
9	12.1	0.222	2.030

Από τις τιμές αυτές θα δημιουργηθούν δύο διαγράμματα όπου στο άξονα τον Y είναι οι τιμές της απορρόφησης και στον άξονα τον X οι τιμές του pH, ένα διάγραμμα για τις απορροφήσεις στα 435 nm και ένα στα 620 nm.



Στο ισοδύναμο σημείο του κάθε διαγράμματος οι δύο μορφές του δείκτη είναι ίσες και τότε σύμφωνα με την εξίσωση των Henderson – Hasselbalch η τιμή του pH είναι ίση με το pKa του δείκτη. Με το τρόπο αυτό υπολογίζεται η τιμή του pKa του δείκτη δύο φορές, μία από το διάγραμμα με τις απορρόφησης στα 435 nm και μία από το διάγραμμα με τις απορροφήσεις στα 620 nm.

Στη συνέχεια θα δημιουργήσετε ένα ακόμα διάγραμμα που προκύπτει από την εξίσωση Henderson – Hasselbalch :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\text{ή } \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \text{pH} - \text{pKa}$$

Στον άξονα του του Χ είναι οι τιμές του pH και στον άξονα του Y είναι ο λογάριθμος του λόγου των δύο μορφών του δείκτη $\lg \left\{ \frac{[In^-]}{[HIn]} \right\}$. Για να τη δημιουργία του διαγράμματος αρχικά θα πρέπει να υπολογιστεί η όξινη και η βασική μορφή του δείκτη για κάθε διάλυμα.

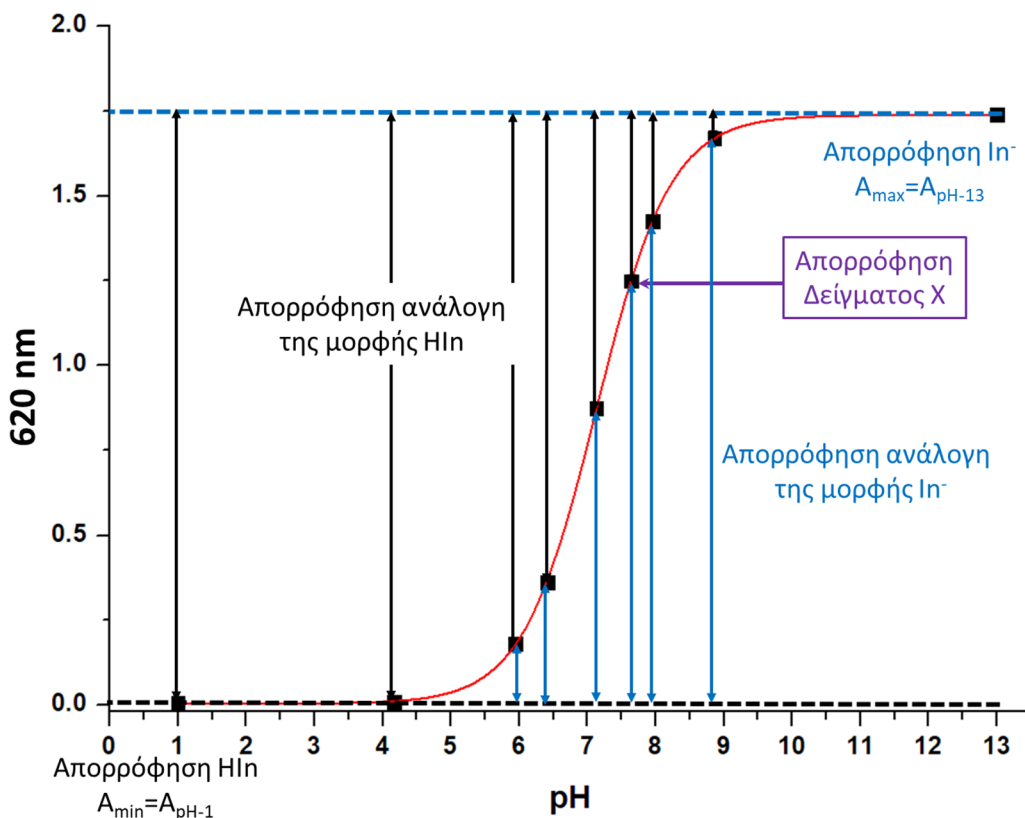
Από το νόμο των Νόμος Beer - Lambert ο λόγος των συγκεντρώσεων είναι ίσος με το λόγο των απορροφήσεων και υπολογίζονται από τις απορροφήσεις στα 620 nm με το παρακάτω τύπο:

$$\log \frac{[In^-]}{[HIn]} = \log \frac{A_x - A_{\min}}{A_{\max} - A_x}$$

Ο τύπος αυτός προκύπτει ως εξής: Από το διάγραμμα των απορροφήσεων στα 620 nm ως προς το pH καθώς στα 620 nm απορροφά η βασική του μορφή, η απορρόφηση του 1^{ου} δείγματος είναι η ελάχιστη τιμή για την βασική μορφή του δείκτη, οπότε $A_1 = A_{\min}$. Η τιμή του 9^{ου} διαλύματος έχει την μέγιστη απορρόφηση $A_9 = A_{\max}$. Στα υπόλοιπα διαλύματα (πχ διάλυμα Χ) το πάνω μέρος της απορρόφησης μέχρι τη μέγιστη τιμή (κίτρινα βελάκια) είναι ανάλογο της όξινης μορφής (HIn) καθώς ανεβαίνει σε τιμές pH αυτή μειώνεται και το κάτω μέρος είναι ανάλογο της βασικής μορφής (In-) όπου μεγαλώνει ανεβαίνοντας σε τιμές pH (μπλε βελάκια).

Οπότε η βασική μορφή (In-) κάτω μέρος υπολογίζεται αφαιρώντας από τη τιμή της απορρόφησης του Χ δείγματος την ελάχιστη απορρόφηση ($A_x - A_{\min}$). Ενώ η όξινη μορφή (HIn) το πάνω μέρος υπολογίζεται αφαιρώντας από τη μέγιστη απορρόφηση τη τιμή της απορρόφησης του Χ δείγματος ($A_{\max} - A_x$). Με το τρόπο αυτό υπολογίζονται οι τιμές του λόγου για τα δείγματα 2 έως 8 (τα 1 και 9 χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ελάχιστης και μέγιστης απορρόφησης αντίστοιχα).

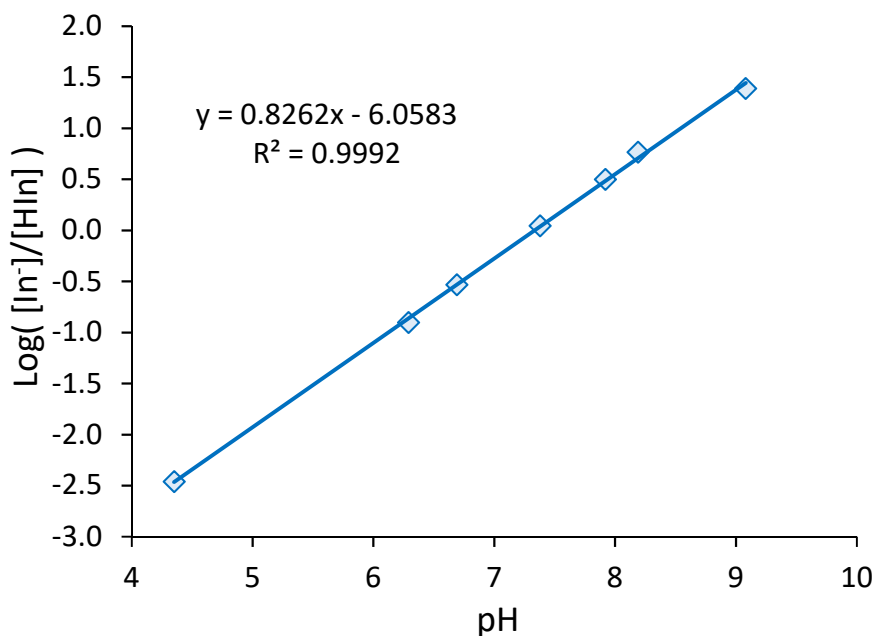
Οι τιμές αυτές μπορούν να υπολογιστούν τόσο για τις απορροφήσεις στα 435 nm όσο και στα 620 nm, όμως για ομοιομορφία των αναφορών υπολογίζονται στα 620 nm.



Υπολογίζονται οι τιμές του λόγου για τα δείγματα 2 έως 8 (τα δείγματα 1 και 9 χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ελάχιστης και μέγιστης απορρόφησης αντίστοιχα).

Δείγμα	Τιμές pH	Απορρόφηση (620 nm)	$\text{Log} \frac{In-}{HIn}$
1	1.20	0.002	-
2	4.35	0.009	-2.46047
3	6.29	0.229	-0.89949
4	6.69	0.463	-0.53137
5	7.38	1.071	0.04716
6	7.92	1.543	0.50027
7	8.19	1.735	0.76898
8	9.08	1.951	1.39218
9	12.1	2.030	-

Από τις τιμές αυτές δημιουργείται το διάγραμμα που στον άξονα των Χ είναι οι τιμές του pH και στον άξονα του Υ οι τιμές του λόγου $\log \frac{In-}{HIn}$



Όταν οι δύο μορφές του δείκτη είναι ίσες ο λογάριθμος του λόγου είναι μηδέν (δηλ. το Y=0) τότε η τιμή του pH είναι ίση με το pKa. Οπότε λύνοντας την εξίσωση ως προς το X, υπολογίζεται το pH και επόμενος το pKa του δείκτη.

Συνολικά έχουν υπολογιστεί τρεις φορές η τιμή του pKa του δείκτη, δύο φορές από τα διαγράμματα απορρόφησης στα 435 nm και 620 nm και μία ακόμα από το διάγραμμα του λόγου των μορφών που

προκύπτει από την εξίσωση Henderson – Hasselbalch. Οι τιμές αυτές να δίνονται με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.

pKa	
1	7.41
2	7.32
3	7.33

Οι τιμές αυτές θεωρούνται τελικά αποτελέσματα και σε αυτά θα κάνετε πλήρη στατιστική ανάλυση καθώς και ο υπολογισμός του απόλυτου σχετικού % σφάλματος συγκρίνοντας με τη θεωρητική τιμή pKa του δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης που είναι 7.10

Προσοχή:

Στους υπολογισμούς στα δεκαδικά και σημαντικά ψηφία με βάση τους κανόνες τους

Θα υπολογίσετε:

- Τη μέση τιμή ($\bar{x}$): $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$
- Τη τυπική απόκλιση (Sx): $Sx = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$
- Τη τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ($S\bar{x}$): $S\bar{x} = \frac{Sx}{\sqrt{N}}$
- Το μέσο όρο του πληθυσμού (μ): $\mu = \bar{x} \pm t S\bar{x}$
- Το απόλυτο σφάλμα επί της εκατό: $\frac{|\text{θεωρητική} - \text{πειραματική}|}{\text{θεωρητική}} \times 100\%$

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



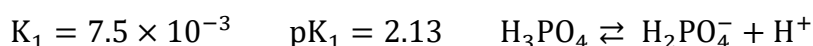
<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

Άσκηση – Ποτενσιομετρική μέτρηση του pH

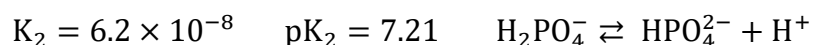
Σκοπός της άσκησης είναι:

Ο προσδιορισμός ενός άγνωστου δείγματος φωσφορικών οξέων με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και εξοικείωση των φοιτητών με το ηλεκτρόδιο υάλου.

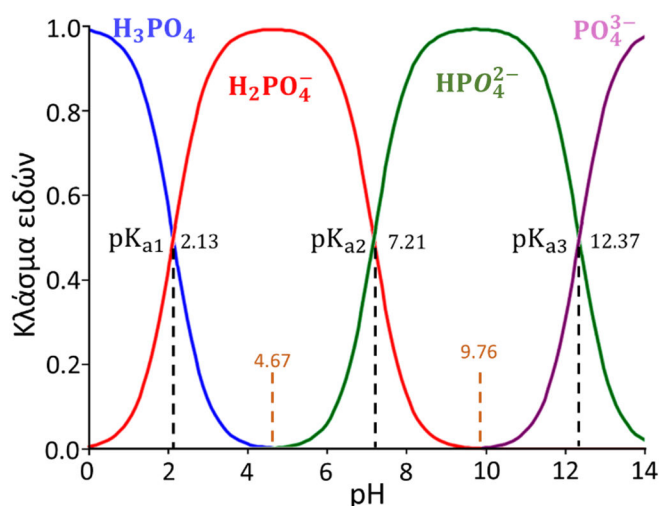
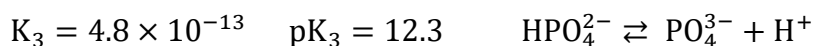
Το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) είναι ένα τριβασικό οξύ, περιέχει τρία ιονιζόμενα πρωτόνια σε κάθε μόριο. Σε χαμηλές τιμές pH κυριαρχεί η όξινη μορφή του οξέος, καθώς πηγαίνει σε μεγαλύτερες τιμές pH, η συμμετοχή του μειώνεται και αυξάνει η διπρωτική μορφή του. Στο σημείο τομής των δύο καμπυλών, δύο μορφές του οξέος είναι ίσες τότε το pH του διαλύματος αντιστοιχεί με το pK_{a1} της πρώτης ισορροπίας που είναι 2.13. Σε pH 4.67 μεγιστοποιείται η διπρωτική μορφή του οξέος και μηδενίζεται η μορφή H_3PO_4 .



Σε μεγαλύτερες τιμές pH αρχίζει να μειώνεται η διπρωτική μορφή και εμφανίζεται η μονοπρωτική του μορφή. Πάλι στο σημείο τομής των δύο καμπυλών, οι δύο μορφές του φωσφορικού οξέος είναι ίσες και τότε το pH του διαλύματος αντιστοιχεί το pK_{a2} της δεύτερης ισορροπίας που είναι 7.21. Σε pH 9.76 μεγιστοποιείται η μονοπρωτική μορφή του οξέος και μηδενίζεται η διπρωτική του μορφή.

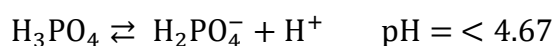


Σε μεγαλύτερες τιμές pH αρχίζει να μειώνεται η μονοπρωτική μορφή και εμφανίζεται η μορφή του φωσφορικού άλατος. Στο σημείο τομής των δύο καμπυλών, οι δύο μορφές είναι ίσες και τότε η τιμή του pH του διαλύματος αντιστοιχεί το pK_{a3} της τρίτης ισορροπίας που είναι 12.37

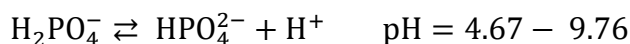


Από τις τέσσερις μορφές (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) μόνο γειτονικά ζευγάρια μπορεί να υπάρξουν ανά πάσα στιγμή, λόγω αυτής της ιδιότητας, ζεύγη του φωσφορικού μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν ρυθμιστικά διαλύματα.

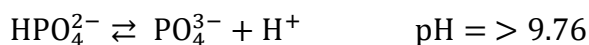
Για τιμές pH μέχρι 4.67 μπορούν να υπάρχουν οι δύο πρώτες μορφές (H_3PO_4 , H_2PO_4^-) (πλατό Α)



Για τιμές pH μεταξύ 4.7 και 9.76 μπορούν να υπάρχουν οι δύο επόμενες μορφές H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} (πλατό Β).

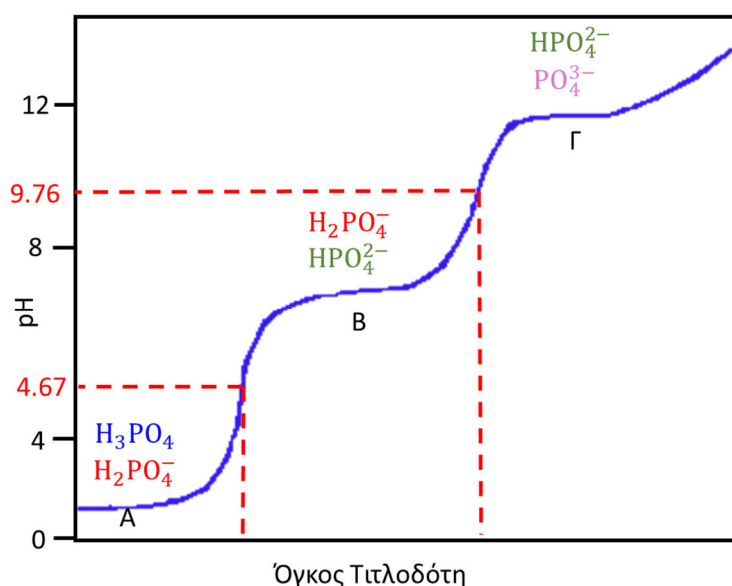


Τέλος για τιμές pH μεγαλύτερες από 9.76 οι μορφές που μπορεί να υπάρχουν είναι HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} (πλατό Γ).



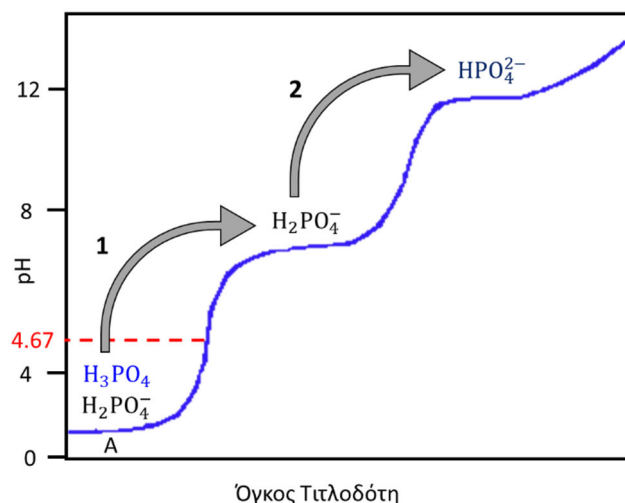
Αν το pH του άγνωστου διαλύματος είναι μικρότερη από 4.67 τότε είναι στη πρώτη ισορροπία και μπορούν να υπάρχουν οι μορφές του **φωσφορικού οξέος** και της **διπρωτικής** του μορφής. Αν το pH διαλύματος είναι μεταξύ 4.67 και 9.76 θα είναι στη δεύτερη ισορροπία και θα υπάρχουν οι **διπρωτική** και **μονοπρωτική** μορφή του οξέος. Ενώ αν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 9.76 τότε θα είναι στη τρίτη ισορροπία με **μονοπρωτική** μορφής του καθώς και αυτή του **φωσφορικού** άλατος.

Αρχικά γίνεται μέτρηση το pH του διαλύματος
ώστε να διαπιστωθεί ποιο μίγμα είναι και ανάλογα της τιμής του pH μπορεί να είναι:



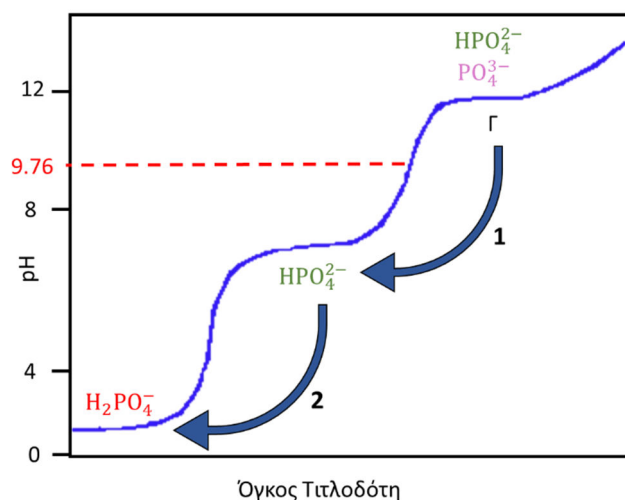
1. Αν το pH είναι μικρότερο από 4.67 τότε είναι το μίγμα Α (δηλ. H_3PO_4 και H_2PO_4^-). Στη περίπτωση αυτή γίνεται τιτλοδότηση με διάλυμα NaOH 0.1 N. Αρχικά θα γίνει εξουδετέρωση του H_3PO_4 προς H_2PO_4^- , μόλις εξουδετερωθεί τελείως θα περάσει το πρώτο ισοδύναμο σημείο ($\text{pH}=4.67$) και θα υπάρξει μόνο H_2PO_4^- . Από τη κατανάλωση του NaOH μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του H_3PO_4 στο αρχικό διάλυμα. Στη συνέχεια συνεχίζετε η τιτλοδότηση κατά την οποία τώρα εξουδετερώνεται το H_2PO_4^- προς HPO_4^{2-} . Στο δεύτερο ισοδύναμο σημείο θα έχει εξουδετερωθεί όλη η ποσότητα H_2PO_4^- , από τον όγκο κατανάλωσης του NaOH της δεύτερης τιτλοδότησης υπολογίζεται η συνολική ποσότητα του H_2PO_4^- , όπου είναι η αρχική ποσότητα του H_2PO_4^- που υπήρχε στο διάλυμα και η ποσότητα που δημιουργήθηκε από την εξουδετέρωση του H_3PO_4 . Η ποσότητα του H_3PO_4 έχει ήδη υπολογιστεί από τη πρώτη τιτλοδότηση έτσι η διαφορά τους είναι η αρχική ποσότητα του H_2PO_4^- .

Στη περίπτωση αυτή, χρειάζονται δύο τιτλοδοτήσεις με μια βάση για να υπολογιστούν οι δύο μορφές τους οξέος στο άγνωστο διάλυμα.



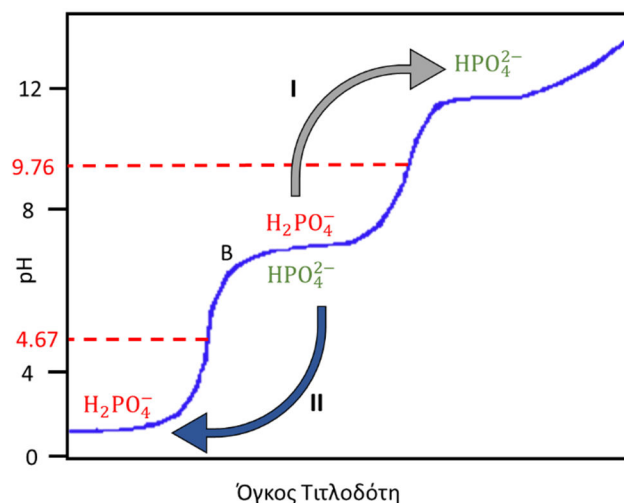
2. Αν το pH είναι μεγαλύτερο από 9.76 τότε είναι το μίγμα Γ (δηλ. HPO_4^{2-} και PO_4^{3-}). Στη περίπτωση αυτή γίνεται τιτλοδότηση με διάλυμα HCl 0.1 N. Αρχικά θα γίνει εξουδετέρωση του PO_4^{3-} προς HPO_4^{2-} , μόλις εξουδετερωθεί τελείως θα περάσει το πρώτο ισοδύναμο σημείο ($\text{pH} < 9.76$) και θα υπάρξει μόνο το HPO_4^{2-} . Από τον όγκο κατανάλωσης του HCl μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του PO_4^{3-} . Συνεχίζοντας τη τιτλοδότηση όταν περάσει το δεύτερο ισοδύναμο σημείο ($\text{pH} < 4.67$) εξουδετερώνεται όλη η ποσότητα του HPO_4^{2-} , η αρχική καθώς και αυτή που δημιουργήθηκε από την εξουδετέρωση του PO_4^{3-} . Από τον όγκο κατανάλωσης του HCl υπολογίζεται η συνολική ποσότητα του HPO_4^{2-} και έχοντας υπολογίσει το PO_4^{3-} από τη πρώτη τιτλοδότηση, υπολογίζεται η αρχική ποσότητα του HPO_4^{2-} .

Στη περίπτωση αυτή, χρειάζονται δύο τιτλοδοτήσεις με ένα οξύ για να υπολογιστούν οι δύο μορφές τους οξέος στο άγνωστο διάλυμα.



3. Αν το pH είναι μεταξύ 4.67 και 9.76 τότε είναι μίγμα Β (δηλ. H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}). Στη περίπτωση αυτή γίνεται αρχικά τιτλοδότηση με διάλυμα NaOH 0.1 N όπου εξουδετερώνεται το H_2PO_4^- προς HPO_4^{2-} . Περνώντας το ισοδύναμο σημείο των 9.76 θα έχει εξουδετερωθεί πλήρως το H_2PO_4^- και από τον όγκο κατανάλωσης του NaOH μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του H_2PO_4^- . Στη συνέχεια σε νέο δείγμα από το μίγμα Β και γίνεται τιτλοδότηση με διάλυμα HCl 0.1 N. Στη περίπτωση αυτή θα εξουδετερωθεί HPO_4^{2-} προς H_2PO_4^- , μόλις περάσετε το ισοδύναμο σημείο των 4.67 θα έχει εξουδετερωθεί πλήρως το HPO_4^{2-} , από τον όγκο κατανάλωσης του HCl μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του HPO_4^{2-} .

Στην περίπτωση αυτή χρειάζονται δύο τιτλοδοτήσεις για να υπολογιστούν οι δύο μορφές του φωσφορικού οξέος, όμως η μια τιτλοδότηση γίνεται με μια βάση και η άλλη με ένα οξύ.



Έτσι ανάλογα το pH του αρχικού διαλύματος επιλέγεται τη πορεία των τιτλοδοτήσεων. Από τη στιγμή που είναι μίγμα δύο μορφών θα χρειάζονται δύο τιτλοδοτήσεις, αν το διάλυμα είναι το Α γίνονται δύο τιτλοδοτήσεις με το NaOH, αν το διάλυμα είναι το Γ γίνονται δύο τιτλοδοτήσεις με το HCl και αν το διάλυμα είναι το Β, γίνεται μία τιτλοδότηση με NaOH και μία με HCl.

Όμως επειδή δύο τιτλοδοτήσεις απαιτούν μεγάλο εργαστηριακό χρόνο, στην συγκεκριμένη άσκηση το άγνωστο δείγμα που θα σας δοθεί, θα έχει μόνο μία μορφή έτσι θα χρειαστεί να γίνει μόνο μία τιτλοδότηση. Με τη τιτλοδότηση αυτή θα υπολογίστε τη ποσότητα της μορφής του φωσφορικού οξέος που υπήρχε στο άγνωστο διάλυμα.

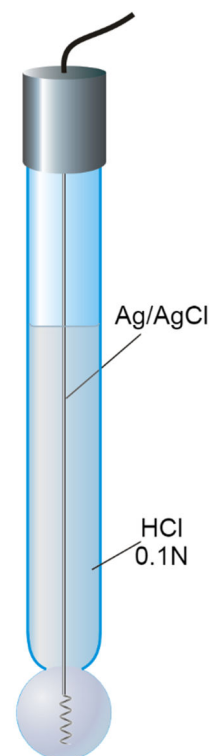
Οργανολογία

Για τη ποτενσιομετρική τιτλοδότηση θα χρησιμοποιήσετε ένα ηλεκτρόδιο υάλου.

Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Sodium hydroxide pellets (NaOH)
- Potassium Hydrogen Phthalate (KHP)
- Sodium phosphate monobasic dihydrate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (Phenolphthalein)
- Ποτήρια ζέσεως
- Κωνικές φιάλες
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ογκομετρικές φιάλες
- Προχοΐδα: 50 ml
- Σιφώνια πλήρωσης
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου
- pH-μετρο
- Ζυγός ακριβείας



2. Υπολογισμός της συγκέντρωσης διαλύματος NaOH με τιτλοδότηση

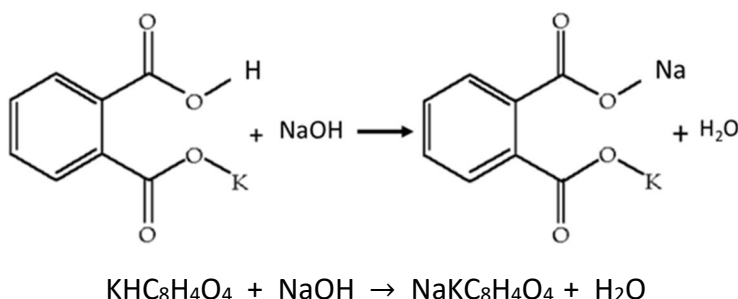
Στο πρώτο μέρος της άσκησης αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 0.100 M NaOH, ζυγίζοντας την επιθυμητή ποσότητα NaOH με ακρίβεια 2 δεκαδικών και διαλύοντας το σε απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml (MW NaOH 40.00), αφού το διάλυμα κρυώσει (λόγω της εξώθερμης διάλυσης) μεταφέρετε σε πλαστικό δοχείο των 250 ml. Καθώς η συγκέντρωση του NaOH μειώνεται με το χρόνο, λόγω της επίδρασης του CO₂ της ατμόσφαιρας στο διάλυμα, πριν τη χρήση του πρέπει η συγκέντρωση του να μετρηθεί με ακρίβεια, αυτό γίνεται με την τιτλοδότηση του με σταθερά διαλύματα KHP (KHC₈H₄O₄).

Η τιτλοδότηση πραγματοποιείται βάζοντας το διάλυμα του NaOH στη προχοΐδα και τις γνωστές ποσότητες του KHP στις κωνικές. Ζυγίζετε τρεις ποσότητες KHP με ακρίβεια 4 δεκαδικών μεταξύ 0.7000 και 0.8000 g με διασπορά, η πρώτη ζύγιση κοντά στα 0.7 η δεύτερη κάπου ενδιάμεσα και η τρίτη κοντά στα 0.8 g. Στη συνέχεια τις μεταφέρετε σε κωνικές φιάλες των 250 ml, αραιώνετε με 75 ml νερό (με ακρίβεια ογκομετρικού κυλίνδρου) και προσθέτετε λίγες σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης (phenolphthalein). Η ακρίβεια των διαλυμάτων καθορίζεται από την ακρίβεια της ζύγισης του KHP.

Στη συνέχεια ογκομετρείται με το διάλυμα του NaOH μέχρι το ροζ χρώμα να παραμείνει για 30 δευτερόλεπτα τουλάχιστον. Από τον όγκο κατανάλωσης υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH. Η τιτλοδότηση γίνεται τρεις φορές ώστε να υπολογιστεί η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH.



Η αντίδραση που συμβαίνει κατά την τιτλοδότηση καυστικού νατρίου με σταθερό διάλυμα KHP είναι η εξής:

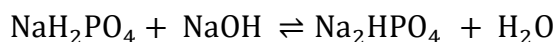


B. Προσδιορισμός άγνωστου διαλύματος φωσφορικών με ποτενσιομετρική τιτλοδότηση

Στο δεύτερο μέρος της άσκησης, αφού έχει μετρηθεί με ακρίβεια η συγκέντρωση του διαλύματος του NaOH, πραγματοποιείται ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του άγνωστου δείγματος φωσφορικών. Για τη ποτενσιομετρική τιτλοδότηση γίνεται χρήση ενός ηλεκτροδίου, στη συγκεκριμένη άσκηση θα χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρόδιο υάλου καταγράφοντας τις μεταβολές στις τιμές του pH του διαλύματος.

Αρχικά πραγματοποιείται βαθμονόμηση του pH-μέτρου με πρότυπα διαλύματα με pH 7 και 10.

Στη συνέχεια δίνεται το άγνωστο δείγμα που περιέχει μόνο την μορφή NaH_2PO_4 το οποίο διαλύεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml με απιονισμένο νερό. Από το διάλυμα αυτό παίρνετε 10 ml και κάνετε δεύτερη αραιώση σε τελικό όγκο των 50 ml σε ογκομετρική φιάλη, το αραιωμένο διάλυμα τιτλοδοτείται με το διάλυμα NaOH. Η τιτλοδότηση αυτή γίνεται με τη χρήση πιπέτας ακριβείας μεταβλητού όγκου, με ταυτόχρονη καταγραφή του pH του διαλύματος με τη χρήση ενός ηλεκτροδίου υάλου. Η αντίδραση που συμβαίνει κατά τη τιτλοδότηση άγνωστου διαλύματος με πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου είναι:



Ο όγκος του προτύπου διαλύματος του NaOH που προστίθεται διαφοροποιείται ανάλογα με τη τιμή του pH του διαλύματος, ώστε κοντά στο ισοδύναμο σημείο να υπάρχουν πιο μικρά βήματα και έτσι οι μεταβολές στη τιμή του pH να είναι μικρότερες.

Η προσθήκη γίνεται σύμφωνα με το πίνακα:

Όγκος (μl)	pH
300	7.3
200	7.8
100	8.3
50	9.2
20	10.0
50	10.5
100	11.0
200	11.5
300	12.0

- Προστίθενται 300 μl NaOH μέχρι το pH του διαλύματος να φτάσει ή να περάσει τη τιμή των 7.3
- στη συνέχεια 200 μl μέχρι τη τιμή 7.8
- 100 μl μέχρι τη τιμή 8.3, 50 μl μέχρι τη τιμή 9.2
- και στη συνέχεια 20 μl μέχρι τη τιμή pH 10.
- Αφού περάσει το ισοδύναμο σημείο συνεχίζετε αυξάνοντας τη ποσότητα του NaOH με αντίστοιχα βήματα μέχρι να φτάσετε τη τιμή 12 όπου τότε ολοκληρώνεται η τιτλοδότηση.



Αποτελέσματα και ανάλυση:

Κατά το πρώτο μέρος της άσκησης πραγματοποιούνται τρεις τιτλοδοτήσεις για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλύματος του NaOH. Σε κάθε τιτλοδότηση υπάρχει η τιμή της μάζας του KHP που έχετε ζυγίσει σε ζυγό 4^{ων} δεκαδικών και ο όγκος του NaOH που καταναλώθηκε με ακρίβεια 2 δεκαδικών (λόγω τη προχοΐδας).

Παράδειγμα:

Τιτλοδότηση	KHP (g)	NaOH (ml)
1	0.7073	35.65
2	0.7340	36.85
3	0.7737	38.80

Στο ισοδύναμο σημείο τα mole του NaOH και του KHP είναι ίσα:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHP}}$$

Καθώς το μοριακό βάρος του KHP είναι 204.23 υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος του NaOH για κάθε τιτλοδότηση με ακρίβεια 4 σημαντικών ψηφίων.

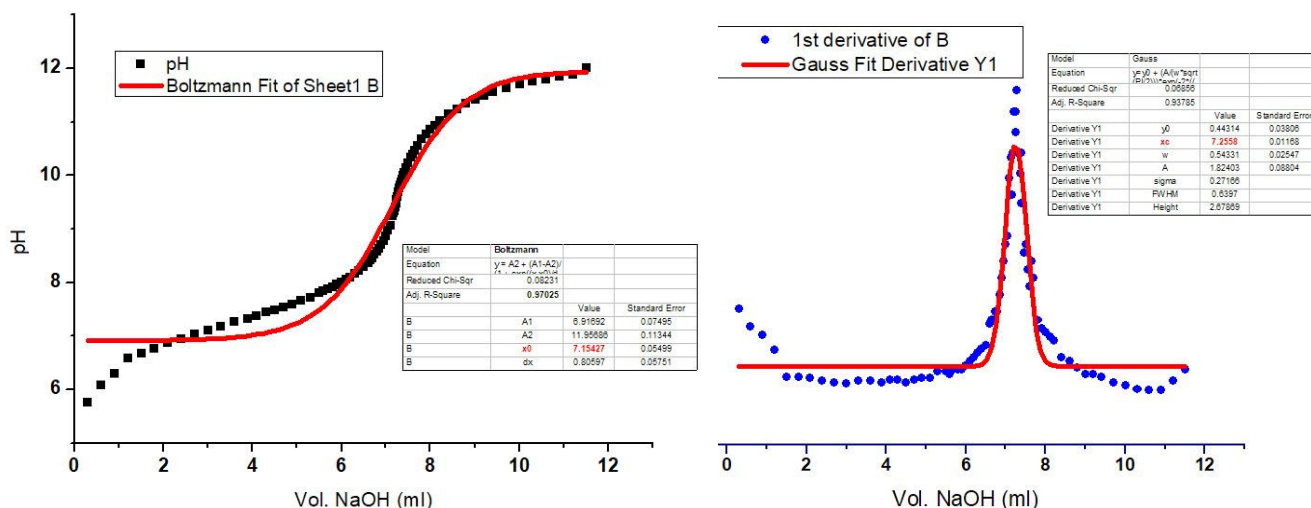
Τιτλοδότηση	C _{NaOH} (N)
1	0.09715
2	0.09753
3	0.09764

Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης του NaOH:

$$C_{\text{NaOH}} = 0.09744 \pm 0.00026 \text{ N}$$

Ισχύει ο κανόνας: Η τυπική απόκλιση έχει τα ίδια δεκαδικά με τη μέση τιμή

Στο δεύτερο μέρος της άσκησης καταγράφονται ένα πλήθος δεδομένων (συνήθως 80 με 100 τιμές) με τις τιμές από το συνολικό όγκο του τιτλοδότη σε κάθε βήμα της τιτλοδότησης καθώς και τις τιμές του pH του διαλύματος που καταγράφηκαν. Τα δεδομένα μεταφέρονται σε ένα υπολογιστικό πρόγραμμα όπως για παράδειγμα το origin και δημιουργείται ένα σιγμοειδές διάγραμμα από το οποίο υπολογίζεται η πρώτη παράγωγος. Η πρώτη παράγωγος είναι το ισοδύναμο σημείο και έτσι υπολογίζεται ο όγκος του NaOH με μεγαλύτερη ακρίβεια από τον οποίο υπολογίζεται η ποσότητα του αγνώστου NaH₂PO₄.



Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει ότι:

$$n_{\text{αγν.}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\text{Οπότε } n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0.7070 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Όμως στη τιτλοδότησης χρησιμοποιήθηκαν 10 ml από τα 100 ml του αγνώστου δείγματος, οπότε τα συνολικά mole του άγνωστου θα είναι από 10:

$$n_{\text{αρχ.}} = n_{\text{αγν.}} \times 10 = 7.070 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Η μάζα του αρχικού δείγματος προσδιορίζεται από το μοριακό βάρος του οξέος που διαλύθηκε $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MW 156.01) και δίνει τελικό αποτέλεσμα:

$$m_{\text{αγνώστου}} = 1.1030 \text{ g.}$$

Το τελικό αποτέλεσμα δίνεται με ακρίβεια 4 δεκαδικών, όσο και η ακρίβεια της ζύγισης του άγνωστου δείγματος.

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

Άσκηση – Ανάλυση Κρασιών

Σκοπός της άσκησης είναι:

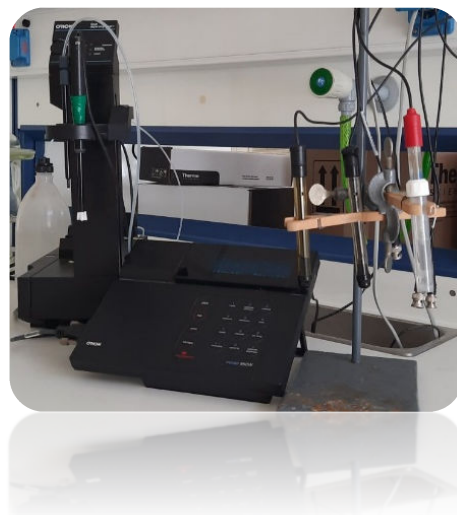
Η ανάλυση ενός δείγματος από κρασί στους βασικούς παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τη ποιότητα του και εξοικείωση των φοιτητών με τα ηλεκτρόδια υάλου, οξειδοαναγωγής, επιλεκτικό ηλεκτρόδιο φθορίου καθώς με σύστημα αυτόματης τιτλοδότησης.

Τα βασικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν το είδος ενός κρασιού είναι:

- **Το Χρώμα** με βάση του χρώματος, τα κρασιά κατατάσσονται σε **Λευκά, Ροζέ και Ερυθρά**. Το χρώμα του κρασιού, προέρχεται τόσο από το χρώμα των σταφυλιών, όσο και από τις μεθόδους οινοποίησης. Είναι όμως δυνατόν, να παρασκευαστούν λευκά κρασιά, κι από κόκκινα σταφύλια.
- **Τη περιεκτικότητα σε Σάκχαρα**. Ανάλογα με τη περιεκτικότητά τους σε σάκχαρα, τα κρασιά διακρίνονται σε **ξηρά, ημίξηρα, ημίγλυκα και γλυκά**
- **Τη περιεκτικότητα σε Οινόπνευμα**. Τα κρασιά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν και από τα επίπεδο του αλκοόλ που περιέχουν, στα φυσικά επιτραπέζια κρασιά και στα ενδυναμωμένα. Στα επιτραπέζια κρασιά ο αλκοολικός τους τίτλος είναι χαμηλότερος του 15% vol, ενώ στα ενδυναμωμένα κρασιά κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης έχει προσθέσει φυσικό οινόπνευμα αμπελικής προέλευσης, με σκοπό να διακοπεί η αλκοολική ζύμωση και να παραμείνει στο κρασί μεγάλη ποσότητα αζύμωτων σακχάρων έτσι ώστε να γίνει γλυκό. Ο αλκοολικός βαθμός των επιτραπέζιων κρασιών κυμαίνεται από 16-21% Vol.
- **Τη περιεκτικότητα σε Διοξείδιο του Άνθρακα**. Ανάλογα με τη περιεκτικότητά τους σε διοξείδιο του άνθρακα, τα κρασιά χαρακτηρίζονται **ήρεμα, ημιαφρώδη και αφρώδη**. Ανάλογα με τη προέλευση του διοξειδίου του άνθρακα διακρίνονται στα **Φυσικά** αφρώδη κρασιά, στα οποία το διοξείδιο του άνθρακα προέρχεται από την αλκοολική ζύμωση και έχει διατηρηθεί στο κρασί και στα **Ανθρακούχα**, στα οποία έχει προστεθεί εκ των υστέρων.

Η ελληνική νομοθεσία προβλέπει τέσσερις ποιοτικές κατηγορίες κρασιών:

1. **Επιτραπέζιοι Οίνοι:** Δεν υπάρχουν περιορισμοί στις ποικιλίες και περιοχές προέλευσης των σταφυλιών
2. **Τοπικοί Οίνοι:** Τα σταφύλια προέρχονται από μία συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή
3. **Οίνοι Ονομασίας Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας:** Πρόκειται για οίνους ανωτέρας ποιότητας, που προέρχονται από συγκεκριμένες τοποθεσίες, συγκεκριμένες ποικιλίες σταφυλιών και συγκεκριμένο τρόπο παραγωγής. Τα κρασιά αυτά φέρουν στο στόμιο κρατική, αριθμημένη, **κόκκινη** ταινία.
4. **Οίνοι Ελεγχόμενης Ονομασίας Προέλευσης:** Πρόκειται για φυσικώς γλυκείς οίνους συγκεκριμένων ποικιλιών σταφυλιών και περιοχών. Τα κρασιά αυτά φέρουν στο στόμιο κρατική, αριθμημένη, **μπλε** ταινία.
5. **Λοιποί Τύποι / Είδη Κρασιών:** Στα οποία περιλαμβάνεται και η ρετσίνα



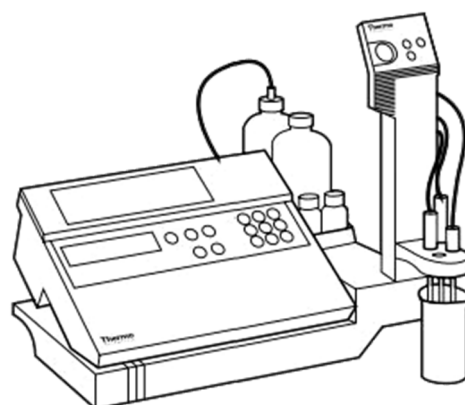
Η **γευσιγνωσία** είναι μια απλή διαδικασία που αποτελείται από 4 βήματα και ουσιαστικά βοηθάει στην αξιολόγηση του:

1. **Την εμφάνιση και το χρώμα του:** Το πρώτο στοιχείο που αξιολογείται στην όψη του κρασιού είναι η καθαρότητα του ή αλλιώς η διαύγειά του και στη συνέχεια εξετάζεται το χρώμα του.
2. **Το άρωμα:** Που διακρίνονται τα πρωτογενή αρώματα που είναι ενδεικτικά των διαφόρων ποικιλιών, κάθε ποικιλία έχει δικά της χαρακτηριστικά αρώματα. Τα δευτερογενή αρώματα, αρώματα που αναπτύσσονται κατά την αλκοολική ζύμωση και μπορεί να σχετίζονται με τη χρήση βαρελιού. Τέλος τα τριτογενή αρώματα που έχουν να κάνουν με την εξέλιξη και την ωρίμανση ενός κρασιού από τη παραμονή του στο βαρέλι και στη φιάλη
3. **Τη Γεύση:** Όπου διακρίνεται :
 - α. η γλυκύτητα, μια αίσθηση που γίνεται κυρίως αντιληπτή στο μπροστινό άκρο της γλώσσας.
 - β. η οξύτητα, η οποία είναι πολλές φορές απαραίτητη για την επίτευξη ισορροπίας στο κρασί και η οποία γίνεται αντιληπτή από την έκκριση σάλιου στο στόμα (κυρίως στα πλαϊνά του στόματος) και προσφέρει μια απαραίτητη αίσθηση δροσιάς.
 - γ. Οι τανίνες οι οποίες ταυτίζονται με την αίσθηση της στυφάδας στο στόμα.
 - δ. Το αλκοόλ, η αίσθηση που αφήνει το αλκοόλ στο στόμα μπορεί να είναι απαλή, θερμή ή ακόμα και επιθετική ανάλογα με τα επίπεδα του στο κρασί και σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους γευστικούς παράγοντες.
 - ε. Το σώμα του κρασιού που είναι η γενικότερη εντύπωση που αφήνει ένα κρασί στο στόμα.
 - στ. Η επίγευση, η οποία έχει να κάνει με το χρόνο που διαρκεί το γευστικό αποτύπωμα ενός κρασιού στο στόμα.



Οργανολογία:

Για το προσδιορισμό των επιθυμητών παράμετρων θα χρησιμοποιηθεί ένα σύστημα Αυτόματης τιτλοδότησης orion 950w της Thermo. Στα συστήματα αυτά οι τιτλοδοτήσεις γίνονται αυτόματα και το ισοδύναμο σημείο προσδιορίζεται ποτενσιομετρικά με τη χρήση ενός κατάλληλου ηλεκτροδίου και όχι με τη χρήση ενός δείκτη που γίνεται στις κλασικές τιτλοδοτήσεις, θα είναι δηλ. ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις.



Η κίνηση του τιτλοδότη γίνεται με μια περισταλτική αντλία. Η λειτουργία της στηρίζεται στην κίνηση ενός εμβόλου που πιέζει ένα ελαστικό σωλήνα δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό υποπίεση δίνοντας έτσι την απαραίτητη κίνηση στον τιτλοδότη. Η μία άκρη του σωλήνα βρίσκεται μέσα στο δοχείο του τιτλοδότη και η άλλη στην έξοδο του συστήματος, μεταβάλλοντας την κίνηση του εμβόλου, μεταβάλλεται η ροή του τιτλοδότη. Η συσκευή εκτός το σωληνάκι εξόδου του τιτλοδότη, περιλαμβάνει ένα σύστημα αναδεύσεις καθώς και μία θέση για να τοποθετηθεί το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Επίσης περιλαμβάνει και μια κονσόλα που καθορίζονται όλοι οι παράμετροι.



Θα χρησιμοποιηθούν τρία ηλεκτρόδια:

1. Ένα ηλεκτρόδιο υάλου για τις μετρήσεις της οξύτητας
2. Ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής για τις μετρήσεις των θειωδών
3. Ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο φθορίου για τη μέτρηση της αλκοόλης



Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια - Όργανα:

A. Σάκχαρα:

- Ταμπλέτα $\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$ (Fermentest)

B. Ολική Οξύτητα:

- NaOH , 0.1 N

Γ. Ελεύθερα θειώδη:

- 0.1 g NaHCO_3
- 1 ml H_2SO_4 , 10 N
- διάλυμα I_2 , 0.005 M

Δ. Ολικά θειώδη:

- 0.5 ml NaOH , 10 N
- 0.1 g NaHCO_3
- 2 ml H_2SO_4 , 10 N
- διάλυμα I_2 , 0.005 M

E. Αλκοόλη:

- Πρότυπα διαλύματα αιθανόλης 6%, 10% ,14%
- 5 ml διαλύματος (EDTA 0.01 M / NaF 0.1 M, CH_3COOH 0.3M / CH_3COONa 1.7M)
- Δοκιμαστικός σωλήνας
- Ποτήρια ζέσεως
- Πλαστικό ποτήρι για το κρασί
- Πλαστικά φιαλίδια
- Σιφώνιο πλήρωσης των 25 ml
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου
- Ηλεκτρόδιο υάλου
- Ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής
- Επιλεκτικό Ηλεκτρόδιο Ιόντων Φθορίου
- Ζυγός ακριβείας των 3 δεκαδικών
- Σύστημα αυτόματης τιτλοδότησης (Dispenser)

Η άσκηση χωρίζεται σε τέσσερα μέρη όπου στο κάθε ένα θα προσδιορίσετε και μία παράμετρο στο δείγμα από κρασί που θα αναλύσετε:

1. Τα Σάκχαρα
2. Την Οξύτητα
 - 2.1. Ελεύθερη Οξύτητα
 - 2.2. Ολική Οξύτητα
3. Τα Θειώδη
 - 3.1. Ελεύθερα Θειώδη
 - 3.2. Ολικά Θειώδη
4. Το ποσοστό της Αλκοόλης

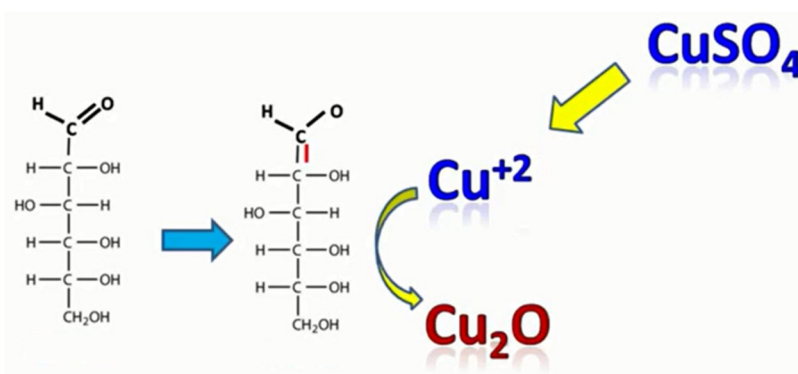
1^η Ανάλυση: Σάκχαρα

Η ξηρότητα ενός κρασιού αναφέρεται στη περιεκτικότητά του σε αναγωγικά σάκχαρα, τα περισσότερα από τα σάκχαρα αυτά δεν ζυμώνονται όπως οι πεντόζες. Η έννοια της «ξηρότητας» είναι ένας σχετικός χαρακτηρισμός και ποικίλει ανάλογα με το είδος του κρασιού, τα κρασιά με βάση τη περιεκτικότητά τους σε αναγωγικά σάκχαρα διακρίνονται σε ξηρά, ημίξηρα, ημίγλυκα και γλυκά.

Τα όρια σε αναγωγικά σάκχαρα σε g/l είναι σύμφωνα με τη νομοθεσία είναι:

Κατηγορία	Ελληνική νομοθεσία	Διεθνή νομοθεσία
Ξηρά	0 – 4	0 - 2
Ημίξηρα	4 - 12	2 - 18
Ημίγλυκα	12 - 45	18 - 40
Γλυκά	> 45	> 40

Τα Αναγωγικά σάκχαρα περιέχουν αλδεϋδη ή κετόνη στο μόριο τους και έτσι μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή. Οι πιο πολλές μέθοδοι προσδιορισμού, στηρίζονται στην αναγωγή του Cu από +2 σε +1 που το οξείδιο του έχει πορφυρό χρώμα.



Στην άσκηση θα χρησιμοποιηθεί ταμπλέτα η οποία περιέχει το CuSO_4 . Ο θεικός χαλκός (II) αντιδρά με τα αναγωγικά σάκχαρα του κρασιού και μετατρέπεται σε οξείδιο του χαλκού (I). Το χρώμα που παράγεται το οποίο εξαρτάται από τη ποσότητα αναγωγικών σακχάρων στο δείγμα ποικίλλει από μπλε σε πορτοκαλί.

Η παρουσία καυστικού νατρίου είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί το αλκαλικό περιβάλλον που είναι κατάλληλο για τη πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Διαδικασία:

Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 25 σταγόνες κρασί και 15 σταγόνες νερό. Στη συνέχεια τοποθετείται η ταμπλέτα και βοηθάτε την αντίδραση τοποθετώντας το δοκιμαστικό σωλήνα σε ζεστό νερό για 2 λεπτά. Περιμένετε να σταματήσει ο βρασμός, στη συνέχεια ανακινείται ο σωλήνας και συγκρίνεται το χρώμα του υγρού με τη κλίμακα χρωμάτων, το ίζημα που παράγεται δεν λαμβάνεται υπό όψη. Το χρώμα του υγρού εξαρτάται από ποσοστό των σακχάρων στο δείγμα και ποικίλει από μπλε (κρασί με μικρή περιεκτικότητα σε **αναγωγικά σάκχαρα**) σε **πορτοκαλί (κρασί με μεγάλη περιεκτικότητα σε αναγωγικά σάκχαρα)**.



2^η Ανάλυση: Οξύτητα

α. Ελεύθερη

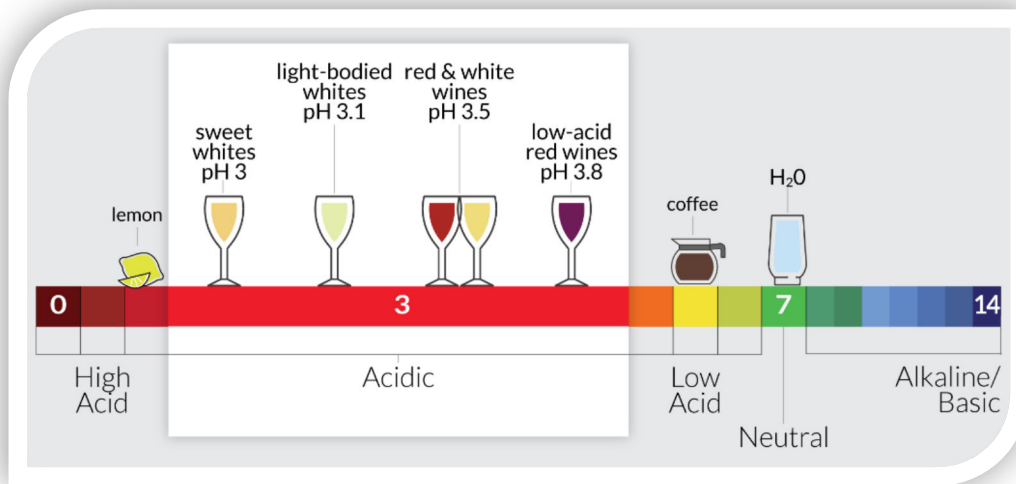
Στο κρασί περιέχονται σημαντική ποσότητα οργανικών οξέων καθώς και μικρή ποσότητα ανόργανων οξέων.

Τα οργανικά οξέα του οίνου προέρχονται:

- Σε αυτά που ήδη υπήρχαν στο γλεύκος από το οποίο προήλθε ο οίνος, δηλαδή τα οξέα του σταφυλιού, όπως είναι το τρυγικό, το μηλικό και το κιτρικό.
- Σε οξέα που σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση σαν προϊόντα της βιολογικής αποικοδόμησης των σακχάρων (από τους σακχαρομύκητες).
- Σε οξέα που σχηματίζονται από επιθυμητές ή ανεπιθύμητες δράσεις βακτηρίων, κυρίως στα σάκχαρα, αλλά και σε μερικά οργανικά οξέα του οίνου.

Το pH του μπορεί να καθορίσει τη γεύση του κρασιού:

pH	Γεύση
2.90 – 3.10	Ξηρή/στυφή
3.10 - 3.30	Φρουτώδη
3.30 - 3.50	Βαριά έντονα σε γεύση



Τα ελεύθερα οξέα είναι στην ουσία τα ελεύθερα πρωτόνια στο διάλυμα δηλ. το pH του διαλύματος, οπότε για την μέτρηση τους θα γίνει απλά μια μέτρηση του pH με ένα ηλεκτρόδιο υάλου. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου υάλου με βοήθεια τριών ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 4, 7 και 10. Στη συνέχεια τοποθετούνται 25 ml κρασί σε πλαστικό ποτηράκι ανάλυσης με τη χρήση ενός σιφωνίου πλήρωσης των 25 ml και βυθίζεται το ηλεκτρόδιο υάλου μέσα σ' αυτό και καταγράφεται η τιμή του pH. Ο όγκος του διαλύματος (25 ml) δεν παίζει ρόλο στην μέτρηση, χρειάζεται όμως να είναι 25 ml ακριβώς επειδή το ίδιο δείγμα θα χρησιμοποιηθεί στην μέτρηση των ολικών οξέων.

Διαδικασία:

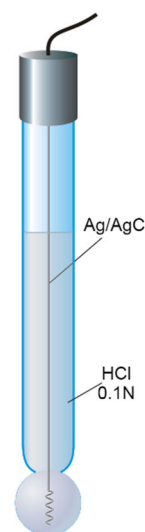
Ελεύθερη οξύτητα (Free Acidity ή pH)		
Επιλογή	Εντολή	Σχόλια
PERCENT ALCOHOL	NO	Από το μενού του οργάνου επιλέγετε τη λειτουργία ελεύθερη / ολική οξύτητα (Free/Total Acid)
FRUIT/POWDER SULF	NO	
FRUIT/POWDER ACID	YES	
CH1 ROSS SELECT	YES	Συνδέεται το ηλεκτρόδιο στη θέση 1 (δεξιά υποδοχή) και πατάτε YES
1-FRUIT 2-POWDER	Press 1	Πατάτε το 1 για να επιλεγεί το μενού της ελεύθερης οξύτητας
CAL ELECTRODE?	YES	Πατάτε την επιλογή YES. Τη πρώτη φορά που χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο πρέπει να το βαθμονομηθεί.

¿L¿C¿ IN BFR4 ?	YES, when RDY press YES again	Βάζετε το ηλεκτρόδιο στο buffer 4, πατάτε YES. Περιμένετε μέχρι το όργανο να γράψει RDY (Ready) και στη συνέχεια πατάτε πάλι YES (για να σωθεί η τιμή στη μνήμη του οργάνου)
¿L¿C¿ IN BFR7 ?	YES, when RDY press YES again	Βάζετε το ηλεκτρόδιο στο buffer 7, πατάτε YES. Περιμένετε μέχρι το όργανο να γράψει RDY (Ready) και στη συνέχεια πατάτε πάλι YES
¿L¿C¿ IN BFR10 ?	YES, when RDY press YES again	Βάζετε το ηλεκτρόδιο στο buffer 10, πατάτε YES. Περιμένετε μέχρι το όργανο να γράψει RDY (Ready) και στη συνέχεια πατάτε πάλι YES
25ML WIN¿ IN B¿L		Τοποθετείται 25 ml κρασί στο πλαστικό ποτηράκι ανάλυσης
¿L¿C¿ IN WIN¿		Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέσα στο κρασί και γίνεται η μέτρηση. Μόλις εμφανίσει την επιλογή «ANOTHER SAMPLE?» έχει τελειώσει η μέτρηση
¿NO¿H¿R S¿ MPL¿?	NO	Πατάτε την επιλογή NO (αν είχατε και άλλα δείγματα για μέτρηση τότε θα επιλέγατε YES)
		Προσοχή: Δεν πετάτε το δείγμα με το κρασί, το κρατάτε για την επόμενη μέτρηση

2^η Ανάλυση: Οξύτητα

1. Ολική

Η ολική οξύτητα του κρασιού οφείλεται στο σύνολο των όξινων υδρογόνων των αδιάστατων και των εν διαστάσει μορίων των οξέων ενώ η ελεύθερη οξύτητα (pH) οφείλεται μόνο στα κατιόντα υδρογόνου που προέρχονται από τα εν διαστάσει μόρια. Η ολική οξύτητα είναι αδιάφορη από το βαθμό διάστασης των οξέων, δεν εξαρτάται από το είδος αυτών αλλά μόνο από τη συγκέντρωσή τους. Αντίθετα, το pH εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση των οξέων όσο και από το είδος αυτών, επειδή κάθε ένα από τα οξέα έχει διαφορετική ικανότητα διάστασης. Οποιαδήποτε επέμβαση για διόρθωση της οξύτητας ενός κρασιού πρέπει να συνοδεύεται με μέτρηση, τόσο της ολικής όσο και της ελεύθερης οξύτητας. Το σύνολο των οξέων που περιέχεται στο κρασί προσδιορίζεται από την ολική οξύτητα.



Ο προσδιορισμός γίνεται με αυτόματη τιτλοδότηση με βάση το NaOH συγκέντρωσης 0.1 M, μέχρι την πλήρη εξουδετέρωση του δείγματος ($\text{pH} > 7$). Οι τιμές του pH καταγράφονται συνεχώς με την χρήση ενός ηλεκτροδίου υάλου, μόλις φτάσει στο τελικό σημείο σταματάει η τιτλοδότηση και από την ποσότητα του τιτλοδότη που καταναλώθηκε, την συγκέντρωση του (0.1 N) και την ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε (25 ml) υπολογίζεται αυτόματα η ποσότητα των ολικών οξέων η οποία εκφράζεται σε μονάδες γραμμάρια τρυγικού οξέος ανά λίτρο κρασιού.



Για την σωστή συντήρηση και καλή ποιότητα του κρασιού, η ολική οξύτητα πρέπει να είναι στο παρακάτω εύρος:

- για τα λευκά κρασιά: 5-8 g/l
- για τα κόκκινα κρασιά: 4-7 g/l

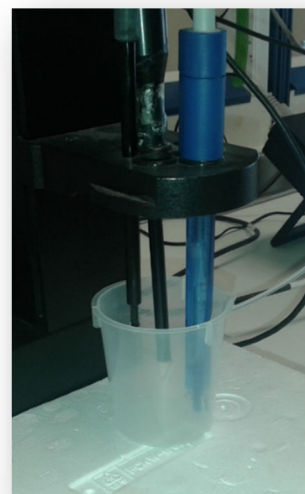
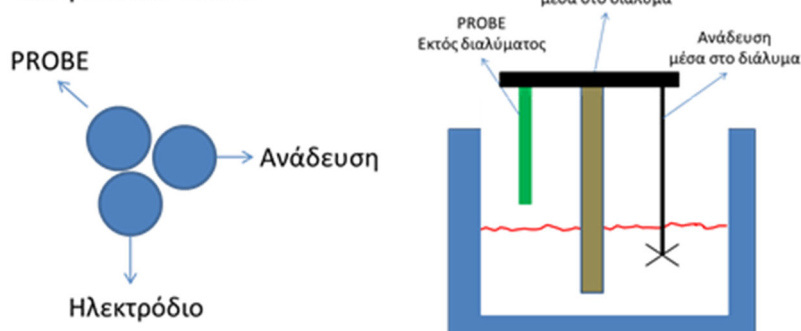
Αν η τιμή της οξύτητας δεν είναι η επιθυμητή, η ρύθμιση της γίνεται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας τρυγικού οξέος.

Διαδικασία:

Αρχικά, γίνεται βαθμονόμηση του αυτόματου συστήματος τιτλοδότησης:

1. Ζυγίζονται 5 πλαστικά φιαλίδια στον αναλυτικό ζυγό των 3 δεκαδικών ψηφίων και οι τιμές της μάζας καταγράφονται στο όργανο. Στη συνέχεια γεμίζονται από το όργανο τα φιαλίδια με 5.2ml απιονισμένο νερό, ζυγίζονται ξανά μαζί με το νερό και καταγράφονται οι νέες τιμές. Από την διαφορά της μάζας κάνει μια βαθμονόμηση πέντε σημείων και δίνει την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης. Για την βαθμονόμηση του χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό επειδή έχει πυκνότητα 1 Kg/l (ή g/ml) και έτσι η μάζα του νερού που μετράται με ακρίβεια, μέσω των ζυγών ακριβείας, μετατρέπεται σε μέτρηση όγκου με ακρίβεια.
2. Στη συνέχεια αλλάζεται ο τιτλοδότης από νερό σε NaOH 0.1 M.
3. Σε πλαστικό ποτήρι ανάλυσης μεταφέρονται 25 ml κρασί με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης και βυθίζονται μέσα σε αυτό το ηλεκτρόδιο υάλου και ο αναδευτήρας του οργάνου ενώ το probe του τιτλοδότη μένει έξω από το διάλυμα.
4. Η τιτλοδότηση γίνεται αυτόματα κατά τη διάρκεια της το διάλυμα αναδεύεται και μετράται το pH του. Όταν ολοκληρωθεί η τιτλοδότηση αφού δηλ. γίνει πλήρης εξουδετέρωση των οξέων από το NaOH ($\text{pH} > 7.0$) το όργανο υπολογίζει αυτόματα τη τιμή της ολικής οξύτητας η οποία καταγράφεται σε g/l.

Θέση στο DISPENSER



Ολική οξύτητα (Total Acidity)		
Επιλογή	Εντολή	Σχόλια
PERCENT ALCOHOL	NO	Από το μενού του οργάνου επιλέγετε τη λειτουργία ελεύθερη / ολική οξύτητα (Free/Total Acid)
FREE/TOTAL SULF	NO	
FREE/TOTAL ACID	YES	
CH1 ROSS PLTC	YES	Συνδέεται το ηλεκτρόδιο στη θέση 1 (δεξιά υποδοχή) και πατάτε YES
1-FREE 2-TOTAL	Press 2	Πατάτε το 2 για να επιλεγεί το μενού της ολικής οξύτητας
1-US 2-EUROPE	Press 2	Επιλογή 1 για αποτέλεσμα σε μονάδες μέτρησης Ηνωμένων Πολιτειών. Επιλογή 2 για αποτέλεσμα είναι σε μονάδες Ευρώπης (Μετρικό Σύστημα) Επιλέγετε το 2 (αποτέλεσμα δίνεται σε g/lit).
CAL/FLUSH DISPEN	YES	Τη πρώτη φορά που χρησιμοποιείται το σύστημα «DISPENSER» (αυτόματο σύστημα τιτλοδότησης) πρέπει να το βαθμονομηθεί. Επιλέγετε την εντολή «YES»
CAL DISPENSER?	YES	Επιλέγετε την εντολή «YES» για να ξεκινήσει η διαδικασία βαθμονόμησης του «DISPENSER»
DISTILLED WATER	YES	Συνδέεται στο σύστημα «DISPENSER» απιονισμένο νερό και επιλέγετε την εντολή «YES» Αφήνετε να τρέξει λίγο ώστε να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες από το σωληνάκι του «DISPENSER».
		Ζυγίζετε τα 5 VIALS με τα καπάκια τους σε ζυγό ακριβείας «3 δεκαδικών» και σημειώνετε τα απόβαρα τους
X.XXXX G IMPY VIAL 1?		Γράφετε το απόβαρο του κάθε vial και πατάτε διαδοχικά «YES». Με το τρόπο αυτό αποθηκεύονται στη μνήμη του «DISPENSER» τα απόβαρα και των 5 VIALS
DISP PROB IN 1?	YES	Τοποθετείται το πρώτο VIAL στο PROBE του «DISPENSER» και πατάτε «YES». Θα προστεθούν περίπου 5.2 ml νερού μέσα στο VIAL. Στη

		συνέχεια τοποθετείται το επόμενο VIAL και πατάτε πάλι «YES». Το κάνετε διαδοχικά μέχρι να γεμίσουν και τα 5 VIALS.
DISPENSE X.XX ML VIALS WEIGHED	YES	Ζυγίζετε ξανά τα 5 VIALS με το νερό σε ζυγό ακριβείας «3 δεκαδικών» και σημειώνετε το βάρος τους
X.XXXX G FILL VIAL 1?		Γράφετε το τελικό βάρος του κάθε VIAL και πατάτε «YES» διαδοχικά
X.XXXX CONS/CV X.XX%		Δεν κάντε κάποια ενέργεια, το όργανο δείχνει το αποτέλεσμα της βαθμονόμησης που μόλις πραγματοποιήθηκε.
DISPENSE/FLUSH	YES	Προσοχή: Αρχικά αλλάζετε τη φιάλη στο «DISPENSER» και από H₂O βάζετε το τιτλοδότη (NaOH 0.1 M) Σας ρωτάει αν θέλετε να ξεπλυθεί το «DISPENSER» ώστε από το σωληνάκι του να φύγει το νερό και να τοποθετηθεί το NaOH. Επιλέγετε «YES»
ENTER VOLUME	10 ml YES	Επιλέγετε τον όγκο ξεπλύματος, 10 ml είναι μια ασφαλής ποσότητα για καλό ξέπλυμα. Πατάτε «YES»
CELL ELECTRODE?	NO	Έχει ήδη βαθμονομήσει το ηλεκτρόδιο υάλου (pH) από τη προηγούμενη διαδικασία (της ελεύθερης οξύτητας) οπότε δεν χρειάζεται να γίνει ξανά. Πατάτε την επιλογή NO
25ML WINE IN BTL	YES	Υπάρχει ήδη έτοιμο το πλαστικό ποτηράκι με τα 25 ml κρασί από τη προηγούμενη διαδικασία (της ελεύθερης οξύτητας) οπότε δεν χρειάζεται να γίνει ξανά. Πατάτε την επιλογή YES.
ELECT IN WINE	YES	Ετοιμάζεται η διάταξη στο «DISPENSER» και τοποθετείται μέσα στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο καθώς και το σύστημα ανάδευσης ενώ έξω από το διάλυμα βρίσκεται το PROBE του «DISPENSER» από το οποίο θα γίνεται η σταδιακή εισαγωγή του τιτλοδότη. Πατάτε YES για να αρχίσει η διαδικασία. Αρχικά μετράει το pH του διαλύματος,

		προσθέτει σταδιακά ποσότητα τιτλοδότη, αναδεύει, μετράει ξανά το pH και όσο αυτό είναι μικρότερο από 7 συνεχίζει. Μόλις περάσει την τιμή pH 7 σταματάει η διαδικασία και δίνει τελικό αποτέλεσμα σε g/lt
NO	NO	Πατάτε την επιλογή NO
		Κλείσιμο διαδικασίας: • Ξεπλένετε με τον υδροβολέα το σύστημα • Ξεπλένετε το ηλεκτρόδιο pH • Αλλάζετε τη φιάλη του τιτλοδότη από NaOH σε H₂O και πατάτε το dispenser για ξέπλυμα

3^η Ανάλυση: Θειώδη

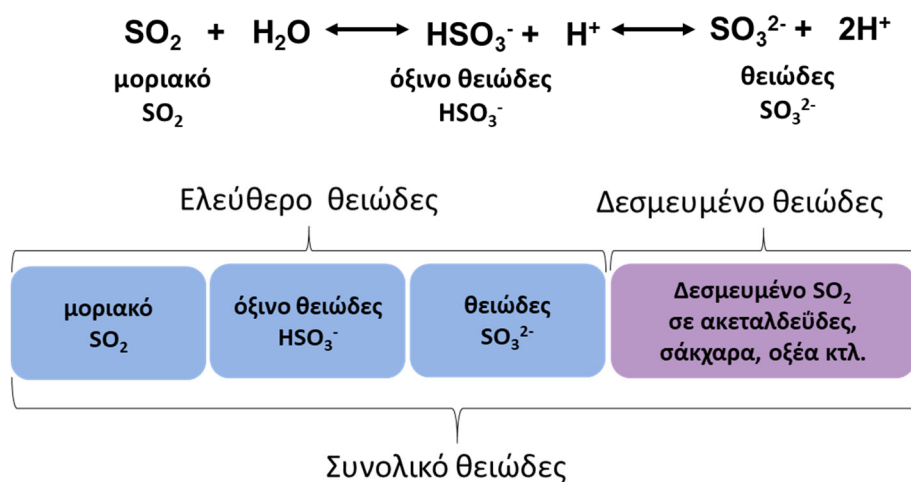
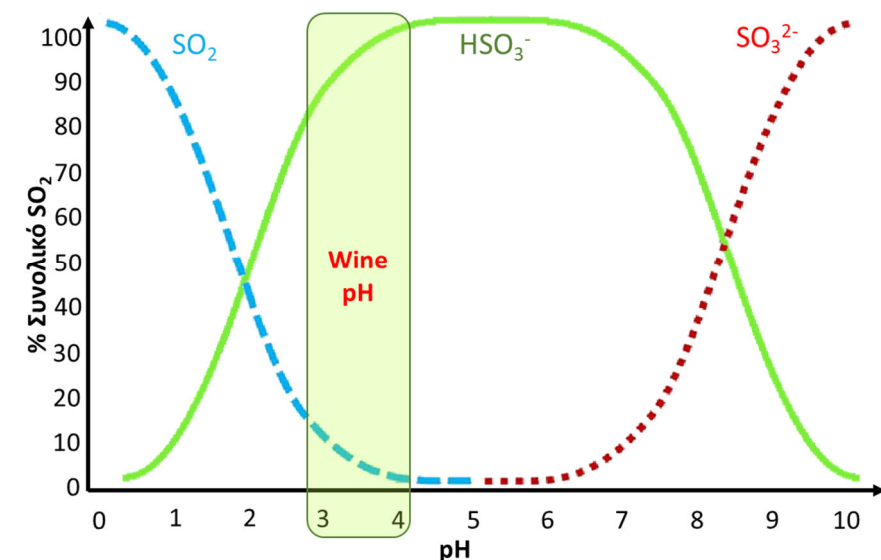
α. Ελεύθερα

Το θειώδη αποτελεί το πιο χρήσιμο και ευρέως αποδεκτό πρόσθετο που χρησιμοποιείται στη σύγχρονη οινολογία γιατί έχει τρεις ιδιότητες:

- 1. Αντιοξειδωτική δράση:** Ο κυριότερος λόγος της χρήσης του θειώδους στο κρασί είναι οι αντιοξειδωτικές του ιδιότητες. Για να διατηρηθεί ο φρουτώδης χαρακτήρας στο κρασί θα πρέπει να κρατηθεί μακριά τις οξειδώσεις. Αυτό επιτυγχάνεται με τη προσθήκη θειώδους το οποίο ενώνεται με το οξυγόνο και προστατεύει το κρασί από τις οξειδώσεις.
- 2. Αντισηπτική δράση** Ο σπουδαιότερος αντισηπτικός ρόλος του θειώδους (SO₂) είναι η καταστροφή των οξικών βακτηρίων, που μετατρέπουν το κρασί σε ξύδι. Τα οξικά βακτήρια είναι αερόβια και χρειάζονται οξυγόνο για να αναπτυχθούν και να επιβιώσουν. Η προσθήκη θειώδους ακολουθούμενη από φιλτράρισμα, προσφέρει άμεση θεραπεία σε όποιο κρασί παρουσιάζει μια τέτοια προσβολή. Ο ρόλος του θειώδους στη περίπτωση αυτή είναι διπλός. Από τη μια σκοτώνει άμεσα τα βακτήρια και από την άλλη αφαιρεί το οξυγόνο που χρειάζονται για επιβίωση.
- 3. Κατά των ενζύμων:** Αν κόψετε ή δαγκώσετε ένα μήλο, αχλάδι ή άλλο λευκόσαρκο φρούτο και το αφήσετε εκτεθειμένο στον αέρα, σύντομα θα «μαυρίσει». Αυτό είναι αποτέλεσμα της επίδρασης των ενζύμων που ενεργούν σαν καταλύτες. Στη περίπτωση των φρούτων και του μούστου ή κρασιού η κατηγορία των ενζύμων που είναι υπεύθυνη για το σκούρο χρώμα είναι οι οξειδάσες. Το διοξείδιο του θείου ενεργεί σαν δηλητήριο κατά των οξειδασών μειώνοντας το βαθμό οξείδωσης των οίνων, προστατεύοντας ταυτόχρονα το χρώμα των λευκών οίνων.



Σε ένα διάλυμα το SO₂ ανάλογα με το pH του μπορεί να είναι με τη μορφή του μοριακού SO₂, τη μορφή του όξινου θειώδους ή με τη μορφή του θειώδους άλατος. Στις τιμές pH που έχουν τα κρασιά μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή του μοριακού SO₂ ή του όξινου θειώδους και οι τρεις αυτές μορφές του, αποτελούν το ελεύθερο θειώδες. Υπάρχει όμως ένα μέρος που είναι δεσμευμένο σε άλατα προσκολλημένα σε σάκχαρα, ακεταλδεΐδες, οξέα κ.α. που αποτελεί το δεσμευμένο θειώδες. Το σύνολο των ελεύθερων και δεσμευμένων μορφών είναι το συνολικό θειώδες.

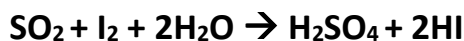


Οι επιθυμητές τιμές για το συνολικό θειώδες είναι:

- για τα κόκκινα κρασιά περίπου 150 mg/l
- ενώ για τα λευκά που χρειάζονται περισσότερη προστασία περίπου 230 mg/l

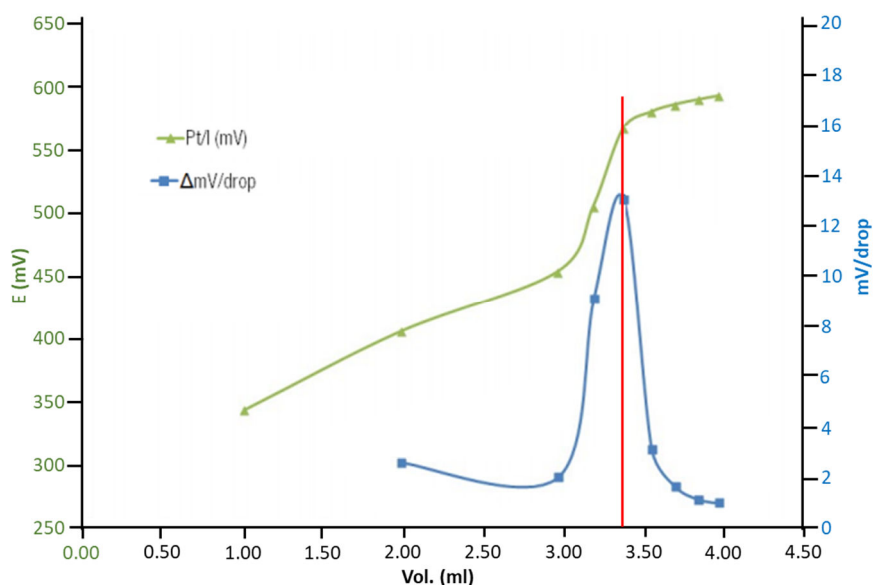
Δεν θα πρέπει να γίνεται υπέρβαση των τιμών αυτών διότι θα έχει δυσάρεστες παρενέργειες στη γεύση και στην οσμή του κρασιού. Σε περίπτωση που προκύψει μικρότερη περιεκτικότητα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα άλατος θείου ώστε να εξασφαλιστεί η καλή συντήρηση του κρασιού.

Ο προσδιορισμός του SO₂ βασίζεται στη οξειδοαναγωγική αντίδραση:



Όλη η διαδικασία καταγράφεται με ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής (redox) .με επίστρωση από Pt. Ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής βασίζεται στην ικανότητα του να παρέχει και να δέχεται ηλεκτρόνια, η πλατίνα είναι ένα αδρανές οξειδοαναγωγικό υλικό, το οποίο δεν λαμβάνει μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, λειτουργεί μόνο ως αγωγός των ηλεκτρονίων. Έτσι το μόνο που κάνει ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής είναι να μεταφέρει αυτή την πληροφορία στο υπόλοιπο σύστημα ποτενσιομετρικής μέτρησης.

Κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση του μοριακού SO_2 με το I_2 τα ηλεκτρόνια που παράγονται μεταβάλλουν το δυναμικό του ηλεκτροδίου, όταν σταματήσει η μεταβολή του δυναμικού είναι ένδειξη ότι τελείωσε η οξειδοαναγωγική αντίδραση καθώς δεν θα παράγονται ηλεκτρόνια και έτσι δεν θα μεταβάλλεται το δυναμικό.



Το όργανο υπολογίζει τον όγκο κατανάλωσης και ξέροντας τη συγκέντρωση του τιτλοδότη (διάλυμα του ιωδίου 0.005N) και τον αρχικό όγκο του δείγματος από το κρασί (25 ml) κάνει τους υπολογισμούς και δίνει σε τελικό αποτέλεσμα τη συγκέντρωση των ελεύθερων θειωδών στο κρασί σε mg/l.

Διαδικασία:

Τοποθετούνται 25ml δείγματος κρασιού σε πλαστικό δοχείο με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης, στη συνέχεια προστίθεται 0.1 g NaHCO_3 και 1 ml διαλύματος H_2SO_4 10 N. Το NaHCO_3 προστίθεται για να δημιουργηθεί ένα στρώμα από CO_2 στην επιφάνεια του κρασιού και να παρεμποδίσει έτσι να φύγει το SO_2 κατά τη διαδικασία της τιτλοδότησης, πρέπει να προστίθεται πριν την προσθήκη του θεικού οξέος.

Η προσθήκη του θεικού οξέος έχει διπλό ρόλο, αφενός να κατεβάζει τη τιμή του pH του κρασιού και όλες οι ελεύθερες μορφές να οδηγηθούν στη μορφή του μοριακού SO_2 και αφετέρου περιορίζει την οξείδωση των πολυφαινόλων από το ιώδιο. Το ιώδιο εκτός από το SO_2 αντιδρά και με τις πολυφαινόλες που υπάρχουν στο κρασί καταλήγοντας σε λανθασμένο αποτέλεσμα, σε όξινο περιβάλλον αυτή η αντίδραση αναστέλλεται.

Στη συνέχεια τοποθετείται το ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής στο διάλυμα και γίνεται η τιτλοδότηση με διάλυμα ιωδίου 0.005 M.

Ελεύθερα θειώδη (Free Sulfite)		
Επιλογή	Εντολή	Σχόλια
PERCENT ALCOHOL	NO	Από το μενού του οργάνου επιλέγετε τη λειτουργία ελεύθερα / ολικά θειώδη (Free/Total Sulf)
FREE/TOTAL Sulf	YES	
C/L/FLUSH DISP	NO	Έχει ήδη γίνει από τη προηγούμενη διαδικασία (της συνολικής οξύτητας) οπότε δεν χρειάζεται ξανά Πατάτε την επιλογή NO
C/L/FLUSH DISP	NO	Έχει ήδη γίνει από τη προηγούμενη διαδικασία (της συνολικής οξύτητας) οπότε δεν χρειάζεται ξανά Πατάτε την επιλογή NO
CH2 REDOX RELC	YES	Συνδέεται το ηλεκτρόδιο στη θέση 2 (αριστερή υποδοχή). Πατάτε την επιλογή YES
1-FREE 2-TOTAL	Press 1	Πατάτε το 1 για να επιλεγεί το μενού των ελεύθερων θειωδών
25ML WIN IN B/L	YES	Τοποθετείται 25 ml κρασί στο πλαστικό ποτηράκι ανάλυσης
ADD POUCH	YES	Προσθέτετε 0.1 g NaHCO ₃ στο διάλυμα και πατάτε την επιλογή YES
RED B/L ADD?	YES	Προσθέτετε 1 ml πυκνού H ₂ SO ₄ (10 N) στο διάλυμα και πατάτε την επιλογή YES
		Προσοχή: Βάζετε το τιτλοδότη στο «DISPENSER» Αντικαθιστάτε το διάλυμα H ₂ O με το διάλυμα του I ₂ . Ξεπλένετε τον «DISPENSER» πατώντας dispenser ώστε το διάλυμα να φτάσει στο PROBE του «DISPENSER»
PLACE IN WIN	YES	Ετοιμάζεται τη διάταξη στο «DISPENSER» τοποθετείται μέσα στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο το σύστημα ανάδευσης ενώ έξω από το διάλυμα βρίσκεται το PROBE του «DISPENSER» από το οποίο θα γίνεται η σταδιακή εισαγωγή του τιτλοδότη. Πατάτε YES για να αρχίσει η διαδικασία. Αρχικά μετράει το δυναμικό του διαλύματος, προσθέτει σταδιακά ποσότητα τιτλοδότη, αναδεύει, μετράει ξανά το δυναμικό. Μόλις σταματήσει να βλέπει διαφορές στο δυναμικό

		σταματάει η διαδικασία και δίνει τελικό αποτέλεσμα σε mg/l.
NO SIMPLE?	NO	Πατάτε την επιλογή NO
		Κλείσιμο διαδικασίας: - Ξεπλένετε με τον υδροβολέα το σύστημα τιτλοδότησης - Ξεπλένετε το ηλεκτρόδιο redox



3^η Ανάλυση: Θειώδη

β. Ολικά

Ο προσδιορισμός του ολικού διοξειδίου του θείου σε ένα κρασί βασίζεται στην ίδια οξειδοαναγωγική αντίδραση με το προσδιορισμό του ελεύθερου διοξειδίου του θείου, αρχικά όμως είναι απαραίτητη η υδρόλυση των δισουλφιδικών συμπλόκων που πραγματοποιείται σε ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό τα δεσμευμένα θειώδη ελευθερώνονται και μετριοούνται με την προηγούμενη διαδικασία ως ελεύθερα μαζί με τα αρχικά, δίνοντας ως αποτέλεσμα τα συνολικά θειώδη.

Διαδικασία:

Αρχικά επιλέγεται στο όργανο η υψηλή ή χαμηλή κλίμακα, αυτό μπορεί να εκτιμηθεί από τη προηγούμενη μέτρηση του ελεύθερου διοξειδίου του θείου και από το είδος του κρασιού. Υψηλές τιμές των ελεύθερων θειωδών μας κατευθύνει να επιλεγεί η υψηλή κλίμακα όπως και κρασί που αναμένονται υψηλές τιμές θειωδών πχ λευκό κρασί ή κρασί που αναμένεται να καταναλωθεί σε μεγάλο χρονικό διάστημα οπότε χρειάζονται μεγαλύτερες ποσότητες θειωδών για την προστασία του.

Τοποθετούνται 25 ml κρασιού με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης σε πλαστικό ποτήρι, προστίθενται 0.5 ml NaOH 10 N με πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου και περιμένετε δέκα λεπτά για να ολοκληρωθεί η υδρόλυση των δισουλφιδικών συμπλόκων. Με το τέλος της αναμονής, προστίθεται αρχικά 0.1 g NaHCO₃ και στη συνέχεια 2 ml H₂SO₄. Η ποσότητα H₂SO₄ που προστίθεται είναι μεγαλύτερη από αυτήν στη διαδικασία του ελεύθερου διοξειδίου του θείου διότι απαιτείται επιπλέον ποσότητα για την εξουδετέρωση του NaOH ώστε να επιτευχθεί η οξίνιση του κρασιού. Το NaHCO₃ προστίθεται για τον ίδιο λόγο όπως και στη μέτρηση του ελεύθερου θειώδους, τη δημιουργία του στρώματος του CO₂ και θα πρέπει να προστίθεται πριν την προσθήκη του θειικού οξέος. Στη συνέχεια ετοιμάζεται η διάταξη, τοποθετείται μέσα στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο καθώς και το σύστημα ανάδευσης ενώ έξω από το διάλυμα βρίσκεται το PROBE του «DISPENSER» από το οποίο θα γίνεται η σταδιακή εισαγωγή του τιτλοδότη.

Ξεκινάει η τιτλοδότηση, αρχικά μετράει το δυναμικό του διαλύματος, προσθέτει σταδιακά ποσότητα τιτλοδότη, αναδεύει, μετράει ξανά το δυναμικό. Μόλις σταματήσει να βλέπει διαφορές στο δυναμικό σταματάει η διαδικασία και δίνει τελικό αποτέλεσμα των ολικών θειωδών σε mg/lit.

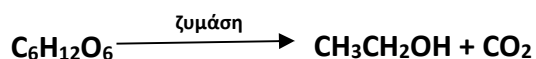
Ολικά θειώδη (Total Sulfite)		
Επιλογή	Εντολή	Σχόλια
PERCENT ALCOHOL	NO	Από το μενού του οργάνου επιλέγετε τη λειτουργία ελεύθερα / ολικά θειώδη (Free/Total Sulf)
FREE/TOTAL Sulf	YES	
C/L/FLUSH DISP	NO	Έχει ήδη γίνει από τη προηγούμενη διαδικασία (της ολικής οξύτητας) οπότε δεν χρειάζεται ξανά Πατάτε την επιλογή NO
CH2 REDOX L/C	YES	Είναι ήδη από τη προηγούμενη διαδικασία. Πατάτε την επιλογή YES
1-FREE 2-TOTAL	Press 2	Πατάτε το 2 για να επιλέξετε το μενού των ολικών θειωδών
1-LO 2-HIGH		Δύο κλίμακες μέτρησης η χαμηλή (LO) για τιμές μεταξύ 30 – 70 mg/L και η υψηλή (HIGH) για τιμές μεταξύ 50 – 150 mg/L. Επιλέγετε την αντίστοιχη κλίμακα ανάλογα με το αποτέλεσμα που αναμένεται στο δείγμα.
25ML WIN IN B/L	YES	Τοποθετείται 25 ml κρασί στο πλαστικό ποτηράκι ανάλυσης
RED B/L B ADD?	YES	Προστίθενται στο διάλυμα 0.5 ml NaOH (10 N) και πατάτε την επιλογή YES
IS 10 MINUTES UP?	YES	Περιμένετε να περάσουν 10 λεπτά και πατάτε την επιλογή YES
ADD POUCH	YES	Προστίθενται 0.1 g NaHCO ₃ στο διάλυμα και πατάτε την επιλογή YES
RED B/L C ADD?	YES	Προστίθενται 2 ml H ₂ SO ₄ (10 N) στο διάλυμα και πατάτε την επιλογή YES
L/C IN WIN	YES	Ετοιμάζεται τη διάταξη στο «DISPENSER» τοποθετείται μέσα στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο το σύστημα ανάδευσης ενώ έξω από το διάλυμα βρίσκεται το

		PROBE του «DISPENSER» από το οποίο θα γίνεται η σταδιακή εισαγωγή του τιτλοδότη. Πατάτε YES για να αρχίσει η διαδικασία. Αρχικά μετράει το δυναμικό του διαλύματος, προσθέτει σταδιακά ποσότητα τιτλοδότη, αναδεύει, μετράει ξανά το δυναμικό. Μόλις σταματήσει να βλέπει διαφορές στο δυναμικό σταματάει η διαδικασία και δίνει τελικό αποτέλεσμα σε mg/l
NO H S MPL	NO	Πατάτε την επιλογή NO
		Κλείσιμο διαδικασίας: • Ξεπλένετε με τον υδροβολέα το σύστημα τιτλοδότησης • Ξεπλένετε το ηλεκτρόδιο redox • Αλλάζετε τη φιάλη του τιτλοδότη από το διάλυμα I₂ σε H₂O και πατάτε dispenser για ξέπλυμα



4^η Ανάλυση: Ποσοστό Αλκοόλης

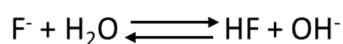
Η αιθανόλη είναι το κύριο προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης κατά την οποία πραγματοποιείται αναερόβια διάσπαση γλυκόζης και φρουκτόζης σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα.



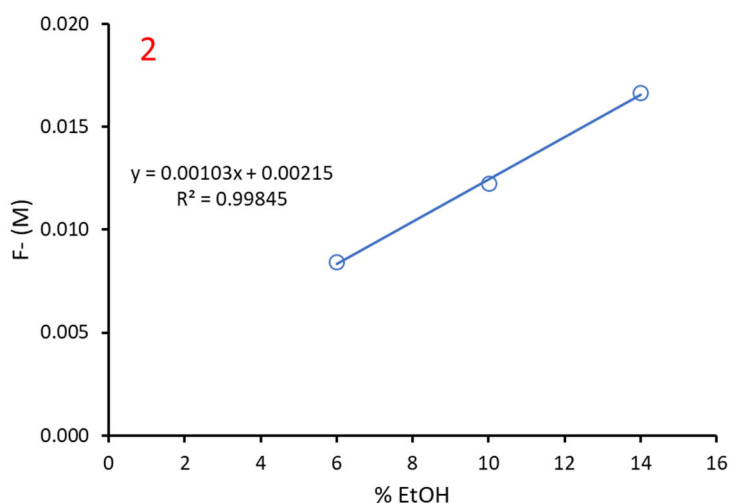
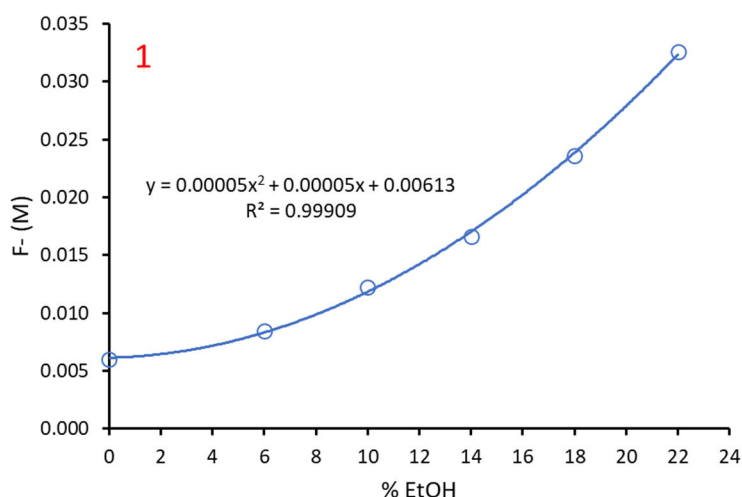
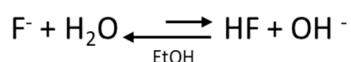
Η ποσότητα της αιθανόλης που παράγεται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες: τη ποσότητα των σακχάρων που ζυμώνονται, τους μύκητες, τη θερμοκρασία και τις άλλες συνθήκες ζύμωσης. Το ποσό της αιθανόλης είναι πολύ σημαντικό για τη γεύση του κρασιού, η αιθανόλη δεν έχει έντονη οσμή αλλά προσθέτει “bouquet” στα επιτραπέζια κρασιά ιδίως στα κόκκινα. Αν η αιθανόλη περιέχεται σε ποσοστό μικρότερο από 10% το κρασί έχει πικρή γεύση και είναι εύκολο να αλλοιωθεί αν δεν προσεχθεί η συντήρησή του, τα διάφορα αλκοολούχα ποτά έχουν διαφορετικό ποσοστό αλκοόλης στα κρασιά συνήθως κυμαίνεται μεταξύ **12 με 15 %**.



Η μέτρηση γίνεται με ένα έμμεσο τρόπο με τη χρήση ενός επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων φθορίου (F^-). Ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει ιόντα φθορίου θα βρίσκεται πάντα σε ισορροπία με τη μορφή του οξέος του.



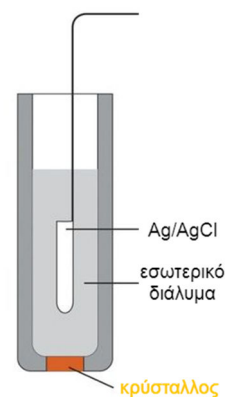
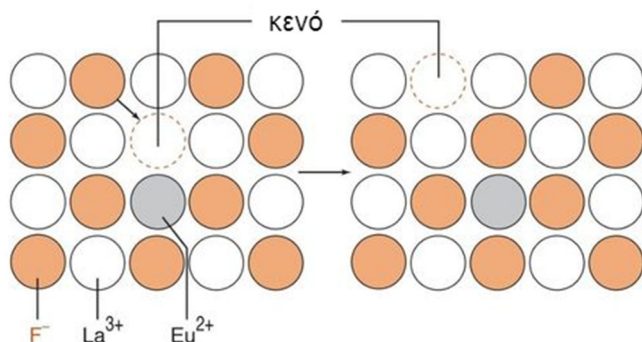
Όταν στο διάλυμα περιέχεται ποσότητα αιθανόλης σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η χημική ισορροπία της μετατοπίζεται προς τη μορφή του ιόντων φθορίου με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων. Έτσι όση περισσότερη ποσότητα φθορίου καταγράφεται στο διάλυμα τόσο περισσότερη θα είναι και η περιεκτικότητα του σε αλκοόλη.



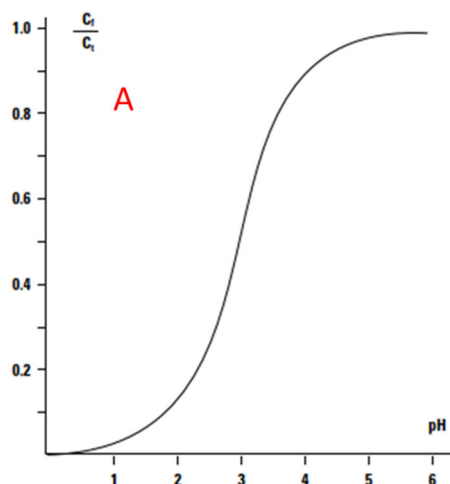
Στο παραπάνω διάγραμμα (1) φαίνεται πως αυξάνει η ποσότητα του ελεύθερου φθορίου με την αύξηση του ποσοστού αιθανόλης στο διάλυμα καθώς μειώνεται η διαλυτότητα του HF μετατοπίζοντας την ισορροπία προς την μεριά των ιόντων. Στην περιοχή 6 – 14% EtOH που είναι η συνήθης περιοχή της περιεκτικότητας σε αλκοόλη στα κρασιά είναι γραμμική (διάγραμμα 2).

Για την ανίχνευση των ελεύθερων ιόντων φθορίου θα χρησιμοποιηθεί ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων (F^-) φθορίου. Είναι ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο στερεάς κατάστασης, περιέχει ένα ανόργανο κρύσταλλο κατασκευασμένο από LaF_3 με προσμίξεις EuF_2 . Οι προσμίξεις EuF_2 έχουν δημιουργήσει κενές θέσεις στον κρύσταλλο από LaF_3 , με αποτέλεσμα ένα ιόν F^- να μπορεί να μετακινείται στο κενό αφήνοντας μια άλλη κενή θέση πίσω του. Με τον τρόπο αυτό το F^- μετακινείται μέσα στον κρύσταλλο από την μια μεριά στην άλλη. Το ηλεκτρόδιο ανταποκρίνεται καλύτερα στο ιόν του φθορίου από οποιαδήποτε άλλο ιόν, η

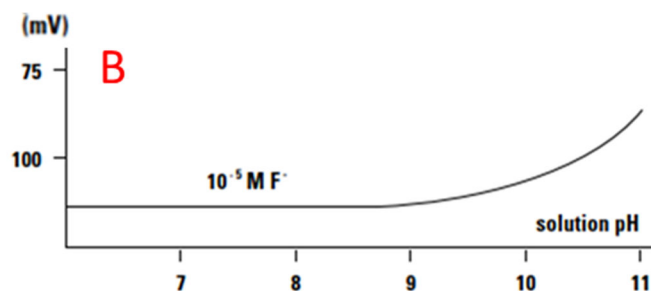
μόνη παρεμπόδιση που μπορεί να έχει είναι από τον ιόν του υδροξυλίου που ο συντελεστής επιλεκτικότητας είναι 0.1.



Το EHI F^- επηρεάζεται από την τιμή του pH του διαλύματος, τόσο σε όξινα όσο και σε βασικά διαλύματα. Σε διαλύματα με pH μικρότερο του 5 τα ιόντα υδρογόνου συμπλέκονται με ένα μέρος των ιόντων φθορίου σχηματίζοντας HF ή HF_2^- τα οποία δεν μπορούν να ανιχνευθούν από το ηλεκτρόδιο. Για να απελευθερωθεί το σύμπλοκο φθόριο, το pH του διαλύματος πρέπει να ρυθμιστεί στη περιοχή από ασθενώς όξινη έως ασθενώς βασική (διάγραμμα Α).



Σε βασικά διαλύματα που περιέχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε φθόριο (λιγότερο από $10^{-4} M$) και σε pH 9.5 ή παραπάνω το ηλεκτρόδιο ανταποκρίνεται εκτός από το ιόν φθορίου και ιόν υδροξειδίου (διάγραμμα Β). Ρύθμιση του pH μεταξύ 5 και 6 με τη χρήση ενός ρυθμιστικού διαλύματος εξαλείφει κάθε σφάλμα υδροξειδίου και συμβαίνει μικρή μετατροπή του F^- σε HF και HF_2^- .



Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου με διαδοχική βύθιση του σε πρότυπα διαλύματα που περιέχουν 14 %, 10 % και 6 % αιθανόλη (από το πιο πυκνό στο πιο αραιό). Κατά την βαθμονόμηση καταγράφεται το δυναμικό του ηλεκτροδίου το οποίο αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ιόντων φθορίου και αυτό αντιστοιχίζεται σε ποσοστό αλκοόλης και το όργανο δημιουργεί μια καμπύλη βαθμονόμησης του

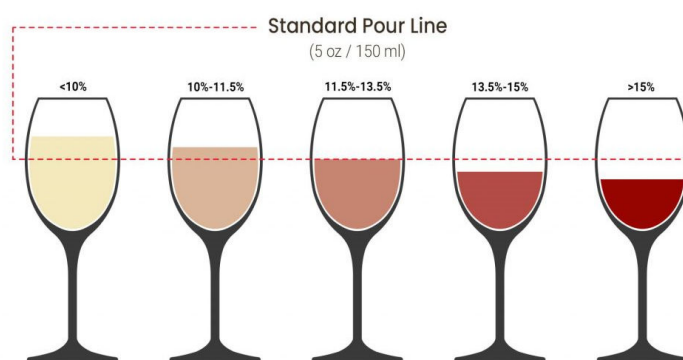
δυναμικού ως προς τη ποσότητα αλκοόλης του διαλύματος. Κατά την μέτρηση του δείγματος καταγράφεται το δυναμικό των ιόντων φθορίου και με βάση τη καμπύλη βαθμονόμησης υπολογίζεται αυτόματα το ποσοστό αλκοόλης στο δείγμα.

Διαδικασία:

Τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο 25ml δείγματος κρασιού με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης και προστίθενται 5ml διαλύματος EDTA/NaF (0.01M/0.1M) που περιέχει και το ρυθμιστικό διάλυμα CH₃COOH/CH₃COONa (0.3M/1.7M) με τη χρήση πιπέτας ακριβείας μεταβλητού όγκου. Η προσθήκη του EDTA γίνεται επειδή στο κρασί υπάρχουν πολλά μεταλλικά κατιόντα τα οποία επηρεάζουν την ισορροπία της αντίδρασης με τα ιόντα φθορίου, το EDTA τα δεσμεύει αυτά. Η προσθήκη του NaF είναι απαραίτητη μιας και το δείγμα από κρασί δεν περιέχει ιόντα φθορίου, θα πρέπει να προσθέτουν στην ανάλογη ποσότητα ώστε να έχει την ίδια αρχική συγκέντρωση με τα πρότυπα διαλύματα. Το ρυθμιστικό διάλυμα είναι απαραίτητο για την ρύθμιση του pH κοντά στο 5.5 ώστε να αποφευχθούν οι παρεμποδισείς από τα υδροξύλια και να αποφευχθεί ο σχηματισμός HF και HF₂⁻. Αφού γίνουν οι απαραίτητες αυτές ρυθμίσεις, τοποθετείται το ηλεκτρόδιο στο δείγμα αρχικά καταγράφεται το δυναμικό του, με τη χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης το όργανο θα δώσει τελική τιμή σε ποσοστό % αλκοόλης.

Ποσοστό Αλκοόλης (Percent Alcohol)		
Επιλογή	Εντολή	Σχόλια
PERCENT ALCOHOL	YES	Από το μενού του οργάνου επιλέγετε τη λειτουργία ποσοστό αλκοόλης (PERCENT ALCOHOL)
CH2 FL ELECTRON	YES	Συνδέετε το ηλεκτρόδιο στη θέση 2 (αριστερή υποδοχή). Πατάτε την επιλογή YES
CALIBRATION ELECT?	YES	Επιλέγετε την βαθμονόμηση του επιλεκτικού ηλεκτροδίου φθορίου. Πατάτε την επιλογή YES
ELECT IN GRN BELL	YES	Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέσα στο πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση αλκοόλης 14 % (διάλυμα Α). Πατάτε την εντολή YES, περιμένετε να σταθεροποιηθεί και να γράψει RDY Προσοχή: δεν πατάτε YES, γράφεται πρώτα τη τιμή του πρότυπου διαλύματος (δηλ. 14) και στη συνέχεια πατάτε YES
ELECT IN GRN BELL B	YES	Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέσα στο πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση αλκοόλης 10 %(διάλυμα Β). Πατάτε την εντολή YES, περιμένετε να σταθεροποιηθεί και να γράψει RDY Προσοχή: δεν πατάτε YES, γράφετε πρώτα τη τιμή του πρότυπου διαλύματος (δηλ. 10) και στη συνέχεια πατάτε YES
ELECT IN GRN BELL C	YES	Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο μέσα στο πρότυπο διάλυμα με συγκέντρωση αλκοόλης 6%(διάλυμα C). Πατάτε την εντολή YES, περιμένετε να σταθεροποιηθεί και να γράψει RDY

		Προσοχή: δεν πατάτε YES, γράφετε πρώτα τη τιμή του πρότυπου διαλύματος (δηλ. 6) και στη συνέχεια πατάτε YES
25ML WIN [®] IN B [®] L	YES	Τοποθετείται 25 ml κρασί στο πλαστικό ποτηράκι ανάλυσης
GRN B [®] L D D [®] DD [®] D?	YES	Προστίθενται 5 ml διαλύματος EDTA/NaF / CH ₃ COOH/CH ₃ COONa (διάλυμα D). Πατάτε την εντολή YES
E [®] L [®] C [®] IN WIN [®]	YES	Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο του φθορίου στο διάλυμα, το όργανο δίνει το ποσοστό της αλκοόλης στο διάλυμα (PCT, επί τις εκατό)
E [®] NO [®] H [®] R S [®] E [®] M [®] PL [®] ?	NO	Πατάτε την επιλογή NO
		Κλείσιμο διαδικασίας: Ξεπλένετε το ηλεκτρόδιο φθορίου



Αποτελέσματα και ανάλυση:

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα σε ένα δείγμα από κρασί θα είναι:

Παράδειγμα:

Παράμετρος	Τιμή
Σάκχαρα (g/l)	1.0
Ελεύθερη οξύτητα (pH)	3.254
Ολική οξύτητα (g/l)	5.079
Ελεύθερα θειώδη (mg/l)	19.8
Συνολικά θειώδη (mg/l)	92.2
Αλκοόλη %	11.7

- Τα **σάκχαρα** έχουν τιμή 1.0 g/l που χαρακτηρίζει το κρασί ξηρό.
- Το **pH** είναι 3.254 οπότε το κρασί θα έχει μια φρουτώδη γεύση.
- Η **ολική οξύτητα** είναι 5.079 g/l που είναι μέσα στα θεσμοθετημένα όρια.
- Τα **ελεύθερα θειώδη** είναι 19.8 mg/l και τα **συνολικά θειώδη** 92.2 mg/l που δίνει στο κρασί μια ικανοποιητική προστασία.
- Το **ποσοστό της αλκοόλης** είναι 11.7 % κατατάσσοντας το στα ελαφριά κρασιά.

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

Ερωτήσεις:

1. Σάκχαρα:

- Ποια είναι τα επικρατέστερα σάκχαρα στο μούστο;
- Τι εκφράζει η ξηρότητα του κρασιού;
- Τι περιέχει η ταμπλέτα για την ανάλυση των σακχάρων;

2. Οξύτητα:

- Ποια είναι τα κύρια οξέα που περιέχονται στο κρασί;
- Τι είναι η ελεύθερη οξύτητα;
- Σε τι τιμές pH κυμαίνεται το κρασί;
- Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ελεύθερης και ολικής οξύτητας;
- Ποιος είναι ο τιτλοδότης κατά τη μέτρηση της ολικής οξύτητας;
- Σε τι εκφράζεται η ολική οξύτητα;
- Τι διαλύτης χρησιμοποιείται για την βαθμονόμηση του dispenser;

3. Θειώδη:

- Γιατί γίνεται αρχικά οξίνιση στο κρασί;
- Ποιος είναι ο τιτλοδότης;
- Γιατί προστίθεται NaHCO_3 στο κρασί;
- Γιατί προστίθενται NaOH ;
- Γιατί προστίθενται 2 ml H_2SO_4 και όχι 1 ml κατά τη μέτρηση των ολικών θειωδών;
- Γιατί δεν θα πρέπει να γίνεται υπέρβαση των τιμών σε SO_2 στο κρασί;
- Τι διασφαλίζουν τα θειώδη στο κρασί;

4. Αλκοόλη:

- Πως δημιουργείται η αιθανόλη στο κρασί;
- Πως επηρεάζει το ποσοστό αλκοόλης τη ποιότητα ενός κρασιού;
- Γιατί προστίθεται EDTA στο κρασί πριν τη μέτρηση;
- Ποιες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στη διαδικασία;
- Σε τι τιμές pH πρέπει να είναι το δείγμα πριν τη μέτρηση;
- Βαθμονόμηση ηλεκτροδίου με τι διαλύματα αιθανόλης γίνεται για το ποσοστό αλκοόλης;
- Για ποιο λόγο προστίθεται το ρυθμιστικό διάλυμα;

Άσκηση – Ανάλυση Λιπαρών Υλών - Ελαιόλαδο

Σκοπός της άσκησης είναι:

Η ανάλυσης λιπαρών υλών και ειδικότερα ελαιόλαδου ως προς τους φυσικοχημικούς παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τη ποιότητά του και εξοικείωση των φοιτητών με φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Η οξείδωση των λιπαρών υλών και κυρίως του λαδιού, προέρχεται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και έχει ως αποτέλεσμα το ταγγισμό αλλά και τη παραγωγή διαφόρων ανεπιθύμητων οσμών. Επίσης, οξείδωση των λιπαρών υλών προκαλείται και από την έκθεση τους στη θερμοκρασία καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο επιταχύνεται αλλοίωση και αύξηση της οξείδωσης τους. Τα μέταλλα και κυρίως ο σίδηρος και ο χαλκός ενεργούν σαν καταλύτες στην οξείδωση των λιπαρών υλών. Τέλος ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά και προκαλεί αλλοίωση είναι η ήδη ύπαρξη των ελεύθερων λιπαρών οξέων ακόμα και σε συγκέντρωση μικρότερη από 0.5%.



Η οξείδωση των λιπαρών υλών από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξείδωση) έχει σημασία για:

- την ανάπτυξη του ταγγισμού (αλλοίωση της γεύσης του λαδιού)
- τη παραγωγή διαφόρων οσμών ανεπιθύμητων και μη
- το πολυμερισμό των πολυακόρεστων λαδιών
- τη παραγωγή ενώσεων με σημαντική φυσιολογική δράση

Οι μεταβολές που συμβαίνουν κατά την οξείδωση των λιπαρών υλών γίνονται από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ πολυσύνθετων ουσιών. Έτσι, για τη κατανόηση των παραπάνω διαδικασιών, μελετήθηκαν οι αντιδράσεις απλούστερων ουσιών όπως οι μεθυλεστέρες των οξέων ελαϊκού, λινελαϊκού, και λινολενικού.

Γενικά τα πρώτα προϊόντα οξειδώσεως είναι διάφορα ακόρεστα υδροϋπεροξειδία τα οποία υφίστανται περαιτέρω αλλοίωση προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους ή προς ενώσεις παραπλήσιου μοριακού βάρους και τέλος ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

- μικρότερου μοριακού βάρους (μετά από σχάση της αλυσίδας)
- ή παρόμοιου μοριακού βάρους (προϊόντα οξειδοαναγωγής)
- ή μεγαλύτερου μοριακού βάρους (μετά από διμερισμό ή πολυμερισμό)

Το φαινόμενο της αυτοοξείδωσης των λιπαρών υλών καθώς και των παραγόντων που το επηρεάζουν, διακρίνεται σε τρεις χρονικές περιόδους μέσω της μελέτης της ταχύτητας με την οποία αυτό εξελίσσεται. Οι τρεις αυτοί περίοδοι είναι οι εξής:

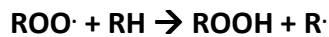
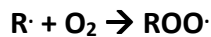
1. Περίοδος έναρξης:

κατά την οποία γίνεται η έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης.



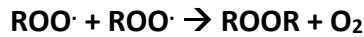
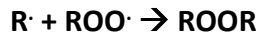
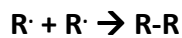
2. Περίοδος διάδοσης:

κατά την οποία γίνεται διάδοση της αλυσιδωτής αντίδρασης. Στη περίοδο αυτή, γίνεται απορρόφηση του οξυγόνου και σχηματίζεται ελεύθερη ρίζα υπεροξειδίου ($ROO\cdot$) στη συνέχεια το υπεροξείδιο καθώς και η ρίζα του αλκυλίου.

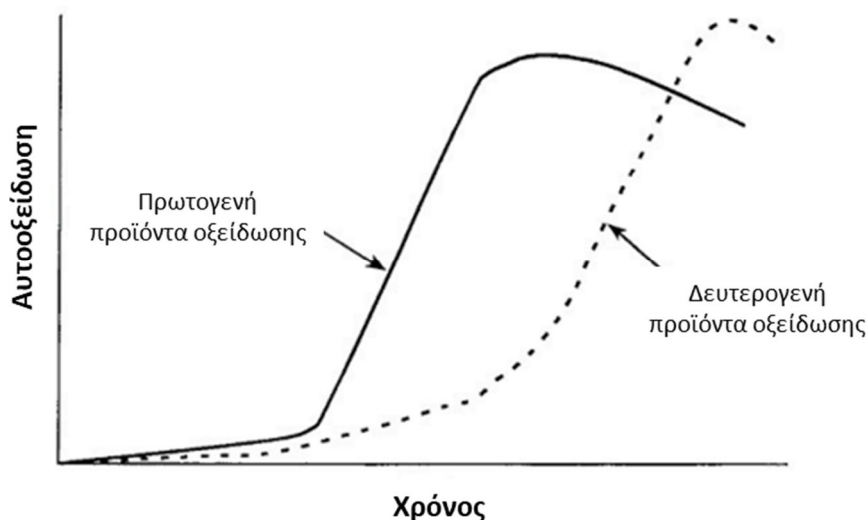


3. Περίοδος τερματισμού:

κατά την οποία γίνεται ο τερματισμός της αλυσιδωτής αντίδρασης (καθώς γίνονται αντιδράσεις μεταξύ ριζών).



Η αξιολόγηση του βαθμού οξείδωσης του ελαιολάδου βασίζεται σε προσδιορισμούς τόσο των πρωτογενών προϊόντων όσο και των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Στο πρωτογενές στάδιο της οξείδωσης σχηματίζονται υδροϋπεροξειδία από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μέσω ενός μηχανισμού ελεύθερων λιπαρών ριζών. Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι μία παράμετρος η οποία αυξάνει ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης και συντήρησης του ελαιόλαδου (ύπαρξη οξυγόνου, φως, θερμοκρασία και χρόνος συντήρησης). Μετά την επίτευξη μιας μέγιστης τιμής, ο αριθμός υπεροξειδίων μειώνεται, λόγω σχηματισμού δευτερογενών προϊόντων τάγγισης.



Τα βασικά κριτήρια που χρησιμοποιούνται για χαρακτηρίσουν τη ποιότητα ενός ελαιολάδου είναι:

- **Η Οξύτητα:**

Δείχνει τη περιεκτικότητα των οξέων στο ελαιόλαδο. Ψηλές οξύτητες παράγονται όταν το ελαιόλαδο προέρχεται από καρπό είναι πολύ ώριμος, ή προσβεβλημένος από ασθένειες ή από το κακό τρόπο συλλογής, καθώς επίσης όταν οι ελιές παραμείνουν για μεγάλο διάστημα στις αποθήκες. Στις περιπτώσεις αυτές αναπτύσσονται πολλοί μικροοργανισμοί, οι οποίοι προκαλούν υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η δημιουργία ελεύθερων λιπαρών οξέων αλλά και οξέων αλυσίδας μικρού μήκους (οξικού, προπιονικού, κ.λπ.) δίνοντας έτσι στο ελαιόλαδο μειονεκτικά χαρακτηριστικά, όπως δυσάρεστη οσμή.

- **Ο Αριθμός των Υπεροξειδίων (AY):**

Δείχνει το βαθμό οξείδωσης του ελαιολάδου σε πρωταρχικό στάδιο. Τα υπεροξειδία είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από την αντίδραση του οξυγόνου με το ελαιόλαδο. Ο αριθμός τους προσδιορίζει, πόσο προχωρημένη είναι η οξείδωση του και επιτρέπει να εκτιμηθεί η ηλικία του καθώς και

για το είδος της αποθήκευσής του (καλής ή κακής). Υψηλά υπεροξειδία σημαίνει ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές αλλοιώσεις και έτσι θα έχει μικρή αντοχή στο χρόνο, η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο είναι τα 20 meqO₂/Kg.

Η οξείδωση μπορεί να είναι ενζυματική ή χημική:

- Η ενζυματική οξείδωση οφείλεται στη δράση των λιποξειδασών, ενζύμων που υπάρχουν στον ελαιόκαρπο.
- Η χημική οξείδωση γίνεται κατά τη διάρκεια της συντήρησης του ελαιόλαδου μέσω ενός μηχανισμού σχηματισμού ελεύθερων ριζών

- **Η σταθερά K₂₃₂:**

Υπολογίζεται από την απορρόφηση στα 232 nm που οφείλεται στα υδροϋπεροξειδία σε ένα πρωταρχικό στάδιο οξείδωσης και στα συζυγικά διένια σε ένα ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης.

Ακόμη και το παρθένο ελαιόλαδο που έχει ληφθεί από υγιή ελαιόκαρπο, εμφανίζει κορυφή στα 232 nm. Ένα λάδι που είναι φρέσκο έχει τιμή σε αυτό το μήκος κύματος λόγω των διενίων. Στην εξέλιξη του χρόνου, η απορρόφηση σημειώνει μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μια σταδιακή μείωση που οφείλεται στη διάσπαση των υπεροξειδωμένων λιπαρών οξέων προς δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης.

Αποτελεί ένα δείκτη για το ενδιάμεσο ποσοστό οξείδωσης του ελαιόλαδου.

- **Η σταθερά K₂₇₀:**

Υπολογίζεται από την απορρόφηση στα 270 nm λ που οφείλεται στις καρβονυλικές ενώσεις που δημιουργούνται σε δευτερογενώς στάδια οξείδωσης ή στα συζυγικά τριένια τα οποία παράγονται όταν το ελαιόλαδο υποβάλλεται σε βιομηχανική επεξεργασία.

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης K₂₇₀ εξαρτάται από το πόσο **φρέσκο είναι το ελαιόλαδο**, όσο πιο παλιό είναι το λάδι τόσο πιο μεγάλη απορρόφηση έχει στα 270 nm. Η τιμή αυτής της σταθεράς είναι πολύ χαμηλή αμέσως μετά τη παραγωγή του και αυξάνεται με τη πάροδο της ηλικίας του ελαιόλαδου. Η έκθεσή στην ηλιακή ακτινοβολία ή σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν τη πρόοδο της γήρανσης

Αποτελεί ένα δείκτη της ανθεκτικότητας του ελαιόλαδου στην οξείδωση

Η τιμή των σταθερών K υπολογίζεται από το τύπο $K=A/C$ και αντιστοιχεί στην απορρόφηση σε πάχος κυψελίδας 1cm με βάρος ελαίου 1g σε 100ml διαλύτη.

Όπου: A είναι η απορρόφηση στο επιθυμητό μήκος κύματος και C η συγκέντρωση του διαλύματος σε g στα 100 ml διαλύματος.

- **Ο δείκτης R:**

Είναι ένας επιπλέον δείκτης για τον έλεγχο της οξειδωτικής κατάστασης του ελαιόλαδου, για το προσδιορισμό του, χρησιμοποιούνται οι τιμές των K₂₃₂ και K₂₇₀. Δίνεται από τον τύπο

$$R = \frac{K_{232}}{K_{270}}$$

Τα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα έχουν τιμές μεταξύ 10 με 15.

- **Ο δείκτης ΔΚ:**

Είναι ένας δείκτης της ποιότητας και καθαρότητας των ελαιόλαδων. Χρησιμοποιείται ως δείκτης νοθείας δηλ. για πιθανή ανάμειξη με **σπορέλαια**

Η απόκλιση αυτή προσδιορίζεται από το τύπο:

$$\Delta K = K_{\max} - \frac{K_{(\max+4)} + K_{(\max-4)}}{2}$$

Όπου υπολογίζεται αρχικά η μέγιστης τιμής (Κμ) εξασθένησης του φωτός στη περιοχή 260 – 280 nm, όπου αφού βρεθεί γίνεται ακόμα μέτρηση και σε μήκη κύματος κατά 4 nm μεγαλύτερα και 4 nm μικρότερα αυτών της μέγιστης (πχ αν η Κμ είναι στα 260 nm, γίνεται μια επιπλέον μέτρηση στα 256 και μία στα 264 nm).



Ανάλογα με τις τιμές των παραμέτρων, το ελαιόλαδο κατατάσσεται σε μία από τις παρακάτω κατηγορίες:

	Έξτρα παρθένο	Παρθένο	Κοινό παρθένο	Μειονεκτικό παρθένο	Εξευγενισμένο (ραφινάρισμένο)
Οξύτητα (%)	< 0.8	< 2.0	< 3.3	> 3.3	< 0.5
Αριθμός Υπεροξειδίων (meqO ₂ /Kg)	< 20	< 20	< 20	> 20	< 5
συντελεστής K ₂₃₂	< 2.50	< 2.60	< 2.60	< 3.70	< 3.40
συντελεστής K ₂₇₀	< 0.20	< 0.25	< 0.25	> 0.25	< 1.20
Δείκτης ΔΚ	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-	< 0.16

Στη άσκηση μετρούνται όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε ένα ελαιόλαδο με εξαίρεση την οξύτητα του και κατατάσσεται στην αντίστοιχη κατηγορία.



Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Chloromethane (CH_3Cl)
- Acetic acid (CH_3COOH)
- Potassium iodide (KI)
- Sodium thiosulfate solution 0.1 N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- Starch (Άμυλο, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$)
- 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
- Κωνικές φιάλες των 250 ml
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου
- Σιφώνια
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ογκομετρικές φιάλες
- Ποτήρια ζέσεως
- Προχοΐδα των 50 ml
- Ζυγός ακριβείας των 3 δεκαδικών
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατού (UV-Vis) διπλής δέσμης
- Κυψελίδες από χαλαζία (quartz) των 1 cm

Παράμετροι:

- Μήκη κύματος φασματοφωτόμετρου: 232, 256, 260, 264, 270, 280 nm

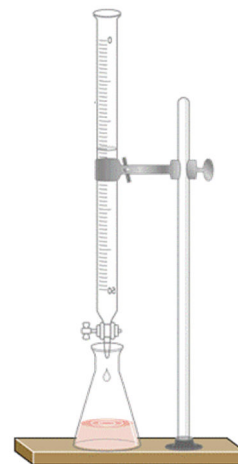
Ο έλεγχος της οξειδωτικής κατάστασης των λιπαρών οξέων πραγματοποιείται:

1. Μέτρηση του Αριθμού Υπεροξειδίων με ιωδομετρική τιτλοδότηση.
2. Μέτρηση φασματοφωτομετρικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο UV/VIS.

1. Μέτρηση του Αριθμού Υπεροξειδίων με τιτλοδότηση.

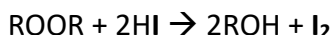
Ο προσδιορισμός του αριθμού των υπεροξειδίων βασίζεται στην οξείδωση του ιωδιούχου καλίου (KI) σε θερμοκρασία δωματίου και σε όξινο περιβάλλον από το ενεργό οξυγόνο των υπεροξειδίων. Το ιώδιο που απελευθερώνεται ογκομετρείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Η συνήθης έκφραση του αριθμού αυτού είναι σε χιλιοστοϊσοδύναμα υπεροξειδικού οξυγόνου ανά κιλά λιπαρής ύλης (meqO_2/Kg). Άλλες εκφράσεις του ΑΥ είναι σε $\text{mmoleO}_2/\text{Kg}$ και $\mu\text{gO}_2/\text{g}$. Υπάρχει η εξής αντιστοιχία μεταξύ τους :

$$1 \text{ mmoleO}_2/\text{Kg} = 2 \text{ meqO}_2/\text{Kg} = 32 \mu\text{gO}_2/\text{g}$$

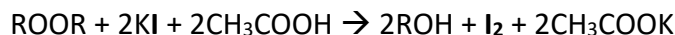


Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με αυτή τη μέθοδο είναι οι εξής:

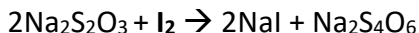
Στο δείγμα από ελαιόλαδο προστίθεται διαλύτης χλωροφόρμιο (CHCl_3), ποσότητα οξικού οξέος (CH_3COOH) και κορεσμένο διάλυμα KI και τοποθετείται σε **σκοτεινό** μέρος όπου πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση κατά τη οποία τα ιόντα του ιωδίου (I^-) **οξειδώνονται** σε ιώδιο (I_2) μέσω των υπεροξειδίων:



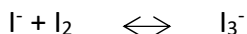
ή



Όσα περισσότερα υπεροξειδιά υπάρχουν, τόσο περισσότερο I_2 παράγεται, στη συνέχεια γίνεται τιτλοδότηση με το θειοθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης το I_2 αντιδρά με το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, η αντίδραση συμβαίνει στην υδατική φάση και για το λόγο αυτό χρειάζεται ισχυρή ανάδευση:



Η ανίχνευση γίνεται με διάλυμα αμύλου, καθώς στο διάλυμα υπάρχει περίσσεια KI, αντιδρά με το I_2 σύμφωνα με τη παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



Έτσι όσο υπάρχει I_2 στο διάλυμα θα υπάρχει σε ισορροπία και το I_3^- , αυτό είναι που ανιχνεύεται με το δείκτη του αμύλου. Το άμυλο μαζί με το I_3^- δίνει ένα σύμπλοκο που έχει ένα μωβ χρώμα, το χρώμα αυτό σταματήσει να δημιουργείται όταν όλο το I_2 καταναλωθεί από το θειοθειικό νάτριο και έτσι θα σταματήσει να δημιουργείται το I_3^- , δίνοντας ένα άχρωμο διάλυμα.

Διαλύματα:

Αρχικά πλένονται πολύ καλά όλα τα σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν και τοποθετούνται σε φούρνο για να φύγει όλη η υγρασία **μόνο** οι κωνικές φιάλες των 250 ml και οι ογκομετρικές φιάλες των 25 ml. Μόλις στεγνώσουν αφαιρούνται από το φούρνο ώστε όταν χρησιμοποιηθούν να είναι σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη συνέχεια δημιουργούνται τα παρακάτω διαλύματα:

A. Δείκτης αμύλου (1% w/v σε **50 ml** H_2O):

Σε διάλυμα 1% w/v στα 100 ml θα είναι 1 g αμύλου, οπότε στα **50 ml** θα αντιστοιχούν **0.5 g** αμύλου, ζυγίζετε την ποσότητα του αμύλου σε ζυγό 3, δεκαδικών δεν χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια για τη παρασκευή

αυτή. **Η διάλυση γίνεται σε απιονισμένο νερό σε βρασμό, το τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι διαυγές και σε θερμοκρασία δωματίου.**

B. Κορεσμένο διάλυμα KI:

Ζυγίζετε 4 g **ιωδιούχου καλίου** σε ζυγό 3 δεκαδικών και το διαλύεται σε 3 ml απιονισμένο νερό σε μικρό ποτήρι βρασμού, δεν χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια για τη παρασκευή αυτή.

Μόλις παρασκευαστεί το διάλυμα KI φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος.

Γ. Διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.002 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ σε 100 ml H_2O)

Γίνεται αραιώση από πυκνό διάλυμα που $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N που σας δίνεται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου. Με βάση το νόμο της αραιώσης θα είναι:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \rightarrow V_1 = C_2V_2/C_1 \rightarrow V_1 = 0.002\text{N} \cdot 100\text{ml} / 0.1\text{N} \rightarrow V_1 = 2\text{ ml}$$

Οπότε θα πάρετε 2 ml με την χρήση πιπέτα ακριβείας από το αρχικό διάλυμα και θα τα αραιώνετε σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml με απιονισμένο νερό.

Το διάλυμα θα πρέπει να παρασκευαστεί με ακρίβεια καθώς θα χρησιμοποιηθεί ως τιτλοδότης.

Στη συνέχεια ετοιμάζονται τα δείγματα από ελαιόλαδο

Με τη χρήση πιπέτα pasteur, ζυγίζετε ποσότητα λαδιού σε κωνικές φιάλες των 250 ml απαλλαγμένες από υγρασίας. Αρχικά έχουν τοποθετηθεί στο φούρνο για να απομακρυνθεί η υγρασία και έχουν έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, **κατά τη ζύγιση η κωνική πρέπει να είναι σε θερμοκρασία δωματίου, διαφορετικά δεν θα μπορέσει να σταθεροποιηθεί ο ζυγός καθώς θα μεταβάλλεται διαρκώς η υγρασία της κωνικής.**

Όλα τα δείγματα λαδιού ζυγίζονται αυστηρά μόνο στο ζυγό ακριβείας 3 δεκαδικών.

Το εύρος της κάθε ζύγισης πρέπει να είναι μεταξύ 1.2 και 2.0 g, ανά φιάλη δηλ. με διασπορά, δηλ. το πρώτο δείγμα να είναι κοντά στα 1.2 g, το επόμενο κάπου στη μέση και το τρίτο κοντά στα 2.0 g. Οι ποσότητες του ελαιόλαδου που χρησιμοποιείται είναι σχετικά μεγάλες επειδή τα περισσότερα ελαιόλαδα που κυκλοφορούν στη περιοχή της Κρήτης είναι στη κατηγορία του έξτρα παρθένου και έτσι αναμένονται χαμηλές τιμές υπεροξειδίων.

Η προετοιμασία των δειγμάτων δεν γίνεται ταυτόχρονα, ολοκληρώνεται πρώτα η κάθε τιτλοδότηση και στη συνέχεια γίνεται η προετοιμασία του επόμενου δείγματος για την επόμενη τιτλοδότηση (πραγματοποιούνται συνολικά τρεις ογκομετρήσεις).

Διαδικασία:

Στη κωνική που περιέχει το δείγμα από το λάδι, στον απαγωγό προστίθενται 10 ml Χλωροφόρμιο (CHCl_3), 15 ml Οξικό οξύ (CH_3COOH) και 1 ml από το κορεσμένο διάλυμα KI. Αναδεύονται καλά για ένα λεπτό και στη συνέχεια τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για 5 λεπτά.

Ακριβώς μετά το τέλος των 5 λεπτών προστίθενται 75 ml νερού (με την ακρίβεια ογκομετρικού κυλίνδρου), προστίθεται 1 ml από το διάλυμα του αμύλου και το δείγμα αποκτά ένα μωβ χρώμα. Στη συνέχεια τιτλοδοτείται με το διάλυμα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.002 N μέχρι τον αποχρωματισμό του. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία άλλες δύο φορές ώστε τελικά να έχουν γίνει τρεις τιτλοδοτήσεις.

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο αριθμός των υπεροξειδίων σε χλιοστοϊσοδύναμα υπεροξειδικού οξυγόνου (meqO_2/Kg) σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:



$$\% \text{.Y.} = \frac{1000 * (\alpha) * N}{\beta}$$

Όπου: **α:** ο όγκος του Na₂S₂O₃ σε ml

N: Η κανονικότητα του τιτλοδότη Na₂S₂O₃ που είναι 0.002 N

β: Το βάρος του δείγματος σε g

Με το τρόπο αυτό υπολογίζεται ο αριθμός των υπεροξειδίων σε meqO₂/Kg για τις 3 τιτλοδοτήσεις:

2. Μέτρηση φασματοφωτομετρικών παραμέτρων με φασματοφωτόμετρο UV/VIS

Διαδικασία:

Με τη χρήση πιπέτα pasteur, ζυγίζετε ποσότητα λαδιού κοντά 0.25 g σε ζυγό τριών δεκαδικών σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml που είναι απαλλαγμένη από την υγρασία και διαλύεται με 25 ml ισοοκτανίου. Το διάλυμα τοποθετείται σε κυψελίδα από χαλαζία και σε μια δεύτερη κυψελίδα τοποθετείται ποσότητα ισοοκτανίου η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως τυφλό δείγμα (blank).



Στη συνέχεια γίνονται μετρήσεις απορρόφησης στα 232, 270 nm για να υπολογιστούν οι σταθερές K₂₃₂ και K₂₇₀, καθώς επίσης μετρήσεις και στα 260 και 280 nm για να υπολογιστεί η μέγιστη απορρόφηση στη περιοχή 260 με 280 nm

Τέλος γίνονται δύο ακόμα μετρήσεις απορρόφησης σε μήκη κύματος +4 και -4 nm από το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης. Αν για παράδειγμα η μέγιστη απορρόφηση είναι στα 260 nm θα γίνουν δύο επιπλέον μετρήσεις στα 256 και 264 nm.

**Ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση και στο πλύσιμο
των κυψελίδων από χαλαζία**

Υπολογίζονται όλοι οι παράμετροι:

- K₂₃₂
- K₂₇₀
- R
- ΔK



Μαζί με τον αριθμό υπεροξειδίων (%Y) που υπολογίστηκε στο πρώτο μέρος γίνεται κατηγοριοποίηση για την οξειδωτική κατάσταση του δείγματος λαδιού.

Αποτελέσματα και ανάλυση:

Στο πρώτο μέρος της άσκησης πραγματοποιήσατε τρεις ογκομετρήσεις με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.002 N. Σε κάθε τιτλοδότηση έχει καταγραφεί η μάζα του ελαιόλαδου που έχετε ζυγίσει καθώς και ο όγκος κατανάλωσης του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ σε ml.

Παράδειγμα:

Τιτλοδότηση	Μάζα (g)	όγκος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)
1	1.252	8.10
2	1.515	9.50
3	1.952	12.4

Σε κάθε τιτλοδότηση υπολογίζεται ο αριθμός των υπεροξειδίων σύμφωνα με το παρακάτω τύπο:

$$\text{Α.Υ.} = \frac{1000 \cdot (\alpha) \cdot N}{\beta}$$

Όπου:

α : ο όγκος του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ σε ml

N : Η κανονικότητα του τιτλοδότη $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που είναι 0.002 N

β : Το βάρος του δείγματος σε g

Με το τρόπο αυτό υπολογίζεται ο αριθμός των υπεροξειδίων σε meqO₂/Kg για τις 3 τιτλοδοτήσεις:

Τιτλοδότηση	ΑΥ (meqO ₂ /Kg)
1	12.9
2	12.5
3	12.7

Από τις τιμές των Α.Υ. θα υπολογιστεί η μέση τιμή τους ($\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$)

καθώς και η τυπική τους απόκλιση ($s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$) δίνοντας τελικό αποτέλεσμα:

$$\text{Α.Υ.} = 12.7 \pm 0.2 \text{ meqO}_2/\text{Kg}$$

Στο δεύτερο μέρος της άσκησης υπολογίζονται οι σταθερές K_{232} , K_{270} καθώς και οι παράμετροι R και ΔK. Οι τιμές που καταγράφηκαν είναι:

Παράδειγμα:

Παράμετρος	Τιμή
Μάζα ελαιόλαδου (g)	0.258
Απορρόφηση 232 nm	1.619
Απορρόφηση 270 nm	0.127
Απορρόφηση 260 nm	0.182
Απορρόφηση 280 nm	0.103
Απορρόφηση 256 nm	0.259
Απορρόφηση 264 nm	0.209

- Υπολογισμός σταθερών K_{232} και K_{270} :**

Οι σταθερές K υπολογίζονται διαρρέοντας τη απορρόφηση στο αντίστοιχο μήκος κύματος με τη συγκέντρωση του διαλύματος εκφρασμένη σε % w/v

$$K = \frac{A}{C}$$

Αρχικά υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκφρασμένη σε % w/v. Τα 0.258 g ελαιόλαδου έχουν διαλυθεί σε 25 ml ισοοκτάνιο, έτσι με τη μέθοδο των τριών, στα 25 ml αντιστοιχούν 0.258 όποτε στα 100 ml θα αντιστοιχούν 1.032

Οπότε η σταθερά K_{232} θα είναι:

$$K_{232} = \frac{A}{C} = \frac{1.619}{1.032} = 1.569$$

αντίστοιχα η σταθερά K_{270} θα είναι:

$$K_{270} = \frac{A}{C} = \frac{0.127}{1.032} = 0.123$$

- Υπολογισμός δείκτη R :**

Υπολογίζεται από το λόγο των δύο σταθερών

$$R = \frac{K_{232}}{K_{270}} = 12.8$$

- Υπολογισμός δείκτη ΔK :**

Υπολογίζεται από το τύπο:

$$\Delta K = K_{\max} - \frac{K_{(\max+4)} + K_{(\max-4)}}{2}$$

Αρχικά υπολογίζονται οι σταθερές K_{256} και K_{264} από τις απορροφήσεις στα 256 και 264 nm αντίστοιχα, δίνοντας $K_{256} = 0.251$ και $K_{264} = 0.203$ οπότε το $\Delta K = -0.051$.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα για ένα δείγμα ελαιόλαδο θα είναι:

Παράμετρος	Τιμή
A.Y.	12.7
K_{232}	1.569
K_{270}	0.123
R	12.8
ΔK	-0.051

Με τις παραμέτρους αυτούς το αναλυόμενο ελαιόλαδο τοποθετείται στη κατηγορία του έξτρα παρθένου.

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA14ORlew>

Ερωτήσεις:

1. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούνται κυψελίδες από χαλαζία;
2. Ποιο είναι το όριο του ΑΥ για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο;
3. Η τιτλοδότηση για το προσδιορισμό των ΑΥ με τι διάλυμα γίνεται;
4. Γιατί χρησιμοποιείται KI στην τιτλοδότηση;
5. Ποια προϊόντα οξείδωσης απορροφούν στη περιοχή των 232 nm και ποια στη περιοχή των 270 nm;

Άσκηση – Αγωγιμομετρία

Σκοπός της άσκησης είναι:

Η χρήση τεχνικών αγωγιμομετρίας για την εύρεση της συγκέντρωσης
αγνώντων διαλυμάτων

Η αγωγιμομετρία είναι μια μέθοδος ανάλυσης που βασίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαλυμάτων. Είναι μια από τις αρχαιότερες μεθόδους ανάλυσης η οποία συνεχίζει να χρησιμοποιείται για ορισμένες αναλύσεις και ειδικότερα στα εργαστήρια φυτολογίας και εδαφολογίας. Η αγωγιμομετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν άμεση αλλά και σαν έμμεση μέθοδος ανάλυσης.



Τα διάφορα είδη νερού έχουν διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας λόγω του διαφορετικού φορτίου ιόντων που περιέχουν. Για παράδειγμα το υπερκάθαρο νερό έχει σχεδόν μηδενικές τιμές αγωγιμότητας, όπως και το απιονισμένο νερό, φτάνοντας σε τιμές 20 με 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ για το νερό της βροχής και 500 με 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ για το πόσιμο νερό. Μία από της χρήσης της αγωγιμότητας είναι για τον έλεγχο της ποιότητας των νερών, η αγωγιμότητα τους τους οφείλεται στα άλατα που περιέχουν και κυρίως στα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Ανάλογα με τη τιμή της αγωγιμότητας του νερού μπορεί να κατηγοριοποιηθεί από πολύ μαλακό έως πολύ σκληρό νερό όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι πολύ μεγάλες.

Χαρακτηρισμός νερού	Αγωγιμότητα ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Πολύ μαλακό	0 - 140
Μαλακό (πόσιμο)	140 - 300
Μέτρια μαλακό	300 - 500
Σχετικά σκληρό	500 - 640
Σκληρό	640 - 840
Πολύ σκληρό	> 840

Η **Ηλεκτρική Αγωγιμότητα** είναι το αντίστροφο της αντίστασης και εκφράζει την ευκολία με την οποία περνάει από κάποιο υλικό σώμα το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από κάποιο υλικό. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της αγωγιμότητας του υλικού, τόσο ευκολότερα διέρχεται το ηλεκτρικό ρεύμα από αυτό. Η αγωγιμότητα δίνεται σε μονάδες S (siemens) ή mho (ohm^{-1}). $G = \frac{1}{R}$

Η **Αντίσταση** εκφράζει τη δυσκολία με την οποία οι φορείς του ρεύματος (ηλεκτρόνια, ιόντα) μπορούν να περάσουν μέσα από αγωγούς, δίνεται σε ohm. $R = \rho \frac{L}{S}$

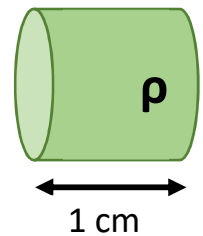
Όπου: $\rho \rightarrow$ ειδική αντίσταση ($\text{ohm} \cdot \text{cm}$)

$L \rightarrow$ μήκος αγωγού (cm)

$S \rightarrow$ επιφάνεια αγωγού (cm^2)

Ειδική αντίσταση (ρ): Είναι η αντίσταση ενός κυλίνδρου της ουσίας 1cm σε μήκος και 1cm² σε κάθετη επιφάνεια.

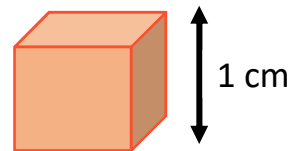
Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις, η **αγωγιμότητα** γίνεται:



ειδική αγωγιμότητα προς τη σταθερά αγωγιμότητας

$$G = \frac{1}{R} \Rightarrow G = \frac{S}{\rho L} \Rightarrow G = \frac{1}{\rho} \frac{S}{L} \Rightarrow G = G_{\text{ειδ}} \frac{S}{L} \Rightarrow G = G_{\text{ειδ}} * 1/C$$

- Η σχέση L/S δίνει τη **σταθερά αγωγιμότητας** του ηλεκτροδίου και συμβολίζεται με **c** σε μονάδες cm⁻¹.
- Χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε αγωγού είναι η **ειδική αγωγιμότητα** του η οποία εξαρτάται από τη φύση του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένος. Αυτή είναι ίση με την αγωγιμότητα που εμφανίζεται ανάμεσα σε δύο έδρες ενός κύβου κατασκευασμένος από το ίδιο υλικό του αγωγού με ακμή 1cm. Η **ειδική αγωγιμότητα** είναι το αντίστροφο της **ειδικής αντίστασης** $G_{\text{ειδ}} = \frac{1}{\rho}$ σε μονάδες ohm⁻¹*cm⁻¹ ή S*cm⁻¹



Η αγωγιμότητα μιας ουσίας εξαρτάται από:

- **Το μέγεθος των ιόντων**

Όσο μικρότερα και πιο γρήγορα είναι τα ιόντα, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

- **Το φορτίο των ιόντων**

μεγαλύτερο φορτίο θα αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη αγωγιμότητα

- **Τη ποσότητα των ιόντων.**

Όσο περισσότερα ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η αγωγιμότητα.

- **Τη θερμοκρασία.**

Ιονική κινητικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- **Το διαλύτη.**

Όσο πιο πολικός είναι ο διαλύτης τόσο καλύτερος είναι ο ιονισμός των ουσιών

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις:

Κάθε ουσία μπορεί να αναλυθεί όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή. Αντιθέτως όταν το διάλυμα περιέχει ακαθαρσίες η ανάλυση πολλές φορές είναι σχεδόν αδύνατη. Σε αυτή τη περίπτωση η αγωγιμομετρική τιτλοδότηση είναι πιο χρήσιμη διότι μπορούν να αναλυθούν διαφορετικά ιόντα στο ίδιο διάλυμα. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι ένας τιτλοδότης προστίθεται στο διάλυμα, και η αγωγιμότητα μειώνεται μέχρι το ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο η αγωγιμότητα αυξάνει. Με αυτόν το τρόπο δημιουργείται ένα διάγραμμα με σχήμα V, με το ισοδύναμο σημείο να είναι στο σημείο αλλαγής.

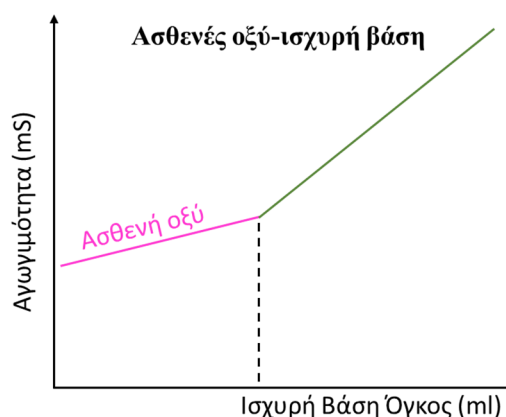
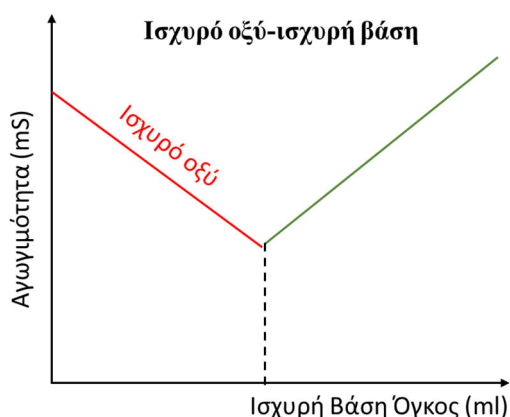
Το ακριβές σχήμα της καμπύλης που δίνεται από τη γραφική παράσταση της αγωγιμότητας του διαλύματος ως προς τον όγκο του τιτλοδότη, εξαρτάται από το τιτλοδότη, το τιτλοδοτούμενο διάλυμα και την αντίδραση τιτλοδότησης

Η βασική διαφορά μεταξύ ποτενσιομετρικών και αγωγιμομετρικών τιτλοδοτήσεων είναι ότι οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μετρούν το δυναμικό της αναλυόμενης ουσίας, ενώ οι αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις μετρούν την ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα του αναλύτη.

Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις μπορεί να είναι:

1. Ισχυρό οξύ- με ισχυρή βάση.

Κατά τη τιτλοδότηση ενός ισχυρού οξέος από μια ισχυρή βάση, αρχικά η αγωγιμότητα μειώνεται λόγω της αντίδρασης του πρωτονίου του οξέος με το υδροξύλιο της βάσης δίνοντάς νερό, το αλάτι που δημιουργείται είτε έχει μικρότερη αγωγιμότητα από το αρχικό οξύ. Όταν καταναλωθεί τελείως το οξύ, η επιπλέον προσθήκη βάσης θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Το ισοδύναμο σημείο είναι στη αλλαγή της καμπύλης.

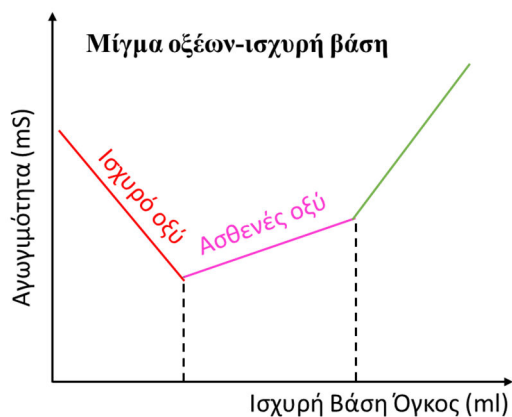


2. Ασθενές οξύ με ισχυρή βάση.

Στη περίπτωση ασθενούς οξέος, αρχικά η αγωγιμότητά του διαλύματος αυξάνεται ελαφρώς, αυτό οφείλεται στο ότι το αλάτι που δημιουργείται από τη εξουδετέρωση του ασθενούς οξέος, διίσταται πλήρως, ενώ το αρχικό οξύ επειδή ήταν ασθενές είχε μερική διάσταση. Μετά την εξουδετέρωση του οξέος η επιπλέον προσθήκη βάσης θα αυξάνει έντονα την αγωγιμότητα του διαλύματος. Δηλ. η αγωγιμότητα συνεχίζει να αυξάνεται και μετά το ισοδύναμο σημείο αλλά με μεγαλύτερο ρυθμό, το ισοδύναμο σημείο είναι στη αλλαγή της κλίσης της καμπύλης.

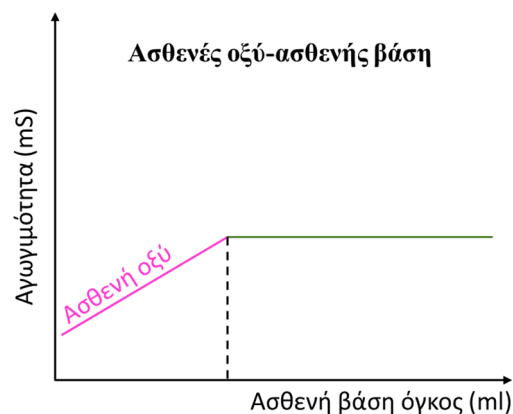
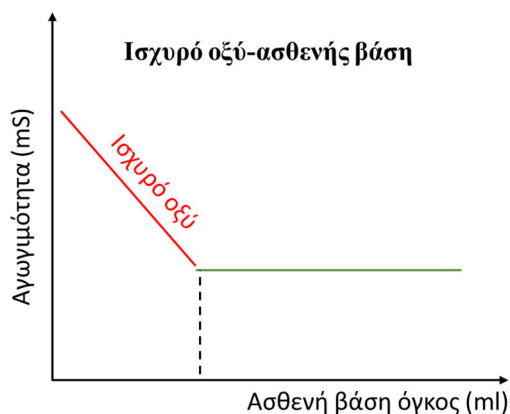
3. Μίγμα οξέων-ισχυρή βάση.

Αν ένα μίγμα ασθενούς και ισχυρού οξέος τιτλοδοτηθεί από ισχυρή βάση, η πρώτη αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η αντικατάσταση των **πρωτονίων** που προέρχονται από το ισχυρό οξύ από τα κατιόντα της βάσεως. Η αγωγιμότητα στο στάδιο αυτό μεταβάλλεται όπως στην απλή περίπτωση της τιτλοδότησης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση (δηλ. μειώνεται), Στη συνέχεια τα μη ιονιζόμενα μόρια του ασθενούς οξέος αντιδρούν με την βάση και αντικαθίστανται από τα ιόντα του σχηματιζόμενου άλατος με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας όπως στη περίπτωση τιτλοδότησης ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Μετά ακολουθεί αύξηση της αγωγιμότητας με μεγαλύτερο ρυθμό. Στη περίπτωση αυτή υπάρχουν δύο ισοδύναμα σημεία, το πρώτο αντιστοιχεί στην εξουδετέρωση του ισχυρού οξέος και το δεύτερο στην εξουδετέρωση του ασθενούς οξέος.



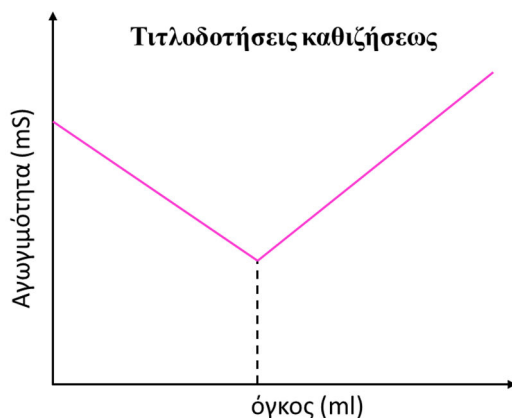
4. Ισχυρό ή ασθενές οξύ με ασθενής βάση.

Όταν οξέα τιτλοδοτούνται με ασθενείς βάσεις, η γραφική παράσταση πριν το ισοδύναμο σημείο είναι όμοια με αυτή που λαμβάνεται κατά την αντίστοιχη τιτλοδότηση με ισχυρή βάση, δηλ. στο ισχυρό οξύ μια έντονη μείωση και στο ασθενές οξύ μια μικρή αύξηση. Μετά το ισοδύναμο σημείο, η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή παρά τη συνεχή προσθήκη της ασθενούς βάσης λόγω του ότι η περίσσεια της βάσης θα βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή αδιάστατων μορίων.



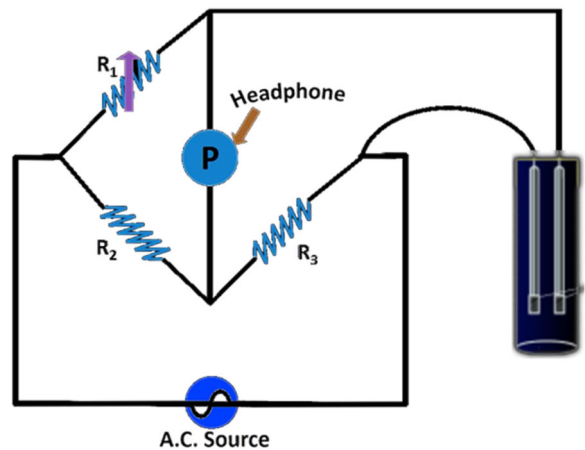
5. Τιτλοδοτήσεις καθιζήσεως.

Καθώς προστίθεται ο τιτλοδότης δημιουργείται ίζημα και έτσι η αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνεται, μέχρι το ισοδύναμο σημείο. Στο ισοδύναμο σημείο έχει καταναλωθεί ο αναλύτης και έτσι με τη προσθήκη του τιτλοδότη η αγωγιμότητα θα αρχίσει να μεγαλώνει, δημιουργώντας ένα σχήμα V στο διάγραμμα αγωγιμότητας προς τον όγκο του τιτλοδότη.

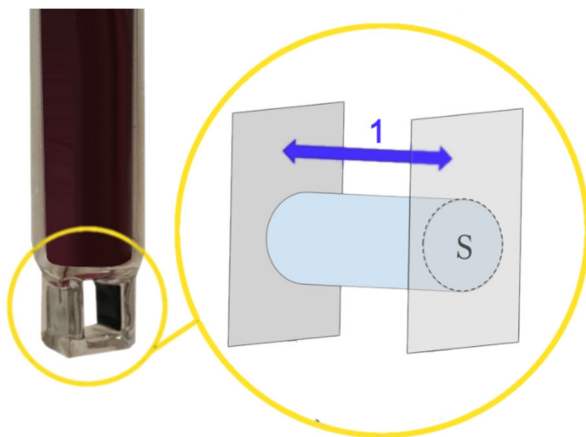


Οργανολογία:

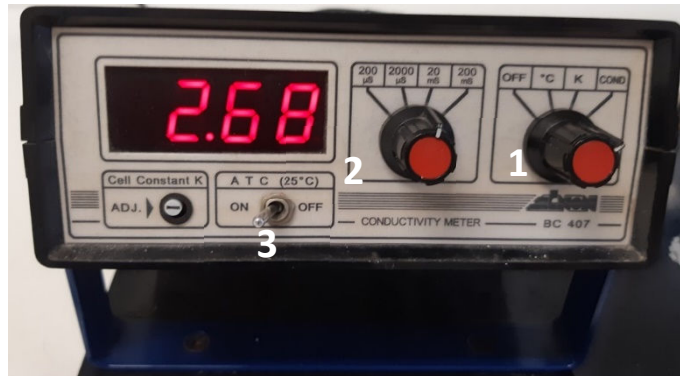
Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται ένα αγωγιμόμετρο, που περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο και ένα αισθητήρα θερμοκρασίας καθώς η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη τιμή της αγωγιμότητας η αρχή λειτουργία του οποίου βασίζεται σε μια τροποποιημένη διάταξη της γέφυρας Wheatstone. Σε αντίθεση με τη τυπική γέφυρα Wheatstone, η μία αντίσταση έχει αντικατασταθεί με μια αγωγιμομετρική κυψέλη που περιέχει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στην αγωγιμομετρία αυτό που μετράται είναι η ηλεκτρική αντίσταση του διαλύματος που παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων.



Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων συνήθως χρησιμοποιείται ένα αγωγιμόμετρο με ηλεκτρόδια πλατίνας. Αυτό περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια από μεταλλικά φύλλα πλατίνας (λευκόχρυσος) είναι τοποθετημένα αντιδιαμετρικά, σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους, εντός μιας γυάλινης κυψέλης (κύλινδρος) ικανής να βυθίζεται στο διάλυμα προς ανάλυση. Για την αποφυγή αλλοίωσης τους, είναι κατασκευασμένα από το υλικό αυτό που είναι ένα υλικό πολύ ανθεκτικό και έχει και πολύ καλή ηλεκτρικής αγωγιμότητα. Επίσης είναι επικαλυμμένα με μαύρο λευκόχρυσο (δηλ. μαύρη πλατίνα) με σκοπό αφενός την αύξηση της ενεργούς επιφάνειας τους και αφετέρου τη προστασία τους από φθορές. Για τη μέτρηση της αντίστασης χρησιμοποιείται εναλλασσόμενο ρεύμα επειδή η χρήση συνεχούς ρεύματος θα είχε σαν αποτέλεσμα τη πόλωση του ηλεκτροδίου δημιουργώντας ηλεκτρόλυση του διαλύματος. Η συχνότητα του ρεύματος κυμαίνεται στα 80-20.000 Hz και η τιμή της καθορίζεται αναλόγως το επιθυμητό εύρος μέτρησης. Η ποσότητα του ρεύματος σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα.



Το ηλεκτρονικό μέρος του οργάνου αποτελείται από τρεις διακόπτες:



- **Διακόπτης 1:** Ρυθμίζει τη παράμετρο που εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου. Διαθέτει 4 διαφορετικές επιλογές:
 - το όργανο να είναι κλειστό (**off**)
 - τη θερμοκρασία του διαλύματος (**°C**)
 - τη σταθερά κυψέλης του ηλεκτροδίου (**K ή C**)
 - την αγωγιμότητα του διαλύματος (**COND**)
- **Διακόπτης 2:** Ρυθμίζει τη κλίμακα, γενικά όσο χαμηλότερη η κλίμακα τόσο καλύτερη ακρίβεια. Διαθέτει 4 διαφορετικές κλίμακες:
 - Μέχρι τα 200 μS
 - Μέχρι τα 2000 μS
 - Μέχρι τα 20 mS
 - Μέχρι τα 200 mS
- **Διακόπτης 3:** Η αγωγιμότητα μετράται στη θερμοκρασία του διαλύματος, όταν ο διακόπτης είναι κλειστός δίνει τη τιμή της αγωγιμότητας σε αυτή τη θερμοκρασία, ενώ όταν είναι ανοιχτός δίνει τη τιμή της αγωγιμότητας με αναγωγή στους 25°C.

Η εργαστηριακή άσκηση περιλαμβάνει τρία μέρη:

- A. Στο πρώτο μέρος προσδιορίζεται η σταθερά της κυψέλης (C) του ηλεκτροδίου.
- B. Στο δεύτερο μέρος προσδιορίζεται η συγκέντρωση ενός διαλύματος BaCl_2 με τη μέθοδο της αγωγιμομετρικής τιτλοδότησης.
- Γ. Στο τρίτο μέρος προσδιορίζεται η μάζα μιας άγνωστης ποσότητας CaSO_4 μέσω μια καμπύλης αναφοράς με μετρήσεις αγωγιμότητας.

Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Potassium chloride (KCl)
- Sodium sulfate (Na_2SO_4)
- Barium chloride (BaCl_2)
- Calcium sulfate (CaSO_4)
- Ογκομετρικές φιάλες
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Κωνική φιάλη των 250 ml
- Ποτήρια ζέσεως
- Προχοΐδα των 25 ml
- Σιφώνια
- Πιπέτα μεταβλητού όγκου
- Ζυγός ακριβείας των 4 δεκαδικών
- Αγωγιμόμετρο με ηλεκτρόδια πλατίνας
- Σύστημα υπερήχων

Παράμετροι αγωγιμόμετρου:

- **1^ο μέρος:** χωρίς αναγωγή στους 25°C (διακόπτης 3 κλειστός),
επιλογή κλίμακα στη χαμηλότερη δυνατή (διακόπτης 2)
- **2^ο μέρος:** με αναγωγή στους 25°C (διακόπτης 3 ανοικτός)
επιλογή κλίμακα στη χαμηλότερη δυνατή (διακόπτης 2)
- **3^ο μέρος:** με αναγωγή στους 25°C (διακόπτης 3 ανοικτός)
επιλογή κλίμακα στη χαμηλότερη δυνατή (διακόπτης 2)

A. Εύρεση της Σταθερά της Κυψέλης (C):

Θα υπολογιστεί πειραματικά τη σταθερά του ηλεκτροδίου K (ή C). Για τον υπολογισμό θα χρησιμοποιηθεί την εξίσωση:

$$G_{\text{ειδ}} = G \cdot c.$$

Η τιμή του G είναι η τιμή που υπολογίζεται κατά τη διάρκεια του πειράματος από το όργανο, ενώ η τιμή του $G_{\text{ειδ}}$ υπολογίζεται από τη καμπύλη βαθμονόμησης που είναι χαρακτηριστική για κάθε ηλεκτρόδιο και δίνεται από τον κατασκευαστή του.

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα KCl η συγκέντρωση των οποίων εξαρτάται από τη τιμή της σταθερά της κυψελίδας. Στο παρακάτω πίνακα δίνονται οι συγκεντρώσεις του διαλύματος KCl που χρειάζεται να παρασκευαστούν σε σχέση με τις αναμενόμενες τιμές της σταθερά c. Στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο η θεωρητική τιμή της σταθερά c είναι 1 cm^{-1} , οπότε θα πρέπει να παρασκευαστούν διαλύματα KCl συγκέντρωσης 0.01 M.

Αναμενόμενη σταθερά K (cm^{-1})	Συγκέντρωση Διαλύματος KCl (M)
0.01	0.001
0.1	0.01
1	0.01
10	0.1
50	0.1



Διαδικασία:

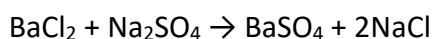
Υπολογίστε τη ποσότητα KCl που πρέπει να ζυγιστεί ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0.01 M στα 100 ml διαλύματος. Αρχικά θα παρασκευάσετε να διάλυμα 10 φορές πιο πυκνό ώστε να μειωθεί το σφάλμα στην ζύγισης. Ζυγίζετε σε ζυγό των 4 δεκαδικών με ακρίβεια και παρασκευάζεται το αρχικό διάλυμα με συγκέντρωση 0.1 M. Από αυτό θα κάνετε αραίωση ώστε να καταλήγετε στην τελική συγκέντρωση των 0.01 M. Θα κάνετε την αραίωση τρεις φορές και παρασκευάζονται τρία διαφορετικά διαλύματα ίδιας όμως συγκέντρωσης. Με κλειστό το διακόπτη 3 (χωρίς αναγωγή στους 25°C) μετράτε την αγωγιμότητα των τριών διαλυμάτων καθώς και τη θερμοκρασία τους.



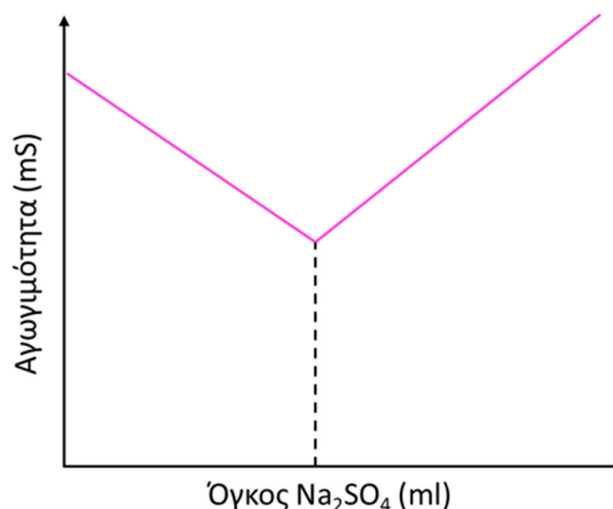
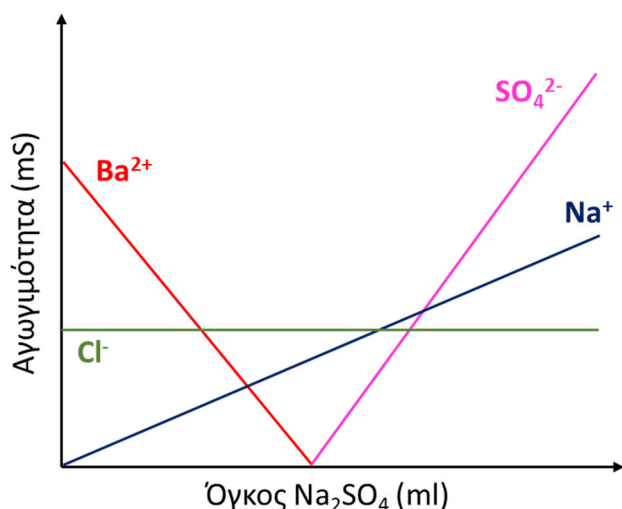
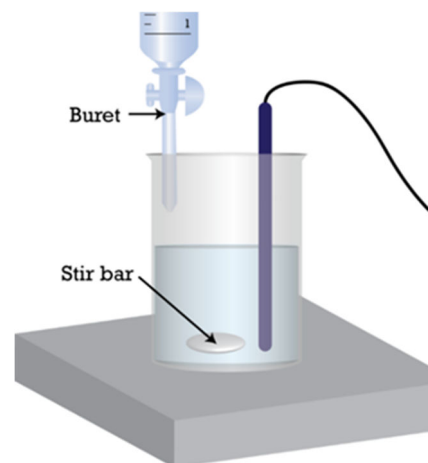
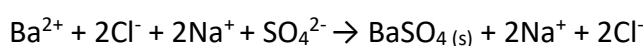
Β. Εύρεση της συγκέντρωσης BaCl_2 με Αγωγιμομετρική Τιτλοδότηση:

Είναι μια αγωγιμομετρική τιτλοδότηση καθίζησης. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι ένας τιτλοδότης προστίθεται στο διάλυμα και η αγωγιμότητα μειώνεται μέχρι το ισοδύναμο σημείο και μετά το ισοδύναμο σημείο αυτή αυξάνει. Με αυτόν το τρόπο προκύπτει ένα διάγραμμα με σχήμα V στο οποίο το ισοδύναμο σημείο είναι στο σημείο αλλαγής, στο σημείο τομής δηλ. των δύο ευθειών. Το άγνωστο διάλυμα περιέχει BaCl_2 και τιτλοδοτείται με Na_2SO_4 μετρώντας συνεχώς την αγωγιμότητα του διαλύματος.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



ή



Στο διάγραμμα φαίνεται πως θα ήταν η αγωγιμότητα του κάθε ιόντος χωριστά αν ήταν δυνατή η παρακολούθηση της πορείας του. Η τιτλοδότηση ξεκινά με μια αρχική ποσότητα BaCl_2 στην οποία προστίθεται σταδιακά ποσότητα Na_2SO_4 μέσω μιας προχοϊδας. Η μέτρηση της αγωγιμότητας γίνεται στο διάλυμα με το BaCl_2 ανά 0.5 ml προσθήκης προτύπου τιτλοδότη. Ξεκινώντας τη τιτλοδότηση τα ιόντα SO_4^{2-} του τιτλοδότη αντιδρούν με τα ιόντα Ba^{2+} που βρίσκονται στο διάλυμα BaCl_2 προς σχηματισμό του άλατος $\text{BaSO}_4(s)$ το οποίο φαίνεται σαν ένα λευκό ίζημα. Όσο προστίθεται Na_2SO_4 η αγωγιμότητα που οφείλεται στα ιόντα Ba^{2+} μειώνεται συνεχώς έως ότου αυτά καταναλωθούν πλήρως (ισοδύναμο σημείο). Συνεχίζοντας τη προσθήκη Na_2SO_4 μετά το ισοδύναμο σημείο παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας λόγω των ιόντων SO_4^{2-} καθώς πλέον δεν υπάρχουν ιόντα Ba^{2+} για να αντιδράσουν και άρα παραμένουν ελεύθερα στο διάλυμα. Στα υπόλοιπα ιόντα, η αγωγιμότητα λόγω των ιόντων του Na^+ ξεκινάει από το 0 καθώς αρχικά δεν υπήρχε ποσότητα ιόντων Na^+ στο τιτλοδοτημένο διάλυμα και αφού αυτά δεν συμμετέχουν σε καμία

αντίδραση θα συσσωρεύονται στο διάλυμα και έτσι θα έχουν μια συνεχή αύξηση στην αγωγιμότητα τους (παρατηρείται η συνεχής αύξηση). Τέλος, η αγωγιμότητα των ιόντων Cl^- παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης αφού υπάρχουν από την αρχή στο διάλυμα και δεν αντιδρούν με κάποιο από τα υπόλοιπα ιόντα με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να παραμένει σταθερή.

Το αγωγιμόμετρο δεν διακρίνει τις επιμέρους αγωγιμότητες, μετράει τη συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος, η αγωγιμότητα του διαλύματος είναι το άθροισμα των επιμέρους αγωγιμοτήτων του κάθε ιόντος. Το αποτέλεσμα όλων δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Ο όγκος του Na_2SO_4 που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των ευθειών δίνει το ισοδύναμο σημείο.

Διαδικασία:

- Αρχικά παρασκευάζονται 100 ml διαλύματος Na_2SO_4 ακριβούς συγκέντρωσης 0.1 M. Υπολογίζεται η ποσότητα Na_2SO_4 και ζυγίζεται σε ζυγό των 4 δεκαδικών με ακρίβεια ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 0.1 M.
- Στη συνέχεια παρασκευάζονται 200 ml διαλύματος BaCl_2 συγκέντρωσης περίπου 0.01 M. Υπολογίζεται η ποσότητα BaCl_2 και ζυγίζεται σε ζυγό των 4 δεκαδικών χωρίς όμως εδώ να είναι απαραίτητη η ακρίβεια στη συγκέντρωση του BaCl_2 λόγω του ότι αυτή θα προσδιοριστεί από τη τιτλοδότηση.

Μεταφέρονται 50 ml από το διάλυμα του BaCl_2 (ακρίβεια ογκομετρικής φιάλης των 50 ml) συγκέντρωσης 0.01 M και τιτλοδοτούνται με το διάλυμα Na_2SO_4 ακριβούς συγκέντρωσης 0.1 M. Κάθε φορά προστίθενται 0.5 ml διαλύματος Na_2SO_4 με τη χρήση της προχοΐδας και καταγράφεται η τιμή της αγωγιμότητας, όλες οι μετρήσεις της αγωγιμότητας γίνονται με αναγωγή της Θερμοκρασίας στους 25°C (διακόπτης 3 ανοιχτός). Πραγματοποιούνται τόσες μετρήσεις ώστε ο αριθμός των μετρήσεων που γίνεται κατά τη μείωση της αγωγιμότητας να είναι ο ίδιος με αυτόν της αύξησης, ώστε να δημιουργηθούν δύο ευθείες με τον ίδιο αριθμό σημείων.



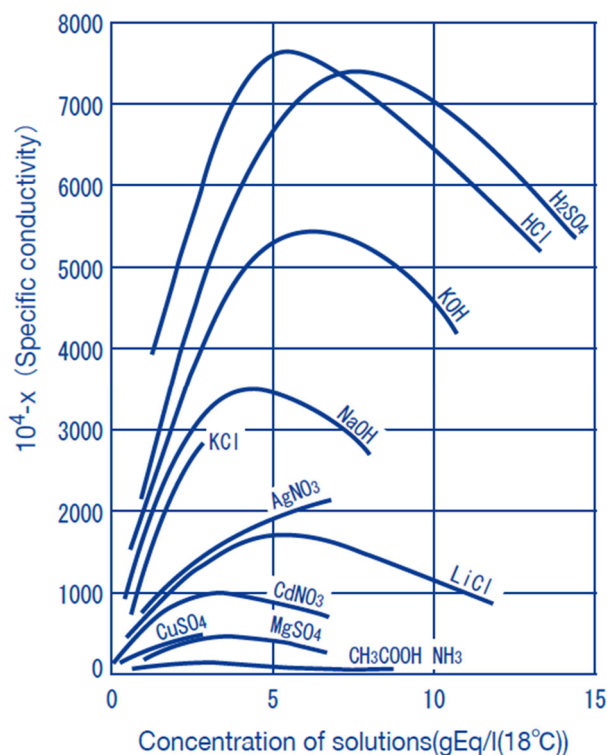
Γ. Εύρεση της συγκέντρωσης αγνώστου CaSO_4 από μετρήσεις αγωγιμότητας μέσω καμπύλη αναφοράς:

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σωστά σε διαλύματα που περιέχουν μόνο μια διαλυμένη ουσία, (οξύ, βάση, ή άλας). Στη περίπτωση διαλύματος πολλών ουσιών μπορούν να γίνουν μόνο σχετικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα να δοθούν σε ισοδύναμη ποσότητα NaCl . Δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς της αγωγιμότητας ως προς τη μάζα της ουσίας και στη συνέχεια η μάζα του αγνώστου δείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς.

Γενικά οι καμπύλες αυτές δεν είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκέντρωσης του άλατος. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος, ο βαθμός διάστασης ελαττώνεται και έτσι χάνεται η γραμμικότητα. Πάνω από μια ορισμένη συγκέντρωση επέρχεται κορεσμός της αγωγιμότητας και αυτή η συγκεκριμένη συγκέντρωση δίνει τη τιμή διαλυτότητας του συγκεκριμένου άλατος. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή της ειδικής αγωγιμότητας διαφόρων αλάτων κατά την αύξηση της συγκέντρωσης τους.

Διαδικασία:

- Παρασκευάζονται 4 διαφορετικά διαλύματα CaSO_4 των 100 ml γνωστής συγκέντρωσης μεταξύ 0.1 έως 2.0 g/l ώστε να είναι μέσα στο γραμμικό εύρος του. Τα 4 αυτά διαλύματα θα πρέπει να έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις που θα καλύπτουν όλο το παραπάνω εύρος (πχ. Ένα διάλυμα με συγκέντρωση κοντά στο 0.2 g/l, ένα κοντά στο 0.8 g/l, ένα κοντά στο 1.2 g/l και ένα κοντά στο 1.8 g/l).
- Σας δίνεται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου διάλυμα CaSO_4 άγνωστης συγκέντρωσης, που όμως είναι μέσα όμως στο ίδιο εύρος των πρότυπων διαλυμάτων
- Στη συνέχεια πραγματοποιούνται οι μετρήσεις της αγωγιμότητας σε κάθε διάλυμα (πρότυπα και άγνωστο) με αναγωγή στους 25°C (ο διακόπτης 3 είναι ανοιχτός)



Όλες οι ζυγίσεις γίνονται σε ζυγό 4^{ων} δεκαδικών με ακρίβεια δηλ. 0.0000 g

Αποτελέσματα και ανάλυση:

A. Στο πρώτο μέρος της άσκησης θα έχετε 3 μετρήσεις της αγωγιμότητας και 3 τις θερμοκρασίες των διαλυμάτων.

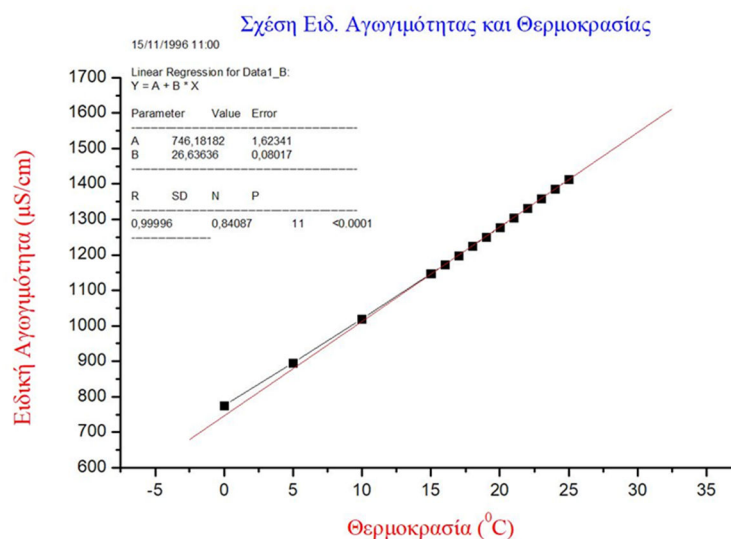
Παράδειγμα:

	Αγωγιμότητα (μS)	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)
1	1395	23.7
2	1382	23.1
3	1387	23.2

Η σχέση της ειδικής αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία δίνεται από το κατασκευαστή του ηλεκτροδίου και είναι:

$$Y = 26.63636 \cdot X + 746.18182$$

Από αυτήν υπολογίζεται η ειδική αγωγιμότητα για κάθε μέτρηση.



Από το τύπο της αγωγιμότητας η σταθερά της κυψέλης είναι η ειδική αγωγιμότητα προς την αγωγιμότητα του διαλύματος. Με το τύπο αυτό υπολογίζεται η σταθερά της κυψέλης για κάθε μέτρηση

$$G = G_{\text{Ειδ}} \frac{1}{C} \rightarrow C = \frac{G_{\text{Ειδ}}}{G}$$

	Ειδική αγωγιμότητα $G_{\text{Ειδ.}}$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Σταθερά κυψέλης C (cm^{-1})
1	1373.8309	0.9848
2	1358.4985	0.9830
3	1361.0539	0.9813

Στα αποτελέσματα γίνεται πλήρης στατιστική ανάλυση ακολουθώντας τους κανόνες των σημαντικών και δεκαδικών ψηφίων. Τέλος η μέση τιμή συγκρίνεται με τη θεωρητική τιμή της σταθεράς της κυψέλης, υπολογίζοντας το απόλυτο σφάλμα %. Στο αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε η θεωρητική τιμή της σταθεράς κυψέλης είναι 0.950

Θα υπολογίσετε:

- τη μέση τιμή ($\bar{x}$): $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = 0.9830 \text{ cm}^{-1}$
- τη τυπική απόκλιση (Sx): $Sx = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = 0.0018 \text{ cm}^{-1}$
- τη τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ($S\bar{x}$): $S\bar{x} = \frac{Sx}{\sqrt{N}} = 0.0010 \text{ cm}^{-1}$
- το όριο του πληθυσμού (μ): $\mu = \bar{x} \pm t S\bar{x} = 0.9830 \pm 0.0044 \text{ cm}^{-1}$
- το απόλυτο σφάλμα επί τοις εκατό: $\frac{|\text{θεωρητική} - \text{πειραματική}|}{\text{θεωρητική}} \times 100\% = 3.477\% \sim 3.5\%$

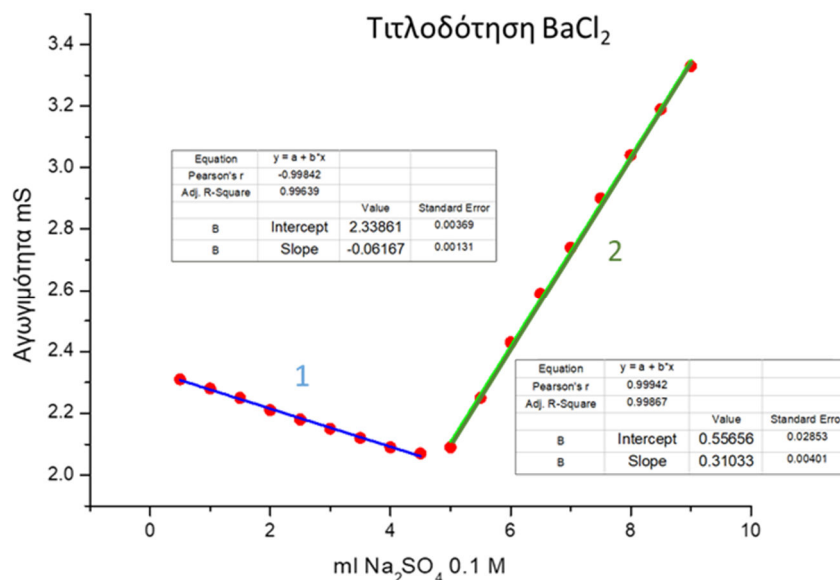
Β. Στο δεύτερο μέρος θα υπάρχουν μετρήσεις της αγωγιμότητας ως προς το συνολικό όγκο του τιτλοδότη.

Παράδειγμα:

Βήμα	Όγκος Na_2SO_4 (ml)	Αγωγιμότητα (μS)
1	0.5	2.31
2	1.0	2.28
3	1.5	2.25
4	2.0	2.21
5	2.5	2.18
6	3.0	2.15
7	3.5	2.12
8	4.0	2.09
9	4.5	2.07

Βήμα	Όγκος Na_2SO_4 (ml)	Αγωγιμότητα (μS)
10	5.0	2.09
11	5.5	2.25
12	6.0	2.43
13	6.5	2.59
14	7.0	2.74
15	7.5	2.9
16	8.0	3.04
17	8.5	3.19
18	9.0	3.33

Με τις τιμές αυτές κατασκευάζονται δύο ευθείες (με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων) μία κατά τη μείωση της αγωγιμότητας (ευθεία 1 στο παρακάτω διάγραμμα, $Y = -0.06167 \cdot X + 2.33861$) και μία κατά την αύξηση της αγωγιμότητας (ευθεία 2, $Y = 0.31033 \cdot X + 0.55656$). Οι ευθείες αυτές μπορεί να έχουν μια κοινή τιμή μπορεί και όχι, δεν είναι απαραίτητο.



Το σημείο τομής των δύο ευθειών είναι το ισοδύναμο σημείο ισχύει ότι $Y_1 = Y_2$

οπότε:

$$Y_1 = Y_2 \rightarrow -0.06167 \cdot X + 2.33861 = 0.31033 \cdot X + 0.55656$$

Λύνεται ως προς το X και υπολογίζεται ο όγκος σε ml του Na₂SO₄ με ακρίβεια ενός δεκαδικού όσο ήταν και η ακρίβεια της προχοΐδας που χρησιμοποιήθηκε στη τιτλοδότηση

$$X = 4.7905 = 4.8 \text{ ml}$$

Στο ισοδύναμο σημείο τα mole του BaCl₂ είναι ίσα με τα mole του Na₂SO₄, και υπολογίζεται τη συγκέντρωση του διαλύματος BaCl₂

$$n_{\text{BaCl}_2} = n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \rightarrow$$

$$C_{\text{BaCl}_2} \cdot V_{\text{BaCl}_2} = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \rightarrow$$

$$C_{\text{BaCl}_2} = 0.009581 = 0.0096 \text{ M}$$

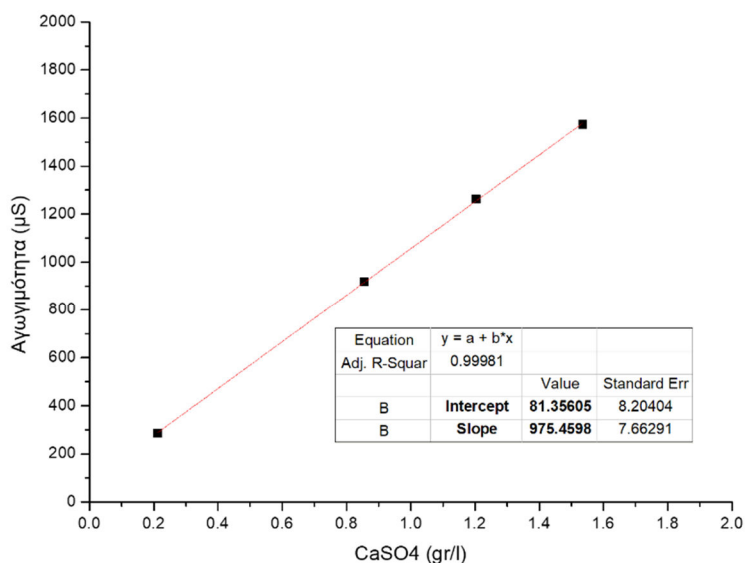
Η στρογγυλοποίηση δεν γίνεται στα ενδιάμεσα στάδια αλλά μόνο στο τελικό αποτέλεσμα ακολουθώντας τους κανόνες και τους περιορισμούς του κάθε σταδίου

Γ. Στο τρίτο μέρος έχουν γίνει μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων CaSO₄ καθώς και ενός αγνώστου δείγματος.

Παράδειγμα:

Διαλύματα CaSO ₄	Συγκέντρωση CaSO ₄ (g/100ml)	Αγωγιμότητα G (μS)
Δ1	0.0212	285
Δ2	0.0855	918
Δ3	0.1204	1263
Δ4	0.1536	1573
άγνωστο	X	740

Από τις μετρήσεις των γνωστών διαλυμάτων CaSO_4 δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς όπου στον άξονα των Y είναι η αγωγιμότητα σε μS και στον άξονα των X η συγκέντρωση του CaSO_4 σε g/l και υπολογίζεται η ευθεία με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.



Υπολογίζεται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης:

- το όριο ανίχνευσης είναι: $\text{LOD} = \frac{3 \cdot S}{m} = \frac{3 \cdot 7.66291}{975.4598} = 0.023597 = 0.024 \text{ g/l}$
- και το όριο ποσοτικοποίησης είναι: $\text{LOQ} = \frac{10 \cdot S}{m} = \frac{10 \cdot 7.66291}{975.4598} = 0.078557 = 0.079 \text{ g/l}$

Υπολογισμός Αγνώστου Δείγματος:

Από τη τιμή της αγωγιμότητας του αγνώστου διαλύματος, υπολογίζεται η συγκέντρωση του CaSO_4 στο άγνωστο διάλυμα σε g/l και ελέγχεται αν είναι μέσα στα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Στο παραπάνω παράδειγμα η αγωγιμότητα του αγνώστου δείγματος είναι $740 \mu\text{S}$ με την χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης η συγκέντρωση του υπολογίζεται σε 0.6752 g/l . Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα του CaSO_4 σε g στα 100 ml του διαλύματος που σας δόθηκε, το αποτέλεσμα δίνεται σε 4 δεκαδικά, όσο και η ακρίβεια του ζυγού που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του αγνώστου διαλύματος.

Στο παράδειγμα θα είναι: **μάζα $\text{CaSO}_4 = 0.0675 \text{ g}$**

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

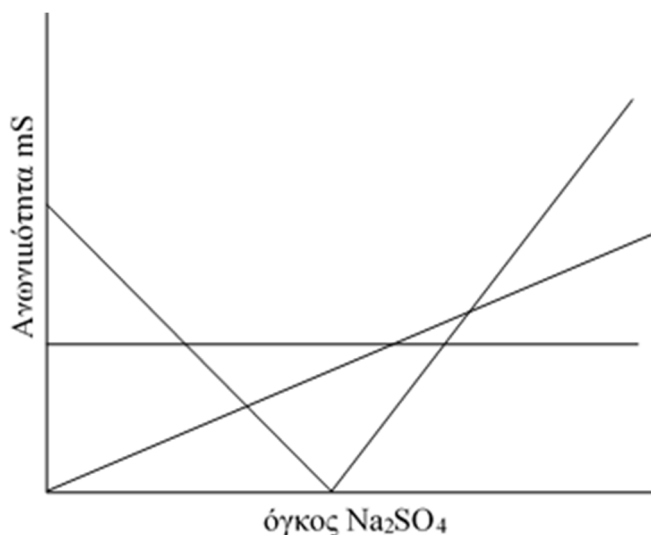
Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

Ερωτήσεις:

1. Για ποιο λόγο χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με επικάλυψη μαύρης πλατίνας στη μέτρηση της αγωγιμότητας;
2. Ποιος είναι ο τύπος της αγωγιμότητας (G), ποιος της ειδικής αγωγιμότητας ($G_{\text{ειδ}}$) και ποιος τις συνδέει μεταξύ τους;
3. Σε διάλυμα KCl η αγωγιμότητά που μετράτε είναι $1200 \mu\text{S}$ και η σταθερά κυψέλης είναι 0.94 cm^{-1} . Υπολογίστε την ειδική αγωγιμότητα.
4. Πάνω σε κάθε γραμμή τοποθετήστε το σωστό ιόν και εξηγήστε γιατί παρουσιάζει την εικόνα αυτή.



5. Για τις παρακάτω μετρήσεις αγωγιμότητας και θερμοκρασίας, βρείτε τις αντίστοιχες σταθερές κυψελίδας και υπολογίστε τη μέση τιμή και τυπική απόκλιση ακολουθώντας τους κανόνες των σημαντικών και δεκαδικών ψηφίων.

Αγωγιμότητα G (μS)	Θερμοκρασία T ($^{\circ}\text{C}$)
1395	23.7
1382	23.1
1387	23.2

6. Κατά την ανάλυση του BaCl_2 , οι εξισώσεις που προέκυψαν ήταν :
 $Y = -0.06167 \cdot X + 2.33861$ κατά τη μείωση της αγωγιμότητας
και $Y = 0.2975 \cdot X + 0.6543$ κατά την αύξηση αυτής.
Υπολογίστε την συγκέντρωση του άγνωστου διαλύματος σε M . Δίνεται η συγκέντρωση του τιτλοδότη (Na_2SO_4) 0.1 M και ο όγκος του άγνωστου διαλύματος 50 ml .

Άσκηση – Ανάλυση ιόντων K^+ στο νερό με επιλεκτικό Ηλεκτρόδιο

Σκοπός της άσκησης είναι:

Η χρήση επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων K
για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων του σε πόσιμα νερά.

Το κάλιο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μεταλλικό στοιχείο για τη σωστή λειτουργία ιστών και οργάνων του ανθρώπινου σώματος καθώς πρόκειται για έναν σημαντικό ηλεκτρολύτη. Όπως και το νάτριο, ρυθμίζει το ισοζύγιο υγρών στον οργανισμό, έχει βασικό ρόλο στην επικοινωνία των κυττάρων και τη λειτουργία του μυϊκού συστήματος.



Το εμφιαλωμένο νερό διακρίνεται στις κατηγορίες:

- **Επιτραπέζιο νερό**

Το επιτραπέζιο νερό μπορεί να προέρχεται από γεώτρηση, από λίμνη, από ποτάμι, ακόμη και αφαλατωμένο νερό θάλασσας. Στο επιτραπέζιο νερό επιτρέπεται να γίνει οποιαδήποτε διαδικασία απολύμανσης κρίνεται απαραίτητη, προκειμένου η σύστασή του να είναι σύμφωνη με τη σχετική νομοθεσία για το πόσιμο νερό. Συνήθως τα επιτραπέζια νερά υφίστανται τη διαδικασία της μικρό διήθησης και του οζονισμού (απολύμανση με όζον) ή και χλωρίωση.

- **Φυσικό Μεταλλικό νερό**

Το φυσικό μεταλλικό νερό έχει αποκλειστικά υπόγεια προέλευση και εμφιαλώνεται άμεσα στη πηγή προέλευσής του ώστε να μην επιμολυνθεί με κάποιο τρόπο. Η διεθνής νομοθεσία απαγορεύει την οποιαδήποτε κατεργασία ή απολύμανση του. Η υπόγεια προέλευση του καθώς και η απαγόρευση οποιασδήποτε άλλης δραστηριότητας εξασφαλίζουν τη προστασία του από τυχόν μικροβιακό φορτίο και πιθανές επιμολύνσεις. Επιπλέον, περιέχει μια συγκεκριμένη σταθερή **περιεκτικότητα** σε ανόργανα άλατα και ιχνοστοιχεία, που ορίζεται από το νόμο.



- **Νερό πηγής**

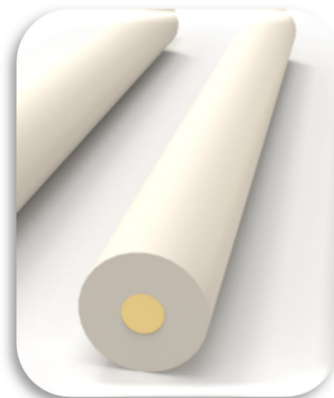
Προέρχεται υποχρεωτικά από υπόγεια πηγή, έχει συγκεκριμένη, σταθερή σύσταση, εμφιαλώνεται άμεσα και δεν επιτρέπεται να υποστεί οποιαδήποτε επεξεργασία απολύμανσης. Σε αντίθεση με το φυσικό μεταλλικό νερό, δεν πρέπει να περιέχει σημαντικές ποσότητες σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία, τόσο τα φυσικά όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά του είναι παρόμοια με τα χαρακτηριστικά του κοινού πόσιμου νερού.

- **Ανθρακούχο νερό**

Είναι φυσικό μεταλλικό νερό στο οποίο έχει γίνει προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα με τεχνητό ή φυσικό τρόπο

Χημικοί αισθητήρες:

Είναι όργανα που παρακολουθούν την ενεργότητα φορτισμένων ή μη ουσιών σε υγρή ή αέρια φάση. Τα Βασικά χαρακτηριστικά τους είναι η επιλεκτικότητα, η σταθερότητα, η επαναληπτικότητα, ο χρόνος απόκρισης, το όριο ανίχνευσης και ο χρόνος ζωής.



Διακρίνονται στις Κατηγορίες:

- **Στους ηλεκτροχημικούς** που είναι αισθητήρες που μετρούν τις αλλαγές από μεταφορές ηλεκτρονίων που προέρχονται από αντιδράσεις. Συνήθως χρησιμοποιούνται για το καθορισμό συγκεντρώσεων διάφορων ηλεκτρολυτών όπως K^+ , Na^+ , Li^+ , Cl^- .
- **Στους οπτικούς** που είναι αισθητήρες που ανιχνεύουν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του περιβάλλοντος, τις οποίες μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα.
- **Στους θερμικούς** που βασίζονται στο μετασχηματισμό της θερμικής ενέργειας ή των αποτελεσμάτων της σε αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα.
- **Στους Μάζας** που είναι αισθητήρες που λειτουργούν στηριζόμενοι στις αλληλεπιδράσεις ειδικών στρωμάτων που περιέχονται στο δείγμα.

Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (ΕΗΙ):

Είναι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες που προσδιορίζουν την ενεργότητα φορτισμένων στοιχείων (ιόντων) με συγκεκριμένη επιλεκτικότητα και τη παρουσία άλλων ιόντων στο διάλυμα.

Διακρίνονται στις Κατηγορίες:

Α. ως προς το είδος του ιονομεταφορέα:

- 1) σε Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων για **κατιόντα** (κατιονανταλλάκτες, ουδέτεροι ιονομεταφορείς κατιόντων)
- 2) σε Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων για **ανιόντα** (κλασικοί ανιονανταλλάκτες, ουδέτεροι ιονομεταφορείς, ενώσεις υποκατάστασης)

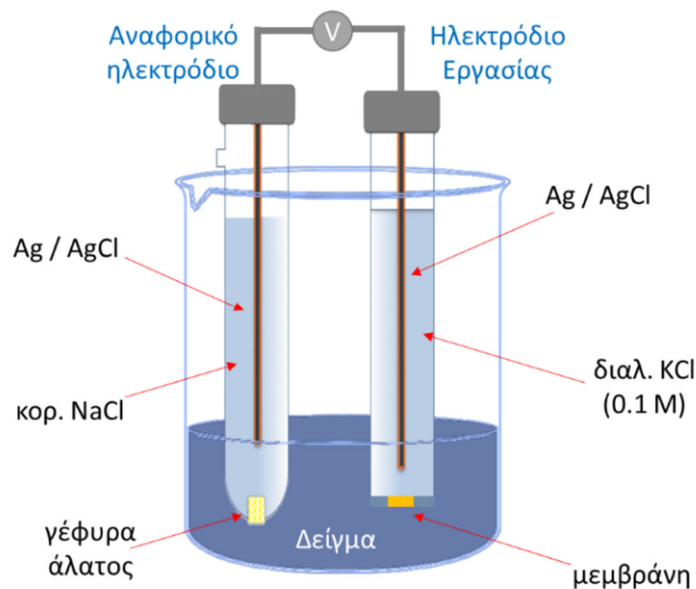
Β. ως προς το υπόστρωμα:

- 1) σε Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων **στερεής κατάστασης** (πχ άνθρακα)
- 2) σε Επιλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων **υγρής μεμβράνης** (πχ πολυμερική μεμβράνη)

Στη συγκεκριμένη άσκηση θα χρησιμοποιηθεί:

Ηλεκτροχημικός Αισθητήρας – Κατιόντων - Υγρής Μεμβράνης

Η διάταξη του πειράματος αποτελείται ένα γαλβανικό στοιχείο το οποίο αποτελείται από 2 ημιστοιχεία: το ένα είναι ηλεκτρόδιο αναφοράς και το άλλο το ηλεκτρόδιο εργασίας καθώς και ένα βολτόμετρο που καταγράφει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς αποτελείται από Ag με επικάλυψη από AgCl, περιέχει εσωτερικό διάλυμα NaCl και συνδέεται μέσω της γέφυρας άλατος με το δείγμα μέσα στο οποίο είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας που είναι ένα **επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων**. Αρχικά είναι η επιλεκτική προς το ιόν μεμβράνη, μετά το εσωτερικό διάλυμα KCl 0.1M και στη συνέχεια η επικάλυψη AgCl και ο Ag.



Οι μετρήσεις δυναμικού γίνονται με ελάχιστη ποσότητα ρεύματος για να μην διαταραχθεί η χημική ισορροπία του γαλβανικού στοιχείου. Μετράται η συνολική διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο άκρων που περιλαμβάνει όλες τις τοπικές διαφορές δυναμικού.

$$E = E_o + E_J + E_M$$

όπου:

E : η διαφορά δυναμικού του στοιχείου

E_o : το δυναμικό αναφοράς που περιλαμβάνει όλα τα δυναμικά του συστήματος των αναφορικών ηλεκτροδίων.

E_J : το δυναμικό γέφυρας

E_M : και το δυναμικό μεμβράνης

Από τη μια μέτρηση στην άλλη το μόνο που μεταβάλλεται είναι το δυναμικό της μεμβράνης επειδή εξαρτάται από τη παρουσία ιόντων K^+ στο διάλυμα. Στο όργανο εμφανίζεται η διαφορά δυναμικού των δύο στοιχείων, εργασίας μείον της αναφοράς. Για παράδειγμα αν το εργασίας δίνει τιμή 50 mV και το αναφοράς 230 mV το αποτέλεσμα θα είναι -180 mV, δίνοντας αρνητικές τιμές. Ο λόγος που καταγράφονται αρνητικές τιμές είναι ότι το δυναμικό μεμβράνης (E_M) είναι πολύ αρνητικό.

Αναγραφή EHI κατά IUPAC:

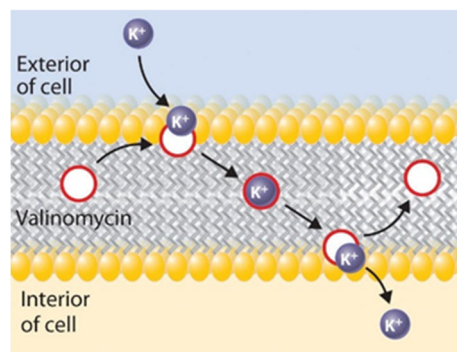
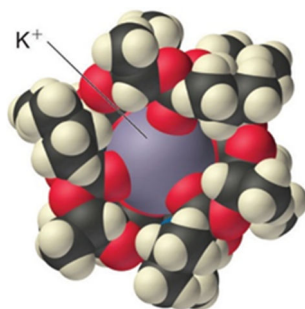
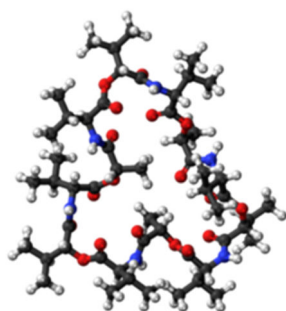
$\text{Ag}/\text{AgCl}/(\text{κορ. NaCl}) \parallel \text{δείγμα} / \text{μεμβράνη} / \text{εσωτερικό διάλυμα (0.1 KCl)}/\text{AgCl}/\text{Ag}$

Η δομή του κατά IUPAC γράφεται ξεκινώντας πάντα από το αναφορικό ηλεκτρόδιο προς το ενδεικτικό, «από μέσα προς τα έξω». Αρχικά είναι ο Ag με επικάλυψη AgCl σε **κορεσμένο** διάλυμα NaCl, στη συνέχεια είναι η γέφυρα άλατος, το δείγμα, η μεμβράνη του ενδεικτικού ηλεκτροδίου, Στη συνέχεια είναι το εσωτερικό διάλυμα KCl 0.1M, και το εσωτερικό αναφορικό ηλεκτρόδιο που αποτελείται από την επικάλυψη AgCl και τον Ag.

Μεμβράνη

Η λειτουργία του επιλεκτικού ηλεκτροδίου γίνεται μέσω μιας λεπτής μεμβράνης που μπορεί να δεσμεύει μόνο το επιθυμητό ιόν. Η μεμβράνη αποτελείται από ένα ιονοφόρο στοιχείο που συμπλέκεται με το κύριο ιόν. Για την ανάλυση ιόντων καλίου το στοιχείο αυτό είναι το αντιβιοτικό **βαλινομυκίνη** (Valinomycin) που έχει μεγάλη ιονική επιλεκτικότητα στο ιόν του K. Η χημική δομή της αφήνει ένα μεγάλο

κενό χώρο στο κέντρο του μορίου όπου χωράει επιλεκτικά το ιόν του καλίου και όχι κάποιο μεγαλύτερο ή μικρότερο ιόν. Τα ιόντα καλίου μεταφέρονται από τη μία επιφάνεια την άλλη, αλλάζοντας έτσι τη συγκέντρωση του KCl στο εσωτερικό διάλυμα του επιλεκτικού ηλεκτροδίου και μεταβάλλοντας έτσι το δυναμικό του.



Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Sodium Chloride (NaCl)
- Potassium Chloride (KCl)
- Potassium Ionophore I (Valinomycin, $C_{54}H_{90}N_6O_{18}$)
- Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate ($(ClC_6H_4)_4BK$)
- Bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS, $[-(CH_2)_4CO_2CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$)
- Tetrahydrofuran (THF, C_4H_8O)
- Ογκομετρικές φιάλες
- Ποτήρια ζέσεως
- Σιφώνια
- Πιπέτα μεταβλητού όγκου
- Ζυγός ακριβείας των 4 δεκαδικών
- Αναφορικό Ηλεκτρόδιο Ag/AgCl
- Επιλεκτικό Ηλεκτρόδιο Ιόντων Καλίου
- Μιλιβολτόμετρο

Διαδικασία:

A. Παρασκευή μεμβράνης:

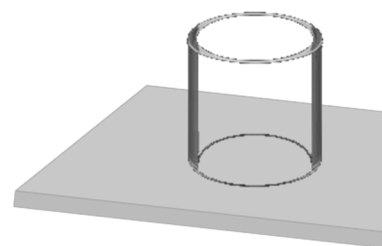
Οι μεμβράνες παρασκευάζονται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

Τα συστατικά που περιέχει η μεμβράνη είναι:

Συστατικά	% w/w	Μάζα (g)
1) Potassium Ionophore I (Valinomycin)	2.00	0.00200
2) Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate	0.50	0.00050
3) Bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS)	64.70	0.06470
4) Poly Vinyl Chloride (PVC)	32.80	0.03280
Σύνολο	100 %	0.10000 g (100 mg)

Ζυγίζονται σε ζυγό των 5 δεκαδικών με ιδιαίτερη προσοχή

Στη συνέχεια μεταφέρονται σε μικρό φιαλίδιο που διαλύονται με 2ml THF (το PVC χρησιμοποιείται για το πολυμερισμό). Το όλο μίγμα τοποθετείται σε γυάλινο δακτύλιο που είναι τοποθετημένος σε γυάλινη πλάκα και αφήνεται να εξατμιστεί αργά ο διαλύτης σε μέρος μακριά από ρεύματα και σκόνες. Οι μεμβράνες σχηματίζονται μετά από τη πλήρη εξάτμιση του διαλύτη και έχουν πάχος περίπου 200 μm . Στη συνέχεια κόβονται σε κυκλικά μέρη και τοποθετούνται στο σώμα του επιλεκτικού ηλεκτροδίου.



B. Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων:

Αρχικά Παρασκευάζεται 1 λίτρο διαλύματος $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ που θα χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για όλα τα πρότυπα διαλύματα. Για τα πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιείται διάλυμα NaCl και όχι καθαρό νερό, με σκοπό τη μείωση της αντίστασης και των ηλεκτρικών θορύβων στις μετρήσεις, λόγω της παρουσίας σταθερής ποσότητας ιόντων.

Τα 0.001 M αντιστοιχούν σε 0.0584 g στο 1 λίτρο. Ζυγίζονται σε ζυγό 4 δεκαδικών και αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε υδροβολέα και θα χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για τη παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων KCl .

Παρασκευάζεται διάλυμα KCl συγκέντρωσης 10^{-3} M (Δ_0), το διάλυμα πρέπει να παρασκευαστεί με μεγάλη ακρίβεια επειδή από αυτό θα παρασκευάζουν τα 5 πρότυπα διαλύματα που θα χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς.

Τα 0.001 M αντιστοιχούν σε 0.0075 g KCl στα 100 ml διαλύματος KCl . Το διάλυμα θα πρέπει να έχει ακριβώς τη συγκέντρωση 0.001 M . Επειδή η ποσότητα που θα πρέπει να ζυγιστεί είναι αρκετά μικρή θα παρασκευαστεί αρχικά ένα πιο πυκνό διάλυμα. Θα παρασκευάζεται 100 ml διαλύματος συγκέντρωσης 0.1 M , ζυγίζοντας την απαιτούμενη ποσότητα σε ζυγό των $4^{\text{ων}}$ δεκαδικών και διαλύοντας στα 100 ml διαλύτη (με το διάλυμα NaCl και όχι με απιονισμένο νερό) με την χρήση ογκομετρικής φιάλης. Στη συνέχεια με αραιώση παρασκευάζεται το τελικό διάλυμα Δ_0 .

Από το διάλυμα Δ_0 παρασκευάζονται τα 5 πρότυπα διαλύματα KCl διαφορετικών συγκεντρώσεων που θα χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων είναι:

Για το πρώτο $\Delta_1 = 10^{-4}$ M, το δεύτερο $\Delta_2 = 3 \cdot 10^{-5}$ M, το τρίτο $\Delta_3 = 10^{-5}$ M, το τέταρτο $\Delta_4 = 3 \cdot 10^{-6}$ M και το πέμπτο $\Delta_5 = 10^{-6}$ M

Για τη παρασκευή του πρώτου (Δ_1) και του δεύτερου (Δ_2) πρότυπου διαλύματος θα γίνει αραιώση από το αρχικό πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M (Δ_0). Η παρασκευή του τρίτου (Δ_3) πρότυπου θα γίνει με αραιώση από το πρώτο πρότυπο (Δ_1), του τέταρτου (Δ_4) πρότυπου θα γίνει με αραιώση από το δεύτερο (Δ_2) πρότυπο και του πέμπτου (Δ_5) πρότυπου θα γίνει με αραιώση από το τρίτο πρότυπο (Δ_3). Οι διαδοχικές αραιώσεις γίνονται ώστε οι όγκοι που θα χρησιμοποιηθούν να είναι εύκολοι στη συλλογή τους με τη χρήση κατάλληλων σιφωνίων. Χρησιμοποιώντας το νόμο της αραιώσεως υπολογίζεται τους όγκους που θα πρέπει να πάρετε για κάθε μία, όλες οι αραιώσεις γίνονται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα του NaCl (όχι με απιονισμένο νερό).

Πρότυπο	Συγκέντρωση (M)	Διάλυμα αραιώσεως	Αρχικός όγκος (ml)
Δ_1	1.00×10^{-4}	Δ_0	10
Δ_2	3.00×10^{-5}	Δ_0	3
Δ_3	1.00×10^{-5}	Δ_1	10
Δ_4	3.00×10^{-6}	Δ_2	10
Δ_5	1.00×10^{-6}	Δ_3	10

Όλα τα πρότυπα δείγματα μεταφέρονται σε ποτήρια ζέσεως των 100 ml, καθώς επίσης και όλα τα άγνωστα δείγματα. Ως άγνωστα δείγματα θα έχετε, δύο από εμφιαλωμένα νερά ετικέτας, δύο από νερά δικτύων ύδρευσης ή πηγών και ένα από το δίκτυο του Πανεπιστημίου. Στη συνέχεια γίνονται οι μετρήσεις του δυναμικού με τη χρήση του επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων K. Αρχικά γίνεται καλή ανάδευση των διαλυμάτων και καλό ξέπλυμα των ηλεκτροδίων με απιονισμένο νερό. Πρώτα γίνονται οι μετρήσεις των πρότυπων διαλυμάτων, μετρώντας από το πιο αραιό στο πιο πυκνό (δηλ. αρχίζοντας από το πρότυπο Δ_5 που είναι το πιο αραιό πρότυπο και τελειώνοντας στο Δ_1 που είναι το πιο πυκνό) και στη συνέχεια γίνονται οι μετρήσεις των υπολοίπων διαλυμάτων.

Παρατηρήσεις:

- Το EHI σε κατάσταση ηρεμίας παραμένει εμβαπτισμένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα
- Παρασκευάζεται διάλυμα NaCl 10^{-3} M και χρησιμοποιείται ως διαλύτης για όλα τα πρότυπα διαλύματα με σκοπό τη μείωση της αντίστασης και των ηλεκτρικών θορύβων στις μετρήσεις, λόγω της εξασφαλισμένης παρουσίας σταθερής ποσότητας ιόντων.
- Γνωρίζετε περίπου το εύρος της συγκέντρωσης των ιόντων καλίου στα δείγματα που θα αναλυθούν και αναλόγως έχουν επιλεγεί οι συγκεντρώσεις των πρότυπων δειγμάτων. Πρέπει οι τιμές των αγνώστων δειγμάτων να βρίσκονται εντός των ορίων της καμπύλης.
- Η καμπύλη που προκύπτει είναι 2^{ου} βαθμού επειδή έτσι συμπεριφέρεται το ηλεκτρόδιο και είναι πιθανό τα δύο αραιότερα πρότυπα να δώσουν παραπλήσια ένδειξη δυναμικού. Στα πολύ αραιά διαλύματα ως προς τα ιόντα K^+ φτάνει στο όριο ανίχνευσης της επιλεκτικής μεμβράνης.

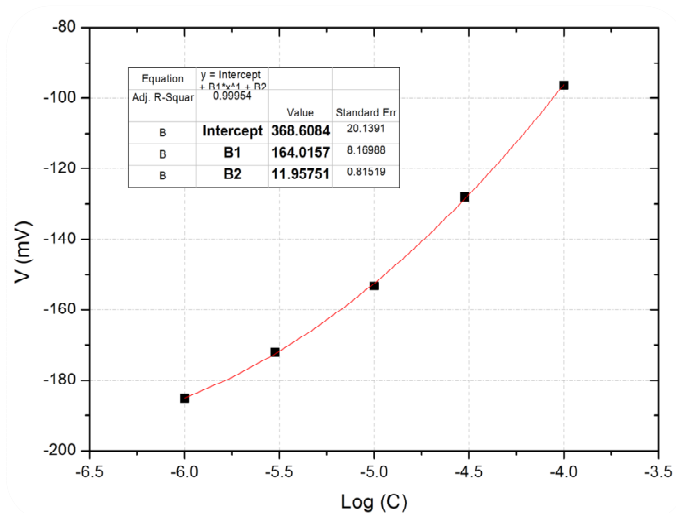
- Το αρχικό διάλυμα KCl πρέπει να παρασκευαστεί με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια επειδή χρησιμοποιείται και για τα 5 πρότυπα διαλύματα που θα δώσουν τη καμπύλη και κατά συνέπεια το όποιο σφάλμα σε αυτό θα συνεχιστεί σε όλη τη διαδικασία. Επειδή η απαιτούμενη ποσότητα στερεού είναι πολύ μικρή γίνεται αναγωγή στον όγκο για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια στη συγκέντρωση.
- Οι τιμές δυναμικού που προκύπτουν είναι αρνητικές, στο όργανο εμφανίζεται η διαφορά δυναμικού των δύο στοιχείων, εργασίας μείον της αναφοράς. Για παράδειγμα αν το εργασίας δίνει τιμή 50 mV και το αναφοράς 230 mV το αποτέλεσμα θα είναι -180 mV, δίνοντας έτσι αρνητικές τιμές.

Αποτελέσματα και ανάλυση:

Για κάθε πρότυπο δείγμα καθώς και για όλα τα άγνωστα δείγματα θα καταγραφούν τιμές δυναμικού:

Διάλυμα	Δυναμικό (mV)
Δ1	-96.3
Δ2	-128.0
Δ3	-153.3
Δ4	-172.1
Δ5	-185.1
Εμφιαλωμένο 1	-158.7
Εμφιαλωμένο 2	-153.5
Νερό δικτύου 1	-125.6
Νερό δικτύου 2	-148.2
Δίκτυο Πανεπιστημίου	-155.3
Άγνωστο	-171.7

Πρότυπο διάλυμα	Log (C)	Δυναμικό (mV)
Δ ₁	-4.000	-96.3
Δ ₂	-4.523	-128.0
Δ ₃	-5.000	-153.3
Δ ₄	-5.523	-172.1
Δ ₅	-6.000	-185.1



Για τη καμπύλη αναφοράς θα κάνετε ένα διάγραμμα που στον άξονα των X θα έχετε το λογάριθμο της συγκέντρωσης και στον άξονα των Y θα το μετρούμενο δυναμικό. Αρχικά υπολογίζεται ο λογάριθμος της συγκέντρωσης και στη συνέχεια δημιουργείται το διάγραμμα με τη χρήση ενός υπολογιστικού προγράμματος.

Η καμπύλη αναφοράς είναι δευτέρου βαθμού, δίνοντας μια εξίσωση της μορφής:

$$Y = a \cdot X^2 + b \cdot X + c$$

Η εξίσωση που προκύπτει από το παράδειγμα είναι:

$$Y = 11.95751 \cdot X^2 + 164.0157 \cdot X + 368.6084$$

Χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές για κάθε δείγμα, λύνεται ως προς το X την εξίσωση με τη χρήση της διακρίνουσας, λόγω ότι είναι δευτέρου βαθμού. Θα βρείτε δύο λύσεις, θα κρατήσετε τη τιμή που είναι μέσα στο εύρος της καμπύλης, δηλ. από -6 έως -4. η άλλη τιμή απορρίπτεται.

Με το τρόπο αυτό υπολογίζεται ο λογάριθμος τη συγκέντρωση για κάθε άγνωστο δείγμα, συνέχεια μετατρέπεται τη συγκέντρωση σε (M) και τέλος υπολογίζεται τη συγκέντρωση των ιόντων K σε **ppm** με τη χρήση του ατομική μάζας του K.

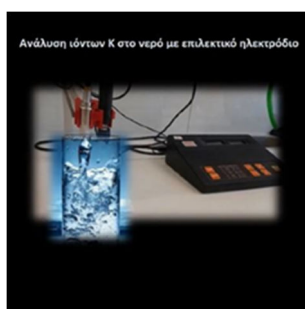
Ανεξάρτητα με κανόνες το αποτέλεσμα να δοθεί με 3 δεκαδικά

Δείγμα νερού	Δυναμικό (mV)	Log (C)	Συγκέντρωση (M)	Συγκέντρωση (ppm)
Εμφιαλωμένο 1	-158.7	-5.144	7.171×10^{-6}	0.280
Εμφιαλωμένο 2	-153.5	-5.022	9.508×10^{-6}	0.372
Νερό δικτύου 1	-125.6	-4.470	3.391×10^{-5}	1.326
Νερό δικτύου 2	-148.2	-4.905	1.650×10^{-5}	0.487
Δίκτυο Πανεπιστημίου	-155.3	-5.063	8.643×10^{-6}	0.338
Άγνωστο	-171.7	-5.499	3.176×10^{-6}	0.124

Οι τιμές των ιόντων K που προκύπτουν για τα εμφιαλωμένα νερά ετικέτας καθώς και για τα νερά δικτύου ή πηγών να συγκριθούν με τιμές από την βιβλιογραφίας με αντίστοιχα νερά.

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA14ORlew>

Άσκηση – Πολαρογραφικός προσδιορισμός ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+}

Σκοπός της άσκησης είναι:

Η εξοικείωση των φοιτητών με πολαρογραφικές τεχνικές και ο προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε άγνωστο δείγμα με:

- α) τη χρήση καμπυλών αναφοράς και
- β) τη μέθοδο προσθήκης γνωστής ποσότητας.



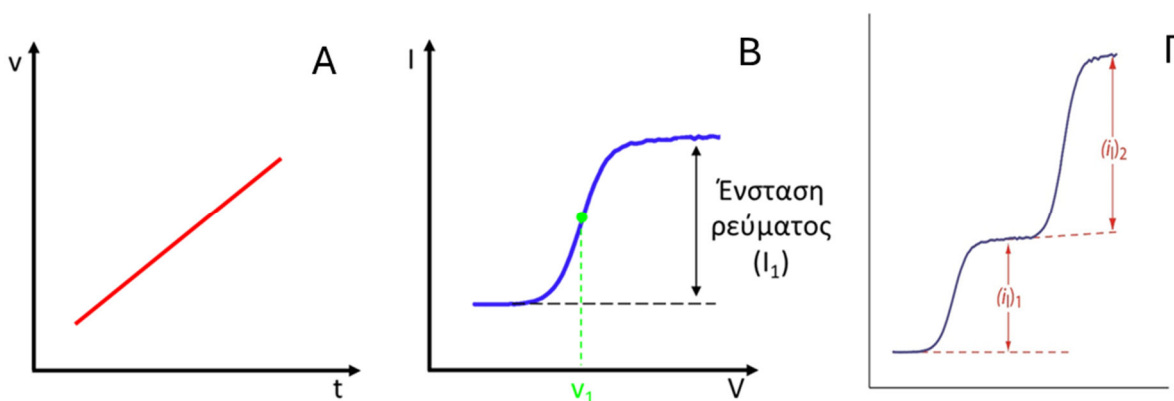
Ως βολταμετρία αναφέρεται το σύνολο των αναλυτικών τεχνικών που έχουν κύριο σκοπό τη μέτρηση του δυναμικού ως προς το παραγόμενο ρεύμα κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικών διεργασιών. Καταγράφεται η ένταση του ρεύματος, που δημιουργείται κατά τη πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (φαρανταϊκό ρεύμα) συναρτήσει του δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς.

Πολαρογραφία είναι η κατηγορία της βολταμετρίας, όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι υδραργύρου.

Οι κυριότεροι τύποι βολταμετρίας είναι:

A. Κλασική:

Στη κλασική βολταμετρία χρησιμοποιείται ένα σταθερά αυξανόμενο δυναμικό συναρτήσει του χρόνου και καταγράφεται η ένταση του ρεύματος που δημιουργείται από τις ηλεκτροχημικές διεργασίες ως προς το δυναμικό που εφαρμόζεται.

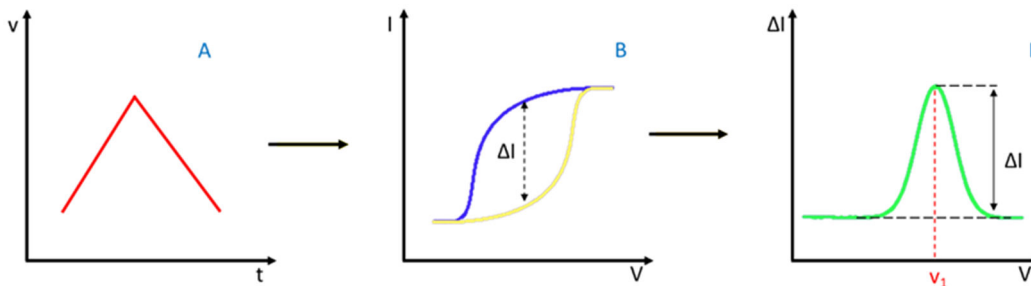


α) εκφραζόμενο δυναμικό ως προς τον χρόνο, β) παραγόμενο ρεύμα ως προς το δυναμικό για ένα ιόν και γ) παραγόμενο ρεύμα ως προς το δυναμικό για δύο ιόντα

Το γράφημα που προκύπτει έχει τη μορφή S από το οποίο μπορεί να εξαχθεί ποιοτική και ποσοτική πληροφορία. Το δυναμικό που αντιστοιχεί στο μισό της έντασης του ρεύματος, είναι χαρακτηριστικό για το είδος του ιόντος (πχ Cd , Pb κτλ.), ενώ η ένταση του παραγόμενου ρεύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ιόντος. Όταν αναλύονται δύο ιόντα στο γράφημα θα εμφανίζονται δύο σήματα, ένα για κάθε ιόν ξεχωριστά στο χαρακτηριστικό δυναμικό του καθενός με ένταση ανάλογη της ποσότητας του.

Β. Κυκλική:

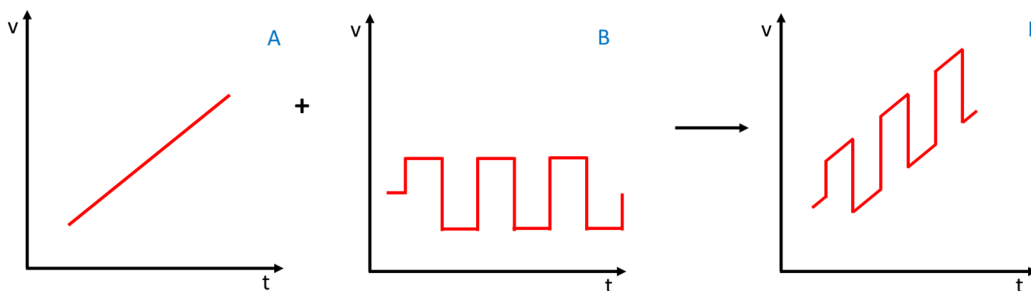
Στην κυκλική βολταμετρία, όπως και στη κλασσική εφαρμόζεται ένα σταθερά αυξανόμενο δυναμικό ως προς το χρόνο, στο τέλος όμως το δυναμικό αλλάζει πολικότητα και ελαττώνεται μέχρι την αρχική του τιμή. Αρχικά εφαρμόζεται δυναμικό αναγωγής και στη συνέχεια δυναμικό οξειδωσης. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη ενός πολυπλοκότερου γραφήματος, που αρχικά καταγράφεται το παραγόμενο ρεύμα κατά τη διαδικασία της αναγωγής ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό το οποίο μοιάζει με αυτό της κλασσικής βολταμετρίας και πάνω σε αυτό καταγράφεται το ρεύμα που παράγεται κατά το δεύτερο μέρος, δηλαδή κατά την οξειδωση. Η διαφορά των δύο ρευμάτων απεικονίζεται συναρτήσει του εφαρμοσμένου δυναμικού και έτσι προκύπτει ένα νέο γράφημα με την μορφή κορυφής, όπου το μέγιστο της είναι στο χαρακτηριστικό δυναμικό του ιόντος και η επιφάνεια της είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του ιόντος στο δείγμα.



α) εκφραζόμενο δυναμικό ως προς τον χρόνο, β) παραγόμενο ρεύμα ως προς το δυναμικό για ένα ιόν γ) μεταβολή του παραγόμενου ρεύματος ως προς το δυναμικό

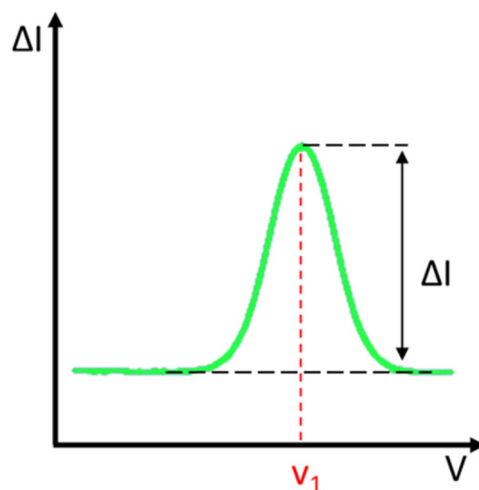
Γ. Τετραγωνικού κύματος:

Στη τεχνική αυτή πάνω σε σταθερά αυξανόμενο δυναμικό εφαρμόζεται διπλός παλμός, με έναν παλμό που έχει δυναμικό αναγωγής και το ιόν ανάγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και αμέσως μετά με ένα παλμό με δυναμικό οξειδωσης και το ιόν που μόλις είχε αναχθεί, πλέον οξειδώνεται. Αυτό δίνει μια μεταβλητότητα του εφαρμοσμένου δυναμικού.



α) εκφραζόμενο δυναμικό ως προς τον χρόνο, β) εκφραζόμενος παλμός δυναμικού ως προς τον χρόνο γ) τελική έκφραση του δυναμικού ως προς τον χρόνο

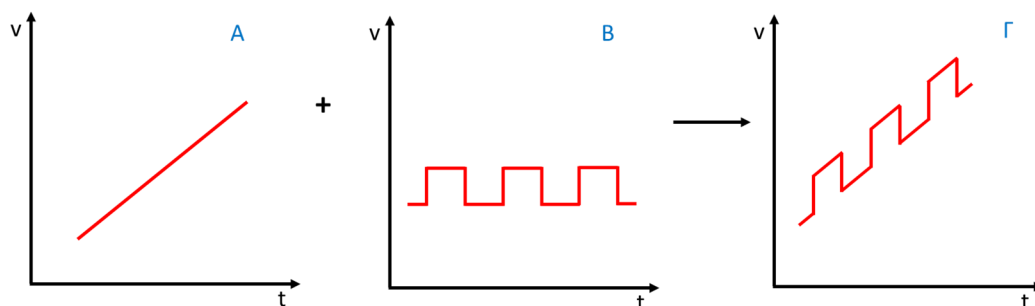
Το ρεύμα καταγράφεται λίγο πριν τελειώσει ο καθοδικός παλμός και λίγο πριν τελειώσει ο ανοδικός παλμός και λαμβάνεται η διαφορά τους, η οποία απεικονίζεται ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό δίνοντας μια κορυφή. Με τη τεχνική αυτή το μετρούμενο σήμα αυξάνεται επειδή τα ανηγμένα προϊόντα από κάθε καθοδικό παλμό βρίσκονται ακριβώς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, περιμένοντας να οξειδωθούν από τον επόμενο ανοδικό παλμό. Το όριο ανίχνευσης είναι μικρότερο από τις κλασσικές τεχνικές και μπορεί να διαχωρίσει ουσίες των οποίων τα δυναμικά μισού κύματος διαφέρουν κατά περίπου 0.05 V, επειδή είναι ευκολότερο να αναλυθούν γειτονικές κορυφές από ότι γειτονικά κύματα.



Μεταβολή του παραγόμενου ρεύματος ως προς το δυναμικό

Δ. Διαφορική παλμική:

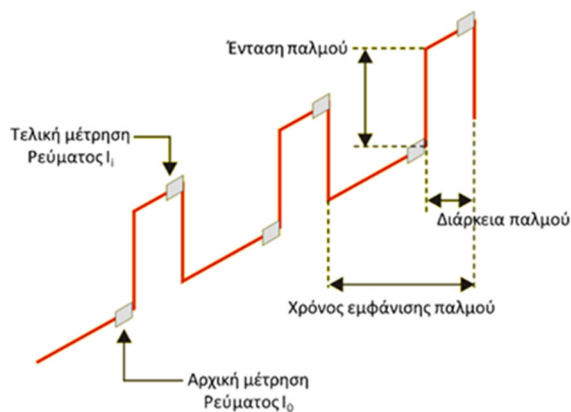
Στη διαφορική παλμική βολταμετρία πάνω σε σταθερά αυξανόμενο δυναμικό εφαρμόζεται σταθερός ανοδικός παλμός δίνοντας μια μεταβλητότητα στο εφαρμοζόμενο δυναμικό.



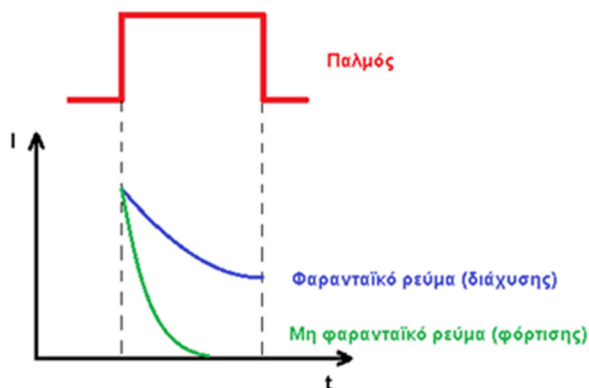
α) εκφραζόμενο δυναμικό ως προς τον χρόνο β) εκφραζόμενος παλμός δυναμικού ως προς τον χρόνο γ) τελική έκφραση του δυναμικού ως προς τον χρόνο

Το ρεύμα καταγράφεται λίγο πριν ξεκινήσει ο παλμός και λίγο πριν τελειώσει και παίρνετε η λαμβάνεται διαφορά του ρεύματος η οποία απεικονίζεται ως προς το δυναμικό δίνοντας μια κορυφής όπως και στη τεχνική του τετραγωνικού κύματος.

Το ρεύμα μετράται λίγο πριν τελειώσει ο παλμός και όχι κατά τη διάρκεια του, αυτό γίνεται επειδή στο διάλυμα εκτός από τα ιόντα που είναι για ανάλυση υπάρχουν και διαφορετικά ιόντα, όπως τα ιόντα του ηλεκτρολύτη που έχει προστεθεί για τη σταθεροποίηση του σήματος. Αρχικά με βάση το δυναμικό των ηλεκτροδίων τα ιόντα αυτά βρίσκονται σε μια ισορροπία, όταν εφαρμόζεται ο παλμός στιγμιαία αλλάζει το δυναμικό αυτό και έχει ως αποτέλεσμα τα ιόντα να θέλουν να μεταφερθούν σε μια νέα ισορροπία. Αυτή η κίνηση δίνει ένα ρεύμα (ρεύμα φόρτισης) το οποίο θα καταγραφεί μαζί με το επιθυμητό ρεύμα, που παράγεται από την οξείδωση του αναλυτή (φαρμανταϊκό ρεύμα). Όμως καθώς το ρεύμα φόρτισης φθίνει πιο γρήγορα σε σχέση με το φαρμανταϊκό, η μέτρηση στο τέλος του παλμού θα παρέχει στο σύστημα το χρόνο που απαιτείται προκειμένου να επέλθει ισορροπία των ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα με αποτέλεσμα το μετρούμενο ρεύμα θα είναι μόνο το φαρμανταϊκό ρεύμα.



Σημεία μέτρησης που παραγόμενου ρεύματος 1^ο πριν ξεκινήσει ο παλμός και 2^ο πριν τελειώσει ο παλμός



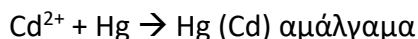
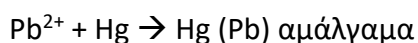
Χρονική εξέλιξη του φαρανταϊκού ρεύματος και τους ρεύματος φόρτισης στην διάρκεια του παλμού

Αναδιαλυτική τεχνική

Η Αναδιαλυτική τεχνική έχει το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης και πραγματοποιείται σε δύο στάδια, στο πρώτο στάδιο το δείγμα “προ συγκεντρώνεται” πάνω στη σταγόνα μέσω αναγωγής των ιόντων και στο δεύτερο στάδιο επαναδιαλύεται μέσω οξείδωσης τους

Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται εναπόθεση των επιθυμητών στοιχείων (πχ καδμίου και μολύβδου) πάνω στη σταγόνα του υδραργύρου μέσω αναγωγής των στοιχείων αυτών στην βασική τους μορφή δημιουργώντας αμαλγάματα.

Στάδιο 1 (αναγωγή), εναπόθεση “προ συγκέντρωση” πάνω στη σταγόνα του Hg:



Κατά το δεύτερο στάδιο της τεχνικής γίνεται επαναδιάλυση των στοιχείων στο διάλυμα μέσω της οξείδωσης τους.

Στάδιο 2 (οξείδωση αμαλγαμάτων), επαναδιάλυση των στοιχείων στο διάλυμα:



Στην αναδιαλυτική τεχνική είναι δυνατό να καταγραφούν τα πολαρογραφικά κύματα τόσο στο στάδιο της αναγωγής (εναπόθεση πάνω στη σταγόνα) όσο και στο στάδιο της οξείδωσης (επαναδιάλυση των στοιχείων). Όμως κατά το στάδιο της αναγωγής, πολύ μικρή ποσότητα μεταφέρεται μέσω της εναπόθεσης δίνοντας ένα πολύ ασθενές ρεύμα, σχεδόν μη ανιχνεύσιμο. Ενώ το ρεύμα που καταγράφεται κατά το δεύτερο στάδιο (της οξείδωσης) είναι αρκετά μεγάλο, που οφείλεται στο ότι κατά το στάδιο της

επαναδιάλυσης όλη η ποσότητα των στοιχείων που είχε εναποτεθεί, επαναδιαλύεται ταυτόχρονα, δίνοντας ένα ισχυρό σήμα. Για το λόγο αυτό καταγράφεται το σήμα μόνο κατά το δεύτερο στάδιο όπου είναι και ανιχνεύσιμο.

Με την αναδιαλυτική τεχνική στη πραγματικότητα πραγματοποιείται μια “προ συγκέντρωση” του δείγματος πάνω στη σταγόνα του Hg, έτσι είναι δυνατή η ανάλυση πολύ αραιών δειγμάτων της τάξης των ppb ακόμα και ppt, είναι η τεχνική με το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης.

* Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, οξειδώνεται και ο υδράργυρος και για το λόγο αυτό στο τέλος της μέτρησης απορρίπτεται η σταγόνα οπότε στην επόμενη μέτρηση δημιουργείται νέα καθαρή σταγόνα υδραργύρου.

* Η σταγόνα δεν πρέπει να απορρίπτεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της αναδιαλυτικής τεχνικής γιατί στη περίπτωση αυτή μαζί με τη σταγόνα θα χαθεί και το δείγμα που έχει γίνει “προ συγκέντρωση”.

Κατά το στάδιο της αναγωγής το δυναμικό που εφαρμόζεται είναι μεγαλύτερο από τα απαιτούμενα δυναμικά των στοιχείων που αναλύονται με αποτέλεσμα όλα τα στοιχεία να εναποτίθενται ταυτόχρονα στην σταγόνα του Hg.

Κατά το στάδιο της οξείδωσης που γίνεται η επαναδιάλυση των στοιχείων, το δυναμικό εφαρμόζεται σταδιακά και ανάλογα με την επιθυμητή τεχνική που πραγματοποιείται, ώστε να είναι δυνατό ο διαχωρισμός και η καταγραφή των στοιχείων καθώς επαναδιαλύονται σε διαφορετικό δυναμικό.

Στο στάδιο της επαναδιάλυσης, μπορούν να εφαρμοστούν και τα 4 είδη της βολταμετρίας που αναφέρθηκαν (κλασική, κυκλική, τετραγωνικό κύμα και διαφορική παλμική) με τις δύο τελευταίες (τετραγωνικό κύμα και διαφορική παλμική) να είναι οι πιο επιθυμητές καθώς η χρήση του παλμού έχει ως αποτέλεσμα το σήμα που καταγράφεται να είναι πιο μεγάλο και έτσι τα όρια ανίχνευσης να είναι ακόμα πιο χαμηλά.

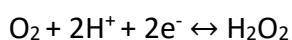
Στην άσκηση θα πραγματοποιηθεί η μέθοδος της Διαφορικής παλμικής Πολαρογραφίας με Αναδιαλυτική τεχνική.

Καθώς είναι πολαρογραφία, το ηλεκτρόδιο εργασίας θα είναι υδραργύρου, θα γίνει με την αναδιαλυτική τεχνική, οπότε αρχικά θα γίνει εναπόθεση των στοιχείων πάνω στην σταγόνα του Hg με δυναμικό αναγωγής και στην συνέχεια επαναδιάλυση τους με δυναμικό οξείδωσης και κατά την επαναδιάλυση θα εφαρμοστεί η μέθοδος της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας.

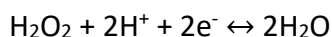
Απαέρωση

Πριν από κάθε πολαρογραφική ανάλυση πρέπει να γίνει απαέρωση του διαλύματος για να απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη γιατί το οξυγόνο μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα τα οποία οφείλονται στην βολταμετρική του συμπεριφορά καθώς και στις χημικές αντιδράσεις που σχετίζονται με αυτή.

Το οξυγόνο ανάγεται στη σταγόνα Hg σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο ανάγεται σε υπεροξείδιο του υδρογόνου:

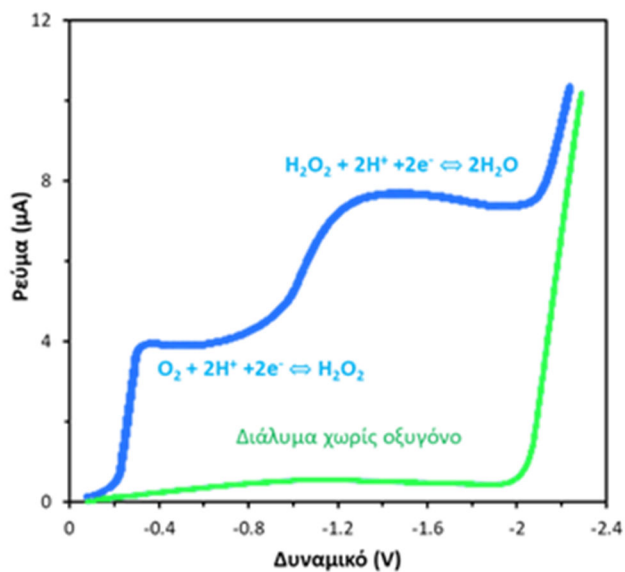


και κατά το δεύτερο στάδιο το υπεροξείδιο του υδρογόνου ανάγεται σε νερό:



Αν δεν απομακρυνθεί το οξυγόνο από το διάλυμα θα υπάρξουν διάφορα προβλήματα:

- θα καταγραφούν αναγωγικά σήματα τα οποία θα παρεμποδίσουν το κύριο σήμα.
- το υπεροξείδιο που παράγεται κατά το πρώτο στάδιο δρα ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο με αποτέλεσμα να επηρεάζει τις άλλες ηλεκτρενεργές ουσίες που βρίσκονται στο διάλυμα
- μπορεί να υπάρξουν αλλαγές του pH γύρω από τη σταγόνα του Hg λόγω της αναγωγής του οξυγόνου και να δημιουργηθούν ιζήματα βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να μικραίνει το ρεύμα διάχυσης αυτών.
- Επίσης λόγω αύξησης του pH γύρω από τη σταγόνα του Hg θα επηρεαστούν και οι ουσίες που για να αναχθούν χρειάζονται ιόντα υδρογόνου (πχ οργανικές).



Παραγόμενα σήματα λόγω της παρουσίας οξυγόνου στο διάλυμα

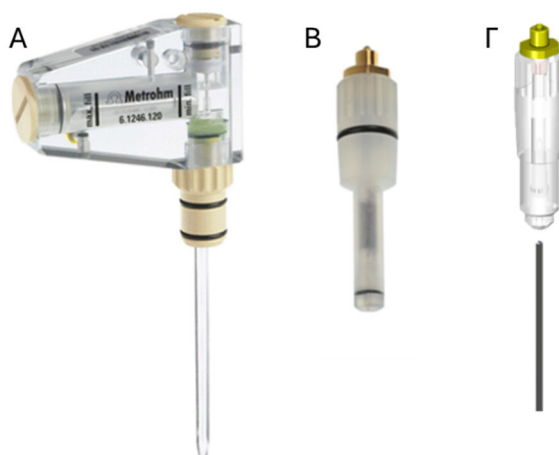


Πολαρογράφος:

Αποτελείται από ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων:

- ένα **ηλεκτρόδιο εργασίας**, στο οποίο πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ως ηλεκτρόδιο εργασίας είναι Σταγονικό Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου (Σ.Η.Υ.)
- ένα **ηλεκτρόδιο αναφοράς**, ώστε να είναι δυνατή η ρύθμιση του δυναμικού, είναι ένα ηλεκτρόδιο που το δυναμικό του παραμένει σταθερό. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι μη πολώσιμα, ηλεκτρόδια στα οποία τα δυναμικά τους παραμένουν σταθερά, δεν μεταβάλλονται εύκολα, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl σε διάλυμα KCl.
- ένα **βοηθητικό ηλεκτρόδιο** που η παρουσία του είναι απαραίτητη επειδή η διέλευση του ρεύματος από το αναφορικό ηλεκτρόδιο θα είχε ως αποτέλεσμα τη διαταραχή του δυναμικού του, χρησιμοποιώντας όμως ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο που είναι περισσότερο πολώσιμο από το αναφορικό, τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θα κινούνται προς αυτό και όχι προς το αναφορικό και έτσι το δυναμικό του αναφορικού θα παραμείνει σταθερό. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόδιο από glassy Carbon rod

Το δυναμικό εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς, ενώ το ρεύμα καταγράφεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού.



α) ηλεκτρόδιο εργασίας (Σταγονικό Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου), β) ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl), γ) βοηθητικό ηλεκτρόδιο (glassy carbon rod)

Τα πλεονεκτήματα του ηλεκτροδίου Hg είναι:

- Η πλειοψηφία των αντιδράσεων που μελετώνται είναι αναγωγικές και το κατιόν που ανάγεται ευκολότερα είναι το μικρότερο δηλαδή το H^+ . Επειδή τα διαλύματα συνήθως είναι υδατικά η ποσότητα των ιόντων H^+ είναι μεγάλη, λόγω της διάστασης του νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά την αναγωγή του H^+ να δημιουργείται ένα μεγάλο αναγωγικό σήμα, το οποίο καλύπτει το σήμα αναγωγής των υπόλοιπων κατιόντων κάνοντας αδύνατη την ανίχνευση τους. Όμως στο ηλεκτρόδιο υδραργύρου αναπτύσσεται ένα μεγάλο υπερδυναμικό για την αναγωγή του ιόντος H^+ , δηλαδή χρειάζεται μεγαλύτερο δυναμικό για να γίνει η αναγωγή του H^+ πάνω στον Hg, με αποτέλεσμα μέχρι να φτάσει στη τιμή αυτή να μπορούν να γίνουν οι αναγωγές των υπολοίπων κατιόντων. Αυτό δεν είναι δυνατό να συμβεί σε άλλα ηλεκτρόδια εργασίας, λόγω της απουσίας υπερδυναμικού αναγωγής του H^+ σε αυτά, έτσι η χρήση του Hg ως ηλεκτρόδιο εργασίας είναι μονόδρομος.

- Ο υδράργυρος σχηματίζει αμαλγάματα με πολλά μέταλλα και καθώς το δυναμικό αναγωγής του μετάλλου σε αμάλγαμα είναι θετικότερο, θα ανάγονται ευκολότερα.

- Επίσης το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου παράγει επαναλήψιμα αποτελέσματα, καθώς κάθε μέτρηση πραγματοποιείται σε καινούργια σταγόνα υδραργύρου. Σε οποιοδήποτε άλλο ηλεκτρόδιο (όπως

πχ της Pt) το δυναμικό εξαρτάται από τη κατάσταση της ενεργούς επιφάνειας, και επομένως από τη χρήση αυτού.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα του ηλεκτροδίου Hg είναι:

- Ο Hg είναι τοξικός.
- Το ΣΗΥ κατά το στάδιο της οξείδωσης, πραγματοποιείται οξείδωση και του Hg, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την απόρριψη του μετά το πέρας της μέτρησης.
- Στο ΣΗΥ ο τριχοειδής σωλήνας με τη παροχή του υδραργύρου στον οποίο σχηματίζεται η σταγόνα, έχει μικρή διάμετρο με αποτέλεσμα συχνά να πρέπει να γίνεται απόφραξη του.

Οργανολογία:

A. Πολαρογράφος 663 V[®] stand :

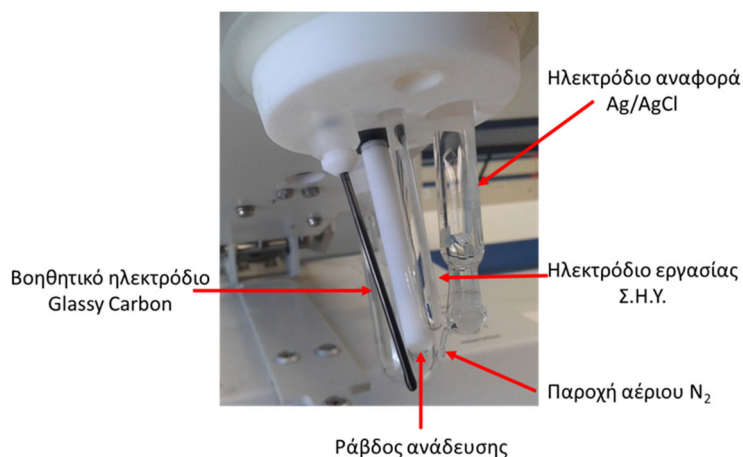
1. Ένταση στροφών ράβδου ανάδευσης
2. Επιλογή μεγέθους σταγόνας υδραργύρου (επιλογή 2)
3. Επιλογή μεθόδου, Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)
4. Διακόπτης απελευθέρωσης σταγόνας Hg
5. Διακόπτης λειτουργίας αερίου N₂ για την απαέρωση

Προσοχή: Η ρύθμιση του εξωτερικού μανόμετρου του μειωτήρα του αερίου N₂ να είναι στο 1 ± 0.2 bar.

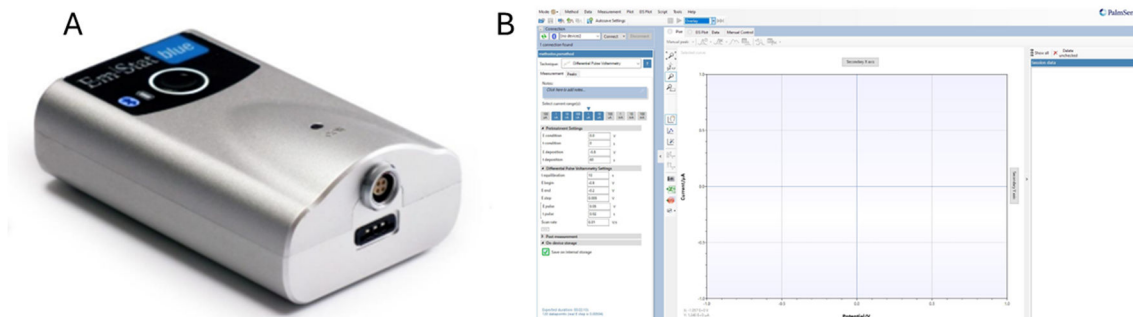


α) πολαρογράφος, μοντέλο 663 V[®] stand, β) χειριστήριο πολαρογράφου

Ο πολαρογράφος είναι το μοντέλο 663 VA stand της εταιρείας Metrohm, όπου περιλαμβάνει τα τρία ηλεκτρόδια: το εργασίας (Σταγονικό Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου), το αναφορικό (Ag/AgCl) και το βοηθητικό (glassy carbon). Επίσης περιλαμβάνει την ράβδο ανάδευσης και το σωληνάκι παροχής N₂ για την πραγματοποίηση της απαέρωσης του διαλύματος.



Η εφαρμογή του δυναμικού και η μέτρηση του παραγόμενου ρεύματος γίνεται με την συσκευή EMStat3 Blue της εταιρείας PalmSens η οποία ρυθμίζεται μέσω του λογισμικού PSTrace από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από το λογισμικό επιλέγεται η μέθοδος ανάλυσης (Διαφορική Παλμική Πολαρογραφία με Αναδιαλυτική τεχνική) και ρυθμίζονται όλοι οι παράμετροι σχετικά με την εφαρμογή του δυναμικού.



α) Μοντέλο EMStat3 της εταιρείας PalmSens για την επικοινωνία του πολαρογράφου, β) PSTrace το λογισμικό επικοινωνίας

Πειραματική διαδικασία

Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Διάλυμα ιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) των 20 ppm
- Διάλυμα ιόντων καδμίου (Cd^{2+}) των 20 ppm
- Sodium hydroxide (NaOH)
- Acetic acid (CH_3COOH)
- Perchloric acid ($HClO_4$)
- Ογκομετρική φιάλη των 1 lit
- Ποτήρι ζέσεως
- Σιφώνια μέτρησης
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου
- Ζυγός ακριβείας
- Πολαρογράφος

Παράμετροι:

- Μέθοδος: HDME
- Drop size: 2
- Πίεση αερίου (N_2): 1 +/- 0.2 bar
- Χρόνος προ συγκέντρωσης: 60 sec
- Δυναμικό αναγωγής: -0.8 Volt
- Χρόνος εξισορρόπησης: 10 sec
- Αρχικό δυναμικό οξείδωσης: -0.8 Volt
- Τελικό δυναμικό οξείδωσης: -0.2 Volt
- Ρυθμός μεταβολής δυναμικού οξείδωσης: 10 mV/s
- Ένταση παλμού: 50 mV
- Ρυθμός εφαρμογής παλμού: 0.02 sec

E condition	0.0	V
t condition	0	s
E deposition	-0.8	V
t deposition	60	s
▲ Differential Pulse Voltammetry Settings		
t equilibration	10	s
E begin	-0.8	V
E end	-0.2	V
E step	0.005	V
E pulse	0.05	V
t pulse	0.02	s
Scan rate	0.01	V/s

Διαδικασία:

A. Προσδιορισμός άγνωστου δείγματος με καμπύλες αναφοράς:

Αρχικά, πλένονται όλα τα γυαλικά, με σαπούνι, νερό βρύσης και τέλος με απιονισμένο νερό. Επίσης, πλένονται καλά και τα ηλεκτρόδια, μόνο με απιονισμένο νερό με την βοήθεια υδροβολέα και με ιδιαίτερη προσοχή.

Σε ειδικό δοχείο τοποθετούνται 19 ml απιονισμένου νερού με την βοήθεια του σιφωνίου και 1 ml **ηλεκτρολύτη*** με πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη δίνεται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.



*Ρυθμιστικό διάλυμα (ηλεκτρολύτη) :

Για τη παρασκευή του: 4.0 g NaOH διαλύονται σε 500 ml απιονισμένου νερού, προστίθενται 11.46 ml CH_3COOH και ρυθμίζεται το pH στο 4.64 με HClO_4 , συμπληρώνεται απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 1000 ml. Το διάλυμα αυτό σας δίνεται έτοιμο από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου.

1. Ρυθμίζεται ο πολαρογράφος στις σωστές παραμέτρους και από το λογισμικό του στον υπολογιστή επιλέγεται η μέθοδος και ρυθμίζονται οι αντίστοιχες παράμετροι.
2. Απαερώνεται το διάλυμα με αέριο άζωτο για 10 λεπτά.
3. Μετά το πέρας των 10 λεπτών, αφήνονται να πέσουν πέντε (5) σταγόνες υδραργύρου από το Σ.Η.Υ. και με το κουμπί start από το λογισμικό του οργάνου γίνεται η έναρξη της μέτρησης.

Από το λογισμικό, αρχίζει η διαδικασία της εναπόθεσης, παρέχοντας σταθερό δυναμικό αναγωγής (-0.8 Volt) μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αναφορικού, αρχίζοντας την ταυτόχρονη εναπόθεση των ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+} , η διαδικασία αυτή κρατάει 1 λεπτό. Στη συνέχεια, αλλάζει σε δυναμικό οξειδωσης με την μέθοδο της διαφορικής παλμικής, όπου το δυναμικό σαρώνεται από τα -0.8 Volt στα -0.2 Volt με ένα ρυθμό 10 mVolt/s στο οποίο εφαρμόζεται ταυτόχρονα καθοδικός παλμός έντασης 50 mVolt ανά 0.02 δευτερόλεπτα. Κατά την διαδικασία της οξειδωσης τα ιόντα που ήταν σε μορφή αμαλγάματος πάνω στη σταγόνα επαναδιαλύονται και καταγράφεται το ρεύμα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού. Δημιουργείται το διάγραμμα με το πολαρογράφημα, όπου στον άξονα των X είναι η μεταβολή του δυναμικού και στον άξονα των Y η καταγραφή του παραγόμενου ρεύματος.

Με τον τρόπο αυτό λαμβάνετε το πρώτο πολαρογράφημα που αποτελεί το τυφλό (blank)

4. Στη συνέχεια στο ίδιο διάλυμα προστίθενται η κατάλληλη ποσότητα από τα πρότυπα διαλύματα των 20 ppm των Cd^{2+} και Pb^{2+} ώστε η τελική τους συγκέντρωση να είναι η επιθυμητή.

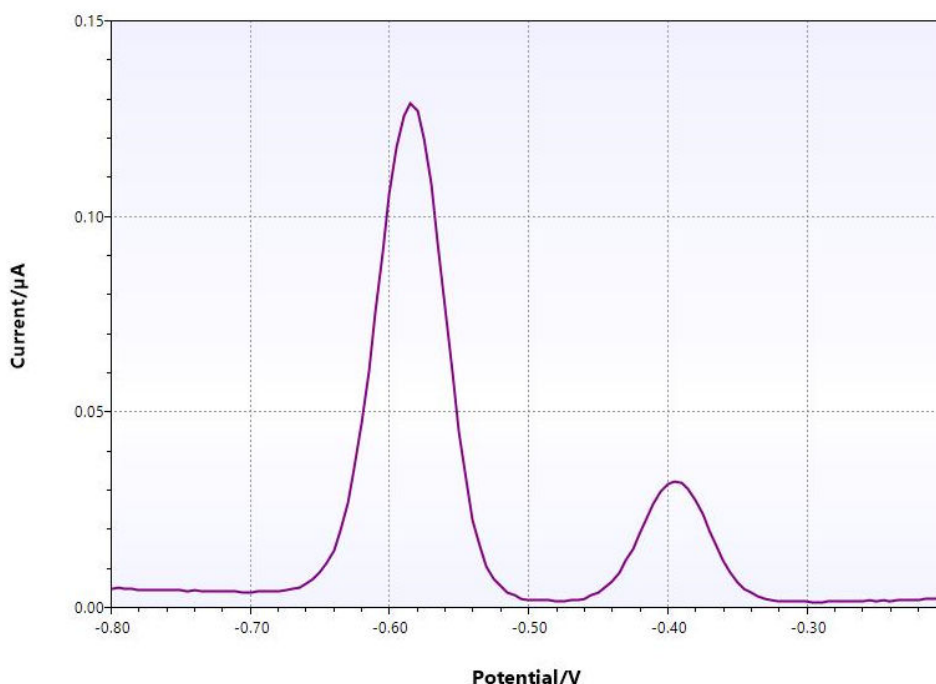
Υπολογίσετε την ποσότητα που χρειάζεται να προσθέσετε για κάθε ιόν.

Η ποσότητα αυτή προστίθεται με τη χρήση πιπέτας ακριβείας μεταβλητού όγκου από την ειδική οπή του πολαρογράφου, μέσα στο διάλυμα, με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην χτυπήσετε τα ηλεκτρόδια και ιδιαίτερα στο ηλεκτρόδιο του glassy Carbon που είναι εύθραυστο. Το ακροφύσιο της πιπέτας πρέπει να είναι μέσα στο διάλυμα και να ξεπλυθεί με αυτό, στη συνέχεια απομακρύνεται χωρίς να περιέχει καθόλου διάλυμα (πατημένη η δεύτερη σκάλα στην πιπέτα μεταβλητού όγκου) και το ρύγχος απορρίπτεται σε ειδικό δοχείο.

5. Ανοίγεται η ράβδος ανάδευσης (σε ένταση 2) καθώς και τον διακόπτη της παροχής του N_2 (με ανοιχτή την τάπα στο πολαρογράφο) για 1 λεπτό, με τον τρόπο αυτό ομογενοποιείται το διάλυμα.
6. Στη συνέχεια κλείνετε την τάπα και λαμβάνεται ένα νέο πολαρογράφημα πάνω στο προηγούμενο (τυφλό) με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως:

7. Απορρίπτονται 5 σταγόνες υδραργύρου από το Σ.Η.Υ. και με το κουμπί start από το λογισμικό του οργάνου γίνεται η έναρξη της μέτρησης.

Στο πολαρογράφημα που δημιουργείται εμφανίζονται δύο κορυφές στα -0.57 V για το Cd^{2+} και στα -0.38 V για το Pb^{2+} και αυτό αντιστοιχεί στο διάλυμα του 1^{ου} πρότυπου για το Cd^{2+} και το Pb^{2+} .



Πολαρογράφημα με τις κορυφές των ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+}

8. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία προσθέτοντας κάθε φορά τις κατάλληλες ποσότητες των ιόντων, παίρνοντας το αντίστοιχο πολαρογράφημα για όλες τις επιθυμητές συγκεντρώσεις των ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+} .

Θα πάρετε συνολικά 6 πολαρογραφήματα για τις έξι συγκεντρώσεις αναλυτών:

1. Τυφλό
2. 20 ppb Cd^{2+} + 30 ppb Pb^{2+}
3. 30 ppb Cd^{2+} + 45 ppb Pb^{2+}
4. 40 ppb Cd^{2+} + 60 ppb Pb^{2+}
5. 50 ppb Cd^{2+} + 75 ppb Pb^{2+}
6. 60 ppb Cd^{2+} + 90 ppb Pb^{2+}

9. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο Hg με τον ειδικό συλλέκτη και το διάλυμα απορρίπτεται σε ειδικό δοχείο αποβλήτων.

10. Το ειδικό γυαλίνο δοχείο πλένεται πολύ καλά και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για να ληφθεί ένα καινούργιο πολαρογράφημα για ένα νέο τυφλό (blank) διάλυμα (νέος ηλεκτρολύτης, απαέρωση, μέτρηση).

11. Αφού ληφθεί το τυφλό, από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου τοποθετούνται στο διάλυμα ποσότητες των ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+} που θα αποτελέσουν το άγνωστο.

12. Λαμβάνεται το πολαρογράφημα με τις άγνωστες ποσότητες των Cd^{2+} και Pb^{2+} .

B. Προσδιορισμός άγνωστου δείγματος με τη μέθοδο προσθήκης γνωστής ποσότητας:

Θα προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ιόντων Cd^{2+} στο άγνωστο δείγμα και με ένα δεύτερο τρόπο, με την μέθοδο της προσθήκης γνωστής ποσότητας. Στη μέθοδο αυτή αρχικά μετράται το άγνωστο δείγμα (που αποτελεί και την μήτρα) και στη συνέχεια προστίθενται γνωστές ποσότητες του επιθυμητού ιόντος και καταγράφονται τα αντίστοιχα πολαρογραφήματα.

13. Πλένεται πολύ καλά το ειδικό γυάλινο δοχείο και γίνεται η ίδια διαδικασία για να πάρετε ένα καινούργιο τυφλό (**αυτό έχει γίνει από το προηγούμενο στάδιο της άσκησης**).

14. Από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου τοποθετούνται στο διάλυμα ποσότητες των ιόντων Cd^{2+} που θα αποτελέσουν το άγνωστο (**αυτό έχει γίνει από το προηγούμενο στάδιο της άσκησης**). Στο συγκεκριμένο πείραμα θα προσδιοριστεί με αυτή τη μέθοδο μόνο η ποσότητα του Cd^{2+} . Το δείγμα περιέχει και ποσότητα ιόντων Pb^{2+} (καθώς έχουν προστεθεί στο προηγούμενο στάδιο) αυτό όμως δεν επηρεάζει.

15. Λαμβάνεται το πολαρογράφημα με την άγνωστη ποσότητα των ιόντων Cd^{2+} .

16. Στη συνέχεια στο ίδιο διάλυμα προστίθενται η κατάλληλη ποσότητα από το πρότυπο διάλυμα των 20 ppm των ιόντων Cd^{2+} ώστε η τελική του συγκέντρωση να είναι η επιθυμητή.

Υπολογίστε τη ποσότητα που χρειάζεται να προσθέσετε.

17. Ανοίγεται η ράβδος ανάδευσης (σε ένταση 2) καθώς και το διακόπτης της παροχής του N_2 (με ανοιχτή την τάπα στο πολαρογράφο) για 1 λεπτό, με τον τρόπο αυτό ομογενοποιείται το διάλυμα.

18. Στη συνέχεια κλείνεται η τάπα και λαμβάνεται ένα νέο πολαρογράφημα πάνω στο προηγούμενο με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως:

19. Απορρίπτονται 5 σταγόνες υδραργύρου από το Σ.Η.Υ. και με το κουμπί start από το λογισμικό του οργάνου γίνεται η έναρξη της μέτρησης.

20. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία προσθέτοντας κάθε φορά την κατάλληλη ποσότητα των ιόντων Cd^{2+} και παίρνοντας το αντίστοιχο πολαρογράφημα για όλες τις επιθυμητές συγκεντρώσεις των ιόντων Cd^{2+} .

Θα πάρετε συνολικά 7 πολαρογραφήματα

1. Τυφλό (το έχετε ήδη από το προηγούμενο στάδιο)
2. Άγνωστο + 0 ppb Cd^{2+} (το έχετε ήδη από το προηγούμενο στάδιο)
3. Άγνωστο + 10 ppb Cd^{2+}
4. Άγνωστο + 20 ppb Cd^{2+}
5. Άγνωστο + 30 ppb Cd^{2+}
6. Άγνωστο + 40 ppb Cd^{2+}
7. Άγνωστο + 50 ppb Cd^{2+}

21. Στη συνέχεια απομακρύνεται τον Hg με τον ειδικό συλλέκτη και απορρίπτεται το διάλυμα σε ειδικό δοχείο αποβλήτων.

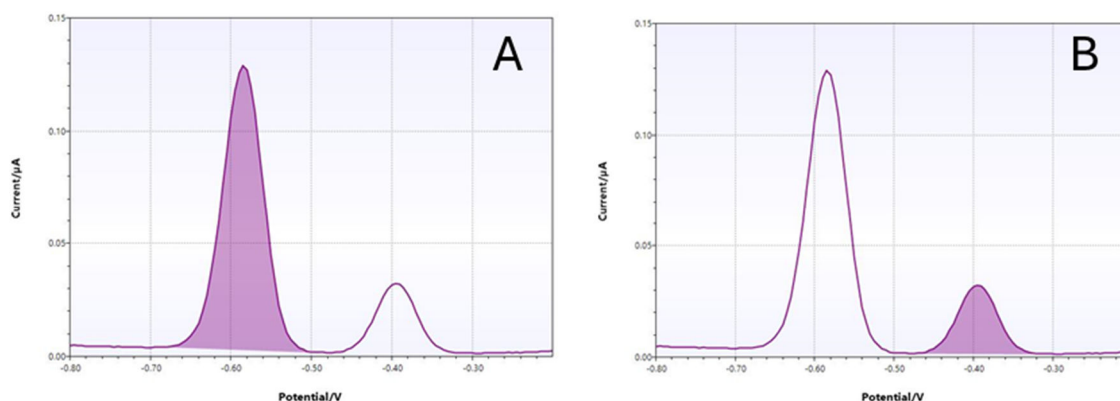
22. Πλένεται πολύ καλά το ειδικό γυάλινο δοχείο καθώς και τα ηλεκτρόδια.

23. Το ειδικό γυάλινο δοχείο τοποθετείται απιονισμένο νερό ώστε να βυθιστούν τα ηλεκτρόδια μέχρις επόμενης χρήσης

Αποτελέσματα και ανάλυση:

Στο πολαρογράφημα καθώς η σάρωση του δυναμικού γίνεται από τα -0.80 V προς τα -0.20 V αρχικά θα εμφανιστεί η κορυφή που οφείλεται στη ποσότητα των ιόντων του Cd^{2+} στο δυναμικό οξείδωσης του στα -0.57 V και στη συνέχεια η κορυφή που οφείλεται στη ποσότητα των ιόντων του Pb^{2+} στο δυναμικό οξείδωσης του στα -0.38 V . Από τη τιμή του δυναμικού όπου εμφανίζεται η κάθε κορυφή προσδιορίζεται το είδος του ιόντος, η πρώτη κορυφή είναι στα -0.57 V και αντιστοιχεί στο Cd^{2+} και η δεύτερη είναι στα -0.38 V και αντιστοιχεί στο Pb^{2+} και το εμβαδόν ή το ύψος της κορυφής είναι ανάλογο της ποσότητας του ιόντος.

Από το λογισμικό του οργάνου, ολοκληρώνεται την κάθε κορυφή καταγράφεται η επιφάνεια ολοκλήρωσης της στο κάθε ένα πολαρογράφημα .



Ολοκλήρωση της κορυφής α) των ιόντων Cd^{2+} και β) των ιόντων Pb^{2+}

Στο τυφλό δείγμα δεν αναμένονται κορυφές στα δυναμικά των ιόντων του Cd^{2+} και του Pb^{2+} . Αν όμως εμφανιστεί κορυφή σε κάποιο ιόν, τότε το τυφλό δείγμα δεν ήταν καθαρό, είχε κάποια επιμόλυνση. Η κορυφή αυτή θα πρέπει να μετρηθεί και να αφαιρεθεί από τις τιμές των κορυφών των υπόλοιπων δειγμάτων. Έχουν πραγματοποιηθεί δύο ανεξάρτητα τυφλά δείγματα, ένα που αφορά τα πρότυπα και ένα που αφορά το άγνωστο δείγμα το οποίο χρησιμοποιείται και στη μέθοδο της προσθήκης γνωστής ποσότητας.

Προσοχή: δεν χρησιμοποιείται η τιμή των τυφλών δειγμάτων στα διαγράμματα.

Παράδειγμα:

A) με την μέθοδο καμπυλών αναφοράς:

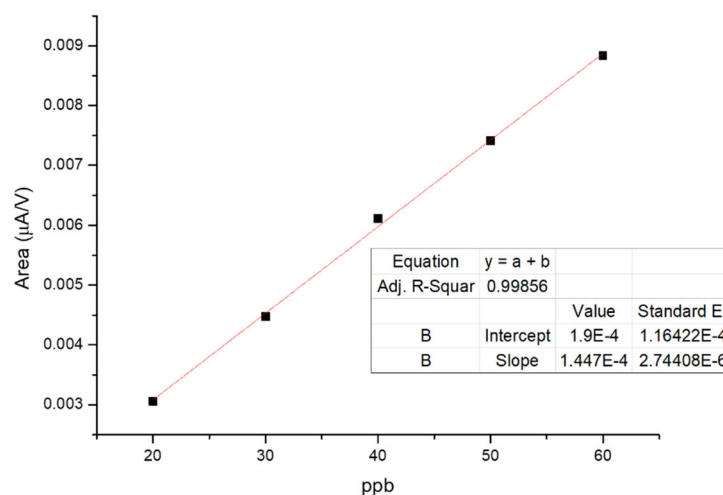
Για κάθε πρότυπο δείγμα καταγράφεται η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής για το Cd^{2+} και για τον Pb^{2+} αντίστοιχα σε $\mu\text{A} / \text{V}$.

A)	Συγκέντρωση (ppb)	Επιφάνεια ($\mu\text{A} / \text{V}$)
Cd^{2+}	20	0.00306
	30	0.00448
	40	0.00611
	50	0.00741
	60	0.00883

B)	Συγκέντρωση (ppb)	Επιφάνεια (μΑ/V)
Pb ²⁺	30	0.00068
	45	0.00099
	60	0.00135
	75	0.00164
	90	0.00197

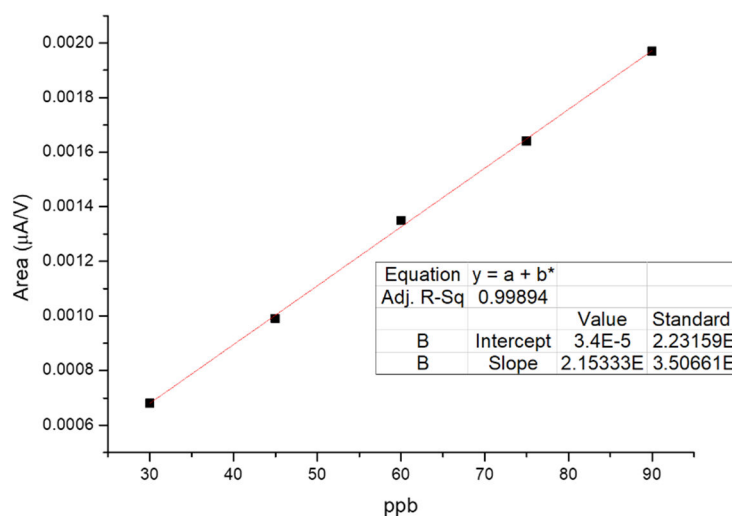
Δημιουργούνται δύο καμπύλες αναφοράς, μία για το ιόν του Cd²⁺ και μία για το ιόν του Pb²⁺. Σε κάθε μία στον άξονα των Χ τοποθετείται η συγκέντρωση των πρότυπων διαλυμάτων του ιόντος και στον άξονα των Υ την επιφάνεια ολοκλήρωσης του ιόντος σε κάθε πρότυπο. Βρίσκεται η εξίσωση βαθμονόμησης με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για κάθε καμπύλη και με την χρήση της υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων Cd²⁺ και Pb²⁺ στο άγνωστο δείγμα.

Έτσι στο παράδειγμα: για το ιόν του Cd²⁺ η καμπύλη βαθμονόμησης θα είναι:



Καμπύλη βαθμονόμησης των ιόντων Cd²⁺

Και για το ιόν του Pb²⁺ η καμπύλη βαθμονόμησης θα είναι:



Καμπύλη βαθμονόμησης των ιόντων Pb²⁺

Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης:

Για κάθε ιόν υπολογίζονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης ξεχωριστά, έτσι:

- Για το ιόν του το Cd^{2+} θα είναι:

- το όριο ανίχνευσης: $\text{LOD} = \frac{3 \cdot S}{m} = = \frac{3 \cdot 2.74408E-6}{1.447E-4} = 0.056892 \sim \mathbf{0.057 \text{ ppb}}$
- και το όριο ποσοτικοποίησης: $\text{LOQ} = \frac{10 \cdot S}{m} = = \frac{10 \cdot 2.74408E-6}{1.447E-4} = 0.189639 \sim \mathbf{0.190 \text{ ppb}}$

- Για το ιόν του το Pb^{2+} θα είναι:

- το όριο ανίχνευσης: $\text{LOD} = \frac{3 \cdot S}{m} = = \frac{3 \cdot 3.506617E-7}{2.15333E-5} = 0.048854 \sim \mathbf{0.049 \text{ ppb}}$
- και το όριο ποσοτικοποίησης: $\text{LOQ} = \frac{10 \cdot S}{m} = = \frac{10 \cdot 3.506617E-7}{2.15333E-5} = 0.162848 \sim \mathbf{0.163 \text{ ppb}}$

Στο άγνωστο δείγμα μετράται η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής του Cd^{2+} και του Pb^{2+} από τα οποία έχει αφαιρεθεί η πιθανή κορυφή που έχει εμφανιστεί στο τυφλό δείγμα, στη συνέχεια με τη χρήση των καμπυλών αναφοράς υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο άγνωστο διάλυμα.

	Επιφάνεια (μV)
Cd^{2+}	0.00535
Pb^{2+}	0.00121

Η εξίσωση βαθμονόμησης για το ιόν του Cd^{2+} είναι $y = 0.00014470x + 0.00019000$,

οπότε για $Y = 0.00535$ δίνει $X = 35.7 \text{ ppb Cd}^{2+}$,

ενώ για το ιόν του Pb είναι: $y = 0.00002153x + 0.00003400$,

οπότε για $Y = 0.00121$ δίνει $X = 54.6 \text{ ppb Pb}^{2+}$

Τα αποτελέσματα δίνονται με ένα δεκαδικό και ελέγχονται αν είναι μέσα στα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

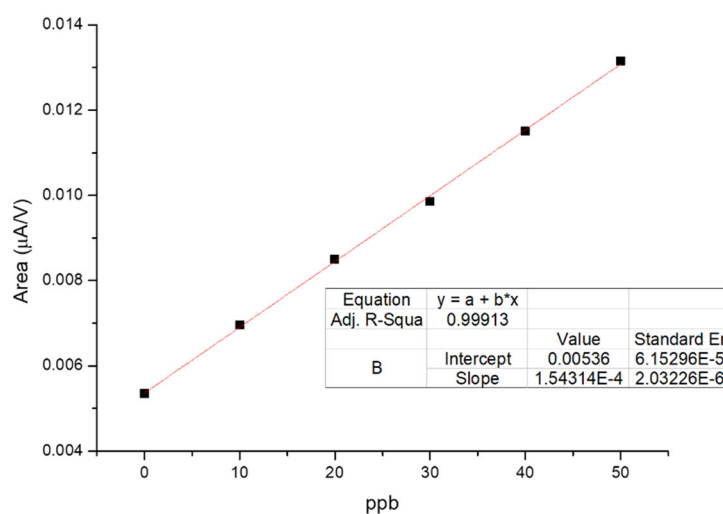
A) με την μέθοδο προσθήκη γνωστής ποσότητας:

Καταγράφεται η επιφάνεια ολοκλήρωση της κορυφής για το Cd^{2+} σε $\mu\text{A} / \text{V}$ για το άγνωστο δείγμα καθώς και για κάθε πρότυπο δείγμα. Το άγνωστο δείγμα είναι η μήτρα πάνω στην οποία προστίθενται οι γνωστές ποσότητες.

	Συγκέντρωση (ppb)	Επιφάνεια ($\mu\text{A} / \text{V}$)
Cd^{2+}	Άγνωστο (+0)	0.00535
	Άγνωστο (+10)	0.00696
	Άγνωστο (+20)	0.00850
	Άγνωστο (+30)	0.00986
	Άγνωστο (+40)	0.01151
	Άγνωστο (+50)	0.01315

Δημιουργείται μια καμπύλη για το ιόν του Cd^{2+} που στον άξονα των X τοποθετείται η συγκέντρωση του ιόντος που έχει προστεθεί και στον άξονα των Y η επιφάνεια ολοκλήρωσης του ιόντος για κάθε βήμα.

Έτσι στο παράδειγμα:



Διάγραμμα με την μέθοδο της προσθήκης γνωστής ποσότητας για το ιόν του Cd^{2+}

Η συγκέντρωση του ιόντος Cd^{2+} στο άγνωστο δείγμα είναι το σημείο τομής της προέκτασης της ευθείας στον άξονα των X, τότε το $Y = 0$, για μια εξίσωση της μορφής $Y = aX + b$ θα είναι $X = |-b/a|$. Οπότε για στην εξίσωση του παραδείγματος, η συγκέντρωση του άγνωστου δείγματος θα είναι 34.8 ppb ιόντων Cd^{2+} .

Βίντεο:

Αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο βίντεο της άσκησης στη ιστοσελίδα του μαθήματος στο e-class καθώς και στο κανάλι του εργαστηρίου στο youtube:



Εργ. Αναλυτικής Ι:



<https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/?course=CHEM-UNDER114>

Youtube:



<https://www.youtube.com/channel/UCrrDdUXUiTxyhezA140Rlew>

Ερωτήσεις

- 1) Περιγράψετε τη τεχνική της διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας με αναδιαλυτική τεχνική.
- 2) Για ποιο λόγο η μέτρηση του ρεύματος γίνεται λίγο πριν το τέλος του κάθε παλμού και όχι κατά τη διάρκεια του?
- 3) Για ποιο λόγο γίνεται απαέρωση του δείγματος αρχικά και πως ακριβώς γίνεται αυτή?
- 4) Ποια στοιχεία αναλύονται και σε ποια δυναμικά εμφανίζονται?
- 5) Ποιο είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό? Ποιος ο λόγος ύπαρξης του κάθε ενός από αυτά?
- 6) Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του ηλεκτροδίου εργασίας.
- 7) Η μέτρηση της έντασης του ρεύματος πραγματοποιείται κατά το στάδιο της αναγωγής ή της οξειδωσης και γιατί;
- 8) Γιατί πρέπει να διατηρείται σταθερός ο χρόνος που πραγματοποιείται η αναγωγή (πρώτο στάδιο της αναδιαλυτικής τεχνικής);
- 9) Αν το μέγεθος της σταγόνας από 2 που χρησιμοποιείται γίνει 3, θα αλλάξει το μέγεθος της κορυφής; και αν ναι θα είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη;

Βιβλιογραφία

- Daniel C. Harris «Ποσοτική χημική ανάλυση».
- Daniel C. Harris & Charles A. Lucy «Αναλυτική Χημεία»
- Skoog Holler Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης».