



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Υδρογεωχημεία - Αναλυτική Γεωχημεία

Ενότητα 3: Προετοιμασία διαλυμάτων για χημική
ανάλυση

Αριάδνη Αργυράκη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή στις φασματομετρικές τεχνικές ανάλυσης
2. Προετοιμασία δειγμάτων
3. Διαλυτοποίηση δειγμάτων



ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

- Ατομική Φασματοσκοπία (AS)
- Φασματοσκοπία Μάζας (MS)
- Ηλεκτροχημικές τεχνικές (ET)



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (1/2)

- Αναλυτικές τεχνικές: Φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές ή κλασσικές, υγρές χημικές.
- Οι φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το γεωχημικό δείγμα για την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ (2/2)

- Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία: ρεύμα φωτονίων κινούμενο κυματοειδώς με ταχύτητα ίση με αυτή του φωτός. Τα φωτόνια μπορεί να εκφραστούν ως ενέργεια (E), μήκος κύματος (λ) ή συχνότητα (ν).

- Εξίσωση του Max Planck:

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

όπου, (h) η σταθερά του Planck ($4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{sec}$) και (c) η ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8 \text{ m /sec}$).



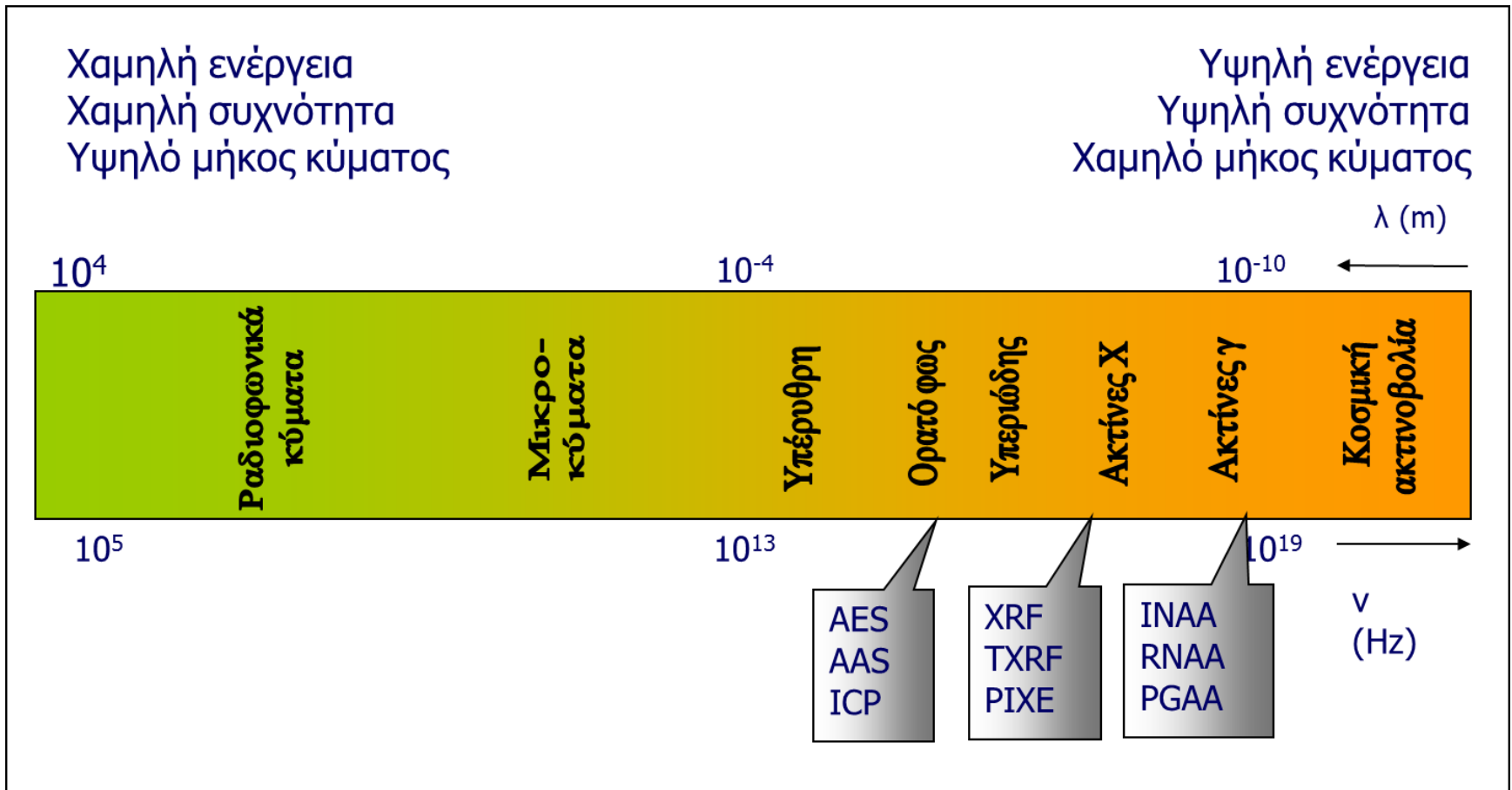
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Συγκέντρωση	Χημικό Στοιχείο	Αναλυτική Τεχνική
Κύρια στοιχεία	O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti	XRF, INAA
Ολιγοστοιχεία	P, Mn, Sr, Ba, V, Cr, Ni, Zr, Zn, Cu, Ce, Rb, Sc, Co, Y, Ga, La, Nd, Li, Nb, B, Pb, Pr, Dy, S, Th, Gd, Hf, Sn, Er, Yb, Ge, Be, Eu	INAA, XRF, TXRF, AAS, ICP-AES
Ιχνοστοιχεία	As, Mo, Pd, Cs, Ta, W, U, Ho, T, Tl, Tm, Lu, Sb, Cd, Ag, Bi, Se, In, Au, Re, Ir, Os	INAA, RNAA, ICP-MS, TXRF

Πίνακας 1

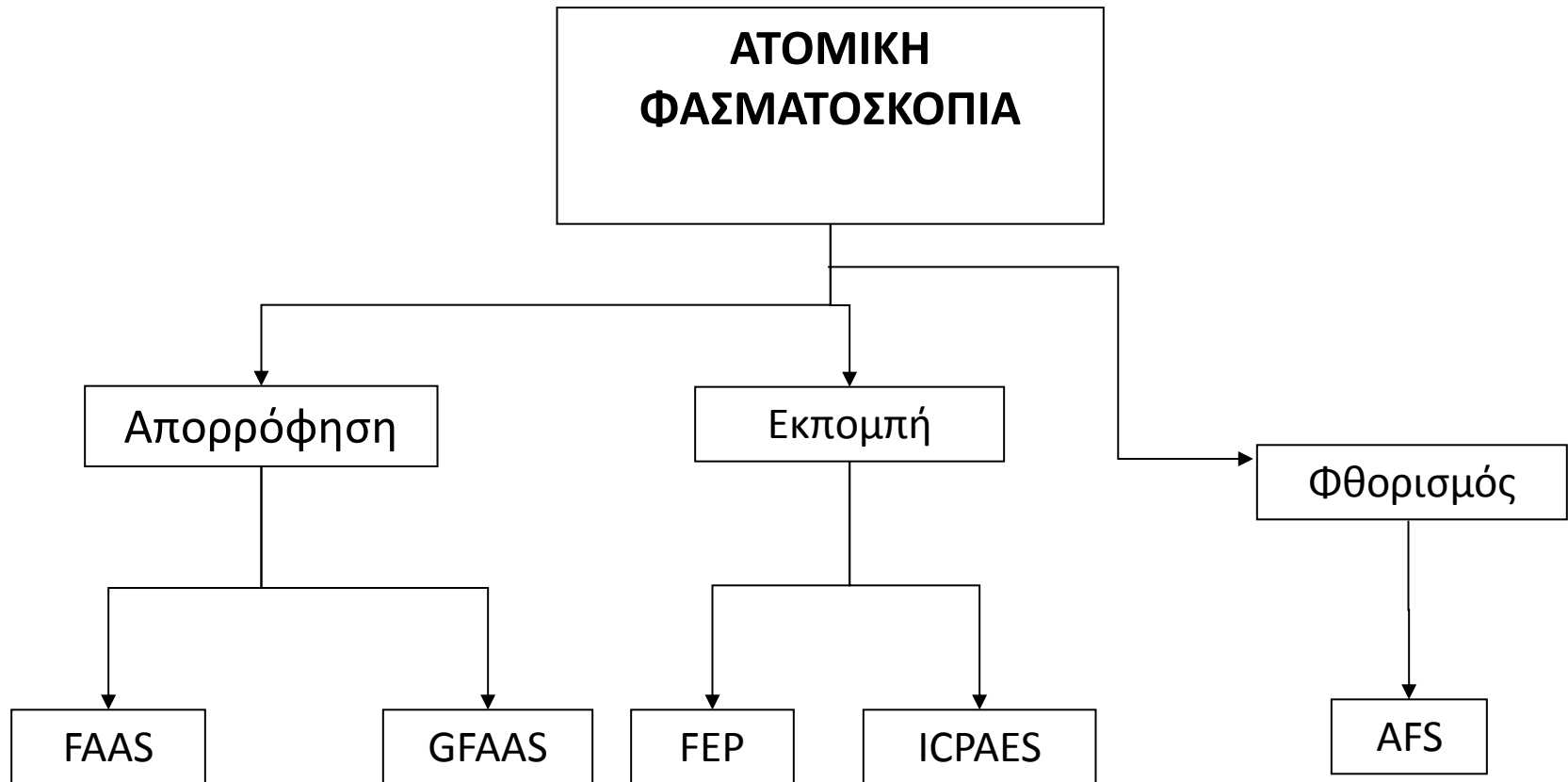


ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ



Εικόνα 1

Τεχνικές Ατομικής Φασματοσκοπίας



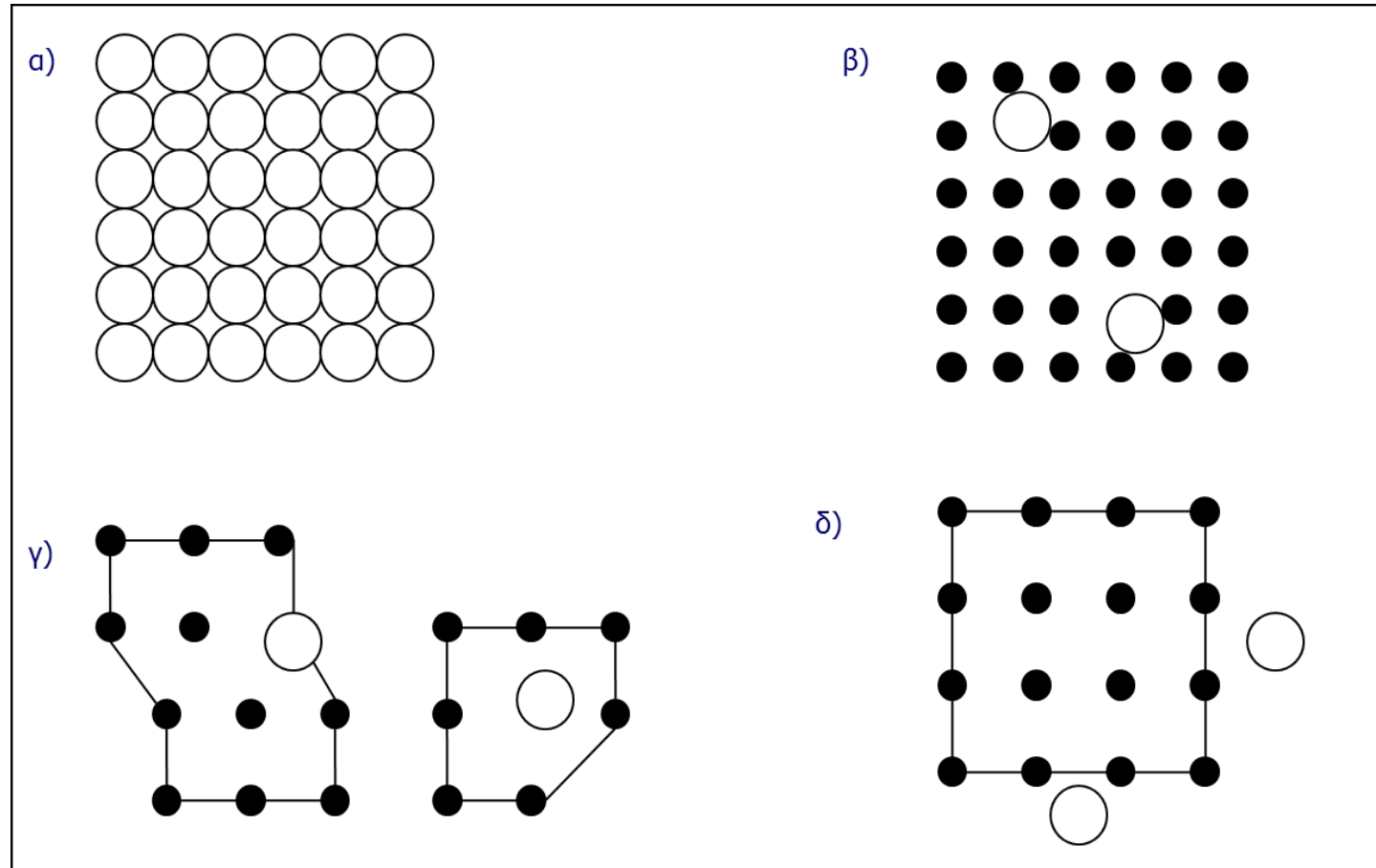
Εικόνα 2

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

- Ξήρανση → Απομάκρυνση νερού σε φούρνο
 $T < 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Κονιοποίηση/ κοσκίνισμα
- Μείωση μάζας → μέθοδος τεταρτημορίων ή με μηχανικά μέσα



ΤΡΟΠΟΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΑΝΑΛΥΤΗ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ



Εικόνα 4

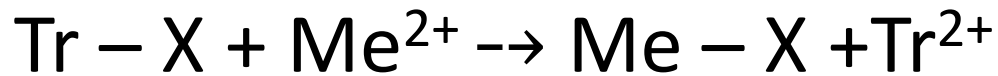


ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

- Στοιχεία που συγκρατούνται στο πλέγμα πρωτογενών πυριτικών ορυκτών περιέχονται συνήθως στο αδρόκκο κλάσμα της κοκκομετρίας και απαιτούν ισχυρή όξινη προσβολή για την απελευθέρωσή τους στο προς ανάλυση διάλυμα.
- Στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών, οξειδίων Fe, Mn, ή οργανικής ύλης, τα οποία πιθανότατα έχουν βρεθεί σε αυτές τις θέσεις μέσω μεταφοράς τους από φυσικά διαλύματα, περιέχονται κυρίως στο λεπτόκοκκο κλάσμα της κοκκομετρίας και μπορούν να απελευθερωθούν στο προς ανάλυση διάλυμα με ασθενή προσβολή οξέων.



ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ/ ΑΣΘΕΝΗΣ ΟΞΙΝΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ



Όπου:

Tr, το ιχνοκατιόν

Me, ένα κύριο κατιόν

X, αργιλικό ορυκτό ή κολλοειδές σωματίδιο.



Μέθοδος Διαδοχικών Εκχυλίσεων (Tessier et al., 1979, Li & Thornton, 2001)

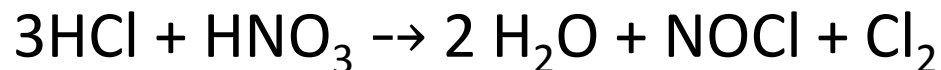
Στάδιο	Φάση	Κλάσμα	Αντιδραστήριο
I	Ανταλλάξιμη	Προσροφημένο	MgCl ₂
II	Ανθρακική	Ανθρακικό και προσροφημένο κλάσμα με μηχανισμούς ειδικής προσρόφησης	NaOAc
III	Αναγώγιμη	Κλάσμα συνδεδεμένο με οξειδία Fe / Mn	NH ₂ .OH.HCl
IV	Οξειδώσιμη	Κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικές και θειούχες ενώσεις	H ₂ O ₂ NH ₄ OAc
V	Υπολειμματική	Κλάσμα στο πλέγμα πυριτικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών/ φάσεων	HF + HClO ₄ + HNO ₃

Πίνακας 2



ΜΕΡΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ

- Αντιδραστήριο: **βασιλικό νερό (aqua regia)**, διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 3 : 1.



- Ισχυρό διαλυτικό μέσο για τα σουλφίδια λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων του.
- Επιπλέον διαλυτοποιεί οξείδια του σιδήρου, απατίτη, οξείδια του ουρανίου και του μολυβδαινίου, ενώ έχει περιορισμένη δράση επί των πυριτικών ενώσεων.
- Ακατάλληλο για διαλυτοποιήσεις δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης.



ΟΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ (1/2)

- Αρχικά οξείδωση της οργανικής ύλης με χρήση νιτρικού οξέος και ακολούθως θέρμανση με υδροφθορικό οξύ ή μίγμα νιτρικού, υπερχλωρικού και υδροφθορικού οξέων.
- Προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών. Η περίσσεια του πυριτίου απομακρύνεται από το δείγμα υπό τη μορφή του αερίου SiF_4 .



ΟΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ (2/2)

- Προσδιορισμός πτητικών χημικών στοιχείων, π.χ. As, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία ώστε να αποφεύγεται η απώλεια τους από το δείγμα.
- Ορισμένα ανθεκτικά ορυκτά όπως ο βαρίτης και το ζιρκόνιο δεν διαλύονται πλήρως με την παραπάνω διαδικασία.
- Για τον προσδιορισμό των σπανίων γαιών και του πυριτίου σε γεωλογικά δείγματα απαιτείται σύντηξη με μεταβορικό/ τετραβορικό λίθιο. και οδηγείται για ανάλυση.



ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

- Ξηρή αποτέφρωση – dry ashing, είτε υγρή αποτέφρωση – wet ashing
- Η ξηρή αποτέφρωση συντελείται με θέρμανση επί 4-12 ώρες σε θερμοκρασία 450- 600 °C. Το ανόργανο στερεό υπόλειμμα (τέφρα) της διαδικασίας διαλυτοποιείται εύκολα
- Πτητικά στοιχεία όπως τα As, Se, Pb, Cd → αυτόκλειστο σύστημα μικροκυμάτων με δοχεία Teflon.



ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

- Δεν απαιτούν διαλυτοποίηση με εξαίρεση περιπτώσεις μεγάλης περιεκτικότητας αιωρούμενων στερεών.
- Τυπική προετοιμασία των δειγμάτων νερού για χημική ανάλυση περιλαμβάνει διήθηση με χρήση φίλτρου 0.45 μ. και οξύνιση στην ύπαιθρο.
- Δείγματα υγρών αποβλήτων μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων σε ποικιλία υποστρωμάτων και απαιτούν διαλυτοποίηση ώστε αυτά να απελευθερωθούν σε ένα ομοιογενές διάλυμα πριν από τη χημική ανάλυση.



Τέλος Ενότητας

Προετοιμασία διαλυμάτων για χημική
ανάλυση

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια. «Υδρογεωχημεία-Αναλυτική Γεωχημεία. Προετοιμασία διαλυμάτων για χημική ανάλυση». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL103/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα & αναλυτικές τεχνικές. Copyright Elsevier B.V.
Πηγή: Inorganic and organic geochemistry technique, by Vutchkov M., Lalor G., Macko S. In Essentials of Medical Geology, 2005. Edited by O. Selinus et al.

Εικόνα 4: Τρόπος εμφάνισης αναλυτή σε στερεά δείγματα. Copyright Academic Press, London, 1970. Πηγή: Geochemistry in Mineral Exploration, by Rose A.W., Hawkes H.E. and Webb J.S.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 2: Μέθοδος Διαδοχικών Εκχυλίσεων. Copyright Elsevier B.V. Πηγη: Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities, by Li X. and Thornton I. In Applied Geochemistry, 16 (2001): 1693-1706

