



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΚΑΙ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ**

Υπεύθυνος: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δρ Α. ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ

Συνεργάτες: Δρ Α. ΑΡΓΥΡΑΚΗ - ΛΕΚΤΟΡΑΣ  
Δρ Δ. ΑΛΕΞΑΚΗΣ  
Φ. ΓΟΡΓΟΓΙΑΝΝΗ-ΤΣΙΓΚΑΡΙΔΑ

ΑΘΗΝΑ  
ΜΑΡΤΙΟΣ 2006

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΑΡΧΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	4
1.1	Εισαγωγή	4
1.2	Τρόπος εμφάνισης ιχνοστοιχείων στα στερεά	5
1.3	Σταθερότητα των κυρίων ορυκτών	6
1.4	Προπαρασκευή δειγμάτων για χημική ανάλυση	7
1.5	Διαλυτοποίηση των δειγμάτων	8
1.6	Προσδιορισμός στοιχείων και ενώσεων	9
1.7	Μέθοδοι έκφρασης συγκεντρώσεων και μονάδες για την αναφορά αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων	13
2.	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	15
3.	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	18
3.1	Εισαγωγή	18
3.2	Ορολογία	18
3.3	Πηγές σφαλμάτων	19
3.4	Μέθοδοι προσδιορισμού επαναληψιμότητας και ακρίβειας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης	20
4.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	24
4.1	Εισαγωγή	24
4.2	Βασική αρχή	24
4.3	Βασικά τμήματα του φασματογράφου ατομικής απορρόφησης	24
4.4	Παρεμβολές (Interferences)	25
4.5	Χειρισμός του οργάνου	26
5.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 1 – ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΚΟΥ: ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝ ΨΥΧΡΩ	29
5.1	Μέθοδος	29
5.2	Παρασκευή μαρτύρων (STANDARDS)	29
5.3	Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του Cu	29
6.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 2 – ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΕΝ ΘΕΡΜΩ	31
6.1	Αρχή της μεθόδου	31
6.2	Διαλυτοποίηση του δείγματος	31
6.3	Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του Cu	31
6.4	Παρασκευή μαρτύρων σύγκρισης (standards)	32
6.5	Προσδιορισμός του Cu στο άγνωστο διάλυμα	32
6.6	Σχόλια	33
7.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3 – ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ	34
7.1	Μέθοδος	34
7.2	Παρασκευή μαρτύρων (standards)	34
7.3	Αντιδραστήρια	35
7.4	Standard διάλυμα ψευδαργύρου	35
7.5	Παρατηρήσεις	35
8.	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	37

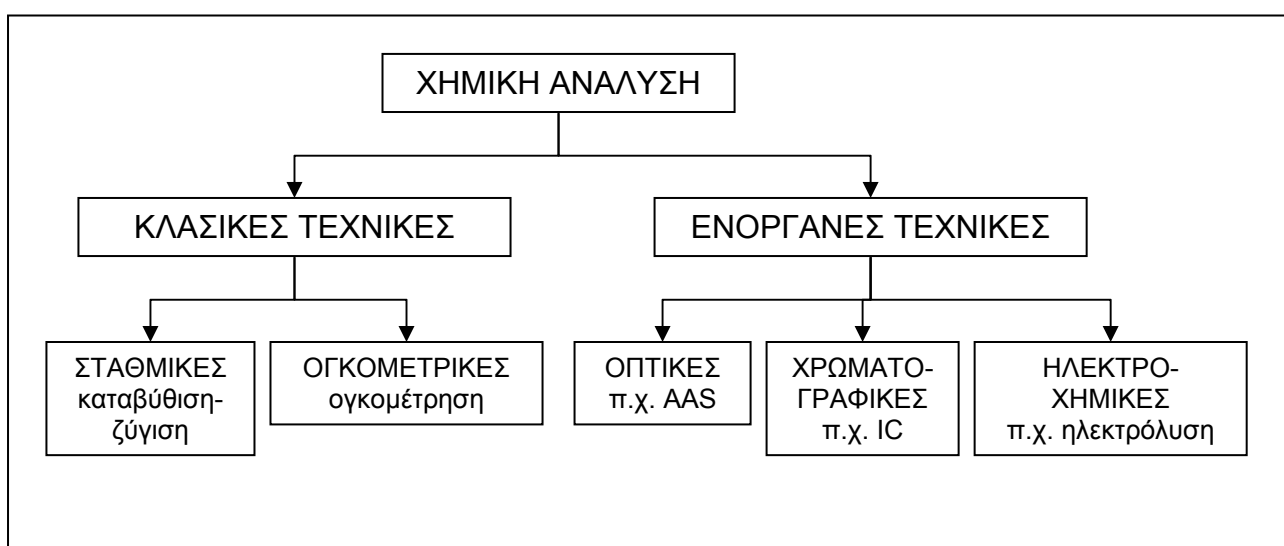
8.1	Μέθοδος	37
8.2	Αντιδραστήρια	37
8.3	Βιβλιογραφικά δεδομένα	38
9.	<b>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 5 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΠΟΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ</b>	39
9.1	Εισαγωγή	39
9.2	Μέθοδος	40
10.	<b>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 6 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΛΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TDS) ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (CND). ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΤΑ DAVIS-DEWIEST</b>	41
10.1	Ολικά Διαλυμένα Στερεά (TDS)	41
10.2	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (CND)	41
10.3	Μέθοδος	42
11.	<b>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 7 – ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΗΣΕΩΝ</b>	43
11.1	Εισαγωγή	43
	<b>ΑΣΚΗΣΗ 11.1: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΡΕΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΝΗΣΙΑ FIJI</b>	43
	<b>ΑΣΚΗΣΗ 11.2: ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ ΓΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΝΗΣΙΑ FIJI</b>	44
	<b>ΑΣΚΗΣΗ 11.3: ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΛΑΥΡΙΟ</b>	45
12.	<b>ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ</b>	46
12.1	Μέθοδος διαλυτοποίησης εν θερμώ με «Βασιλικό Νερό»	46
12.2	Διαδικασία διαλυτοποίησης εδαφικών δειγμάτων με «βασιλικό νερό»	46
12.3	Μέθοδος διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl	47
12.4	Διαδικασία εκχύλισης εδαφικών δειγμάτων με 0.5N HCl	47
12.5	Μέτρηση συγκεντρώσεων Pb, Zn, Cu με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)	47
12.6	Ολοκλήρωση της άσκησης – παραδοτέα	47
	<b>Βιβλιογραφία</b>	48

# 1. ΑΡΧΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

## 1.1 Εισαγωγή

Η αξιοποίηση ενός φυσικού ή χημικού φαινομένου στη χημική ανάλυση για παροχή ποιοτικών ή και ποσοτικών πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση ορίζεται ως **αναλυτική τεχνική** (analytical technique). Σε αντιπαράθεση **αναλυτική μέθοδος** (analytical method) είναι η *εφαρμογή* μιας αναλυτικής τεχνικής για την επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος. Σημειώνεται ότι οι δυο όροι, παρά τη διαφορετική τους σημασία, χρησιμοποιούνται πολλές φορές αδιάκριτα στην Ελληνική και ξένη βιβλιογραφία (Λιοδάκης, 2001).

Οι αναλυτικές τεχνικές ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης μιας φυσικής ή φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος η οποία σχετίζεται με τη φύση, τη μάζα ή τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας (του αναλυτή) όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Ταξινόμηση αναλυτικών τεχνικών με βάση τη μετρούμενη ιδιότητα του δείγματος. (Πηγή: Λιοδάκης, 2001).

Οι κλασικές τεχνικές υποδιαιρούνται στις σταθμικές και τις ογκομετρικές αναλυτικές τεχνικές. Στη σταθμική ανάλυση γίνεται μέτρηση της μάζας ενός ιζήματος που προκύπτει από τον αναλυτή με τη βοήθεια κατάλληλου αντιδραστήριου καταβύθισης. Στην ογκομετρία, μετρείται ο όγκος ενός πρότυπου διαλύματος, που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του αναλυτή. Οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης χρησιμοποιούν συνήθως πολύπλοκες διατάξεις για την μέτρηση φυσικών μεγεθών όπως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (AAS), διαφορά δυναμικού (ηλεκτρόλυση) κλπ. Οι κλασικές και ενόργανες τεχνικές ανάλυσης δεν λειτουργούν ανταγωνιστικά αλλά αλληλοσυμπληρώνονται. Ο καλός αναλυτικός χημικός θα πρέπει να συνδυάζει την επιδεξιότητα που απαιτεί η κλασική ανάλυση και τη γνώση των δυνατοτήτων της ενόργανης ανάλυσης. Μερικά χαρακτηριστικά κλασικών και ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα 1.1

Πίνακας 1.1: Συγκριτικά χαρακτηριστικά κλασικών και ενόργανων τεχνικών ανάλυσης.

<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ</b>	<b>ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b>	<b>ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b>
<b>ΚΟΣΤΟΣ</b>	μικρό	υψηλό
<b>ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	ικανοποιητική	ικανοποιητική-χαμηλή
<b>ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ</b>	μικρή	μεγάλη
<b>ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ</b>	μικρή	μεγάλη
<b>ΤΑΧΥΤΗΤΑ</b>	μικρή	μεγάλη
<b>ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ</b>	μεγάλη (καταστρεπτικές)	μικρή
<b>ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΣ</b>	όχι	ναι
<b>ΕΠΙΔΕΞΙΟΤΗΤΑ ΧΕΙΡΙΣΤΗ</b>	υψηλή	χαμηλή

Η πρακτική αποτελεσματικότητα των γεωχημικών μεθόδων εξαρτάται κυρίως από τη διαθεσιμότητα των αναλυτικών τεχνικών που εφαρμόζονται για την ανάλυση των διαφόρων γεωυλικών. Η αναλυτική τεχνική πρέπει να είναι:

- Ευαίσθητη, ώστε να ανιχνεύει ιχνοστοιχεία
- Αξιόπιστη, ώστε οι πιθανότητες να χαθεί μια σημαντική γεωχημική ανωμαλία να είναι ελάχιστες
- Οικονομική.

Άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά είναι:

- Η απλότητα των μεθόδων, ώστε η ανάλυση να μπορεί να γίνει και από σχετικά ανειδίκευτο προσωπικό,
- Η ευκολία μεταφοράς της συσκευής, έτσι ώστε το αναλυτικό εργαστήριο να μπορεί να λειτουργήσει στο ύπαιθρο.

Σε κάθε πορεία χημικής ανάλυσης περιλαμβάνονται τέσσερα βήματα:

- 1) Το δείγμα πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα για τη μεταφορά, την αποθήκευση και για τα επόμενα στάδια της αναλυτικής διαδικασίας.
- 2) Στη συνέχεια, το δείγμα θα πρέπει να διαλυθεί μερικώς ή ολικώς, έτσι ώστε το στοιχείο που πρόκειται να προσδιοριστεί (αναλυτής) να ελευθερωθεί σε μια μορφή που να μπορεί εύκολα να μετρηθεί.
- 3) Ακολουθεί ο διαχωρισμός του στοιχείου που θέλουμε να προσδιορίσουμε από άλλες ενώσεις που μπορεί να παρεμβληθούν στις μετέπειτα μετρήσεις.
- 4) Τέλος υπολογίζεται η περιεκτικότητα του στοιχείου.

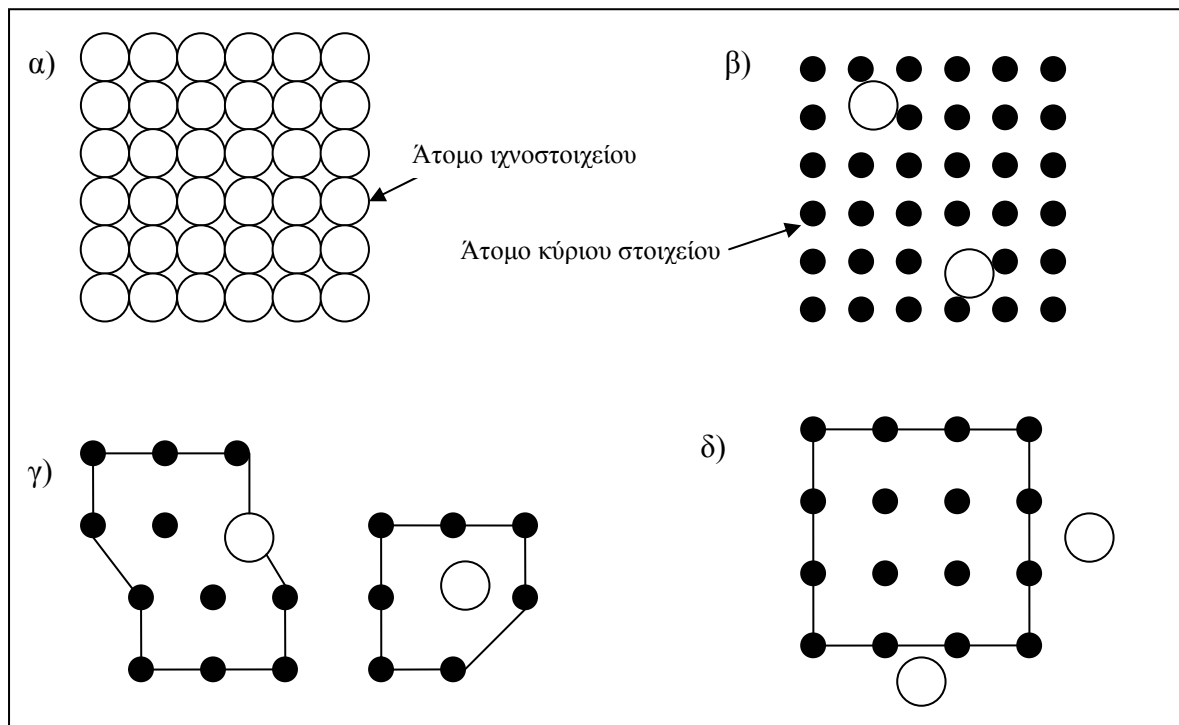
## 1.2 Τρόπος εμφάνισης ιχνοστοιχείων στα στερεά

Η μορφή με την οποία τα ιχνοστοιχεία απαντούν στα δείγματα εδάφους, στα ιζήματα ρεμάτων, στα πετρώματα ή σε άλλα υλικά προσδιορίζει τη χημική συμπεριφορά τους είτε στο φυσικό περιβάλλον είτε στο αναλυτικό εργαστήριο. Υπάρχουν τέσσερις κύριοι τρόποι εμφάνισης (Εικόνα 1.2):

- 1) Σαν κύριο στοιχείο σε υλικό μικρής έκτασης, όπως ο Pb στον αγγλεσίτη ( $PbSO_4$ ), ο Cu στον μαλαχίτη ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ) ή ο Au σαν αυτοφυές μέταλλο. Η ευκινησία των

ιχνοστοιχείων σε αυτόν τον τρόπο εμφάνισης εξαρτάται κυρίως από την απλή διαλυτότητα του ορυκτού στο οποίο ευρίσκεται.

- 2) Σαν ιχνοστοιχείο στην κρυσταλλική δομή ενός ορυκτού, όπως ο Zn στον μαγνητίτη, ο Pb στον Κ/άστριο, ο Cu στον βιοτίτη. Η συμπεριφορά του στοιχείου που απαντά στη μορφή αυτή εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες του ορυκτού που το περιέχει. Εάν το ορυκτό καταστραφεί ή διαλυθεί, τότε η ευκινησία του ιχνοστοιχείου θα ελέγχεται από την απλή χημεία των διαλυμάτων.
- 3) Σαν ένα ιχνοστοιχείο σε υλικό που εμφανίζει μικρή κρυσταλλικότητα ή προσροφημένο σε μια κρυσταλλική φάση και δεσμευμένο λόγω απόθεσης. Τέτοια υλικά σχηματίζονται στο επιφανειακό περιβάλλον, όπως το Co στα οξείδια Fe-Mn, ο Zn στις οκταεδρικές θέσεις του μοντμοριλλόνιτη, και ο Hg στις οργανικές ενώσεις.
- 4) Σαν ένα ιχνοστοιχείο προσροφημένο στη επιφάνεια ενός κolloειδούς σωματιδίου ή ενός οξειδίου Fe-Mn ή μιας αργίλου ή ενός οργανικού υλικού, ή στο στρώμα ιοντικής ανταλλαγής ενός αργιλικού ορυκτού. Τα στοιχεία στις θέσεις αυτές ελέγχονται κυρίως από ισορροπία ιοντικής ανταλλαγής.



**Εικόνα 1.2:** Σχηματικό διάγραμμα των τεσσάρων τρόπων εμφάνισης ιχνοστοιχείων.

(α) Ιχνοορυκτό, (β) Ιχνοστοιχείο σε καλά κρυσταλλωμένο ορυκτό, (γ) Ιχνοστοιχείο σε λεπτοκοκκώδες φτωχά κρυσταλλωμένο ορυκτό, (δ) Ιχνοστοιχείο προσροφημένο στην επιφάνεια ορυκτού.

### 1.3 Σταθερότητα των κυρίων ορυκτών

Τα ορυκτά που σχηματίζονται κατά την χημική αποσάθρωση είναι γενικά λεπτοκρυσταλλικά και έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Έτσι, μπορεί να διαλύονται ή να τροποποιούνται (αλλαγή σχήματος, μέγεθος κόκκων κλπ.) με επίδραση ασθενών οξέων. Τα πυριτικά ορυκτά των εκρηξιγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων συνήθως απαιτούν πιο δραστικές χημικές προσβολές για διαλυτοποίηση. Τα σπάνια ορυκτά έχουν ένα εύρος ιδιοτήτων και κυμαίνονται από

φάσεις διαλυτές στο νερό έως το ζirkόνιο και άλλα βαρέα, ανθεκτικά ορυκτά που είναι αδιάλυτα στο νερό.

Η σταθερότητα των οξειδίων Fe-Mn είναι συνάρτηση της οξύτητας (pH) και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh). Τα οξείδια του Mn διαλύονται πιο εύκολα από τα οξείδια του Fe. Με την κατάλληλη επιλογή οξέων ή αναγωγικών παραγόντων, τα οξείδια του Fe και Mn μπορεί να απομακρυνθούν εκλεκτικά λόγω διάλυσης από δείγματα εδάφους ή ιζημάτων, αφήνοντας πίσω τα υπόλοιπα πιο ανθεκτικά ορυκτά. Αντίστροφα, εάν οι χημικές συνθήκες είναι όμοιες με τις χημικές συνθήκες σταθερότητας των οξειδίων, τα ιχνοστοιχεία που είναι συνδεδεμένα με αυτά πρέπει να μένουν ανεπηρέαστα. Ομοίως, οργανικά και θειούχα υλικά είναι σταθερά μόνο κάτω από αναγωγικές συνθήκες και έτσι μπορεί να διαλύονται από ισχυρά οξειδωτικά αντιδραστήρια. Οι άργιλοι, μαρμαρυγίες, και ορυκτά βασικών πυριτικών πετρωμάτων διαλύονται μερικώς από ασθενή οξέα ή βάσεις διότι το Si και Al είναι σχετικά αδιάλυτα σε τέτοιου είδους διαλύματα.

#### 1.4 Προπαρασκευή δειγμάτων για χημική ανάλυση

Τα δείγματα του φυσικού υλικού σχεδόν πάντα χρειάζονται κάποιο είδος προπαρασκευής ώστε να ετοιμαστούν για χημική ανάλυση. Σκοπός της προετοιμασίας είναι:

- να τεθεί το δείγμα σε μια μορφή που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί
- να ομογενοποιηθεί
- να γίνει προκαταρκτικός διαχωρισμός των συστατικών στοιχείων σύμφωνα με την εμφάνισή τους στα διάφορα είδη σωματιδίων.

Όλες αυτές οι δραστηριότητες πρέπει να σχεδιαστούν κατάλληλα για να αποφευχθεί η μόλυνση των δειγμάτων και να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος προετοιμασίας, ειδικά αν πρόκειται για μεγάλο αριθμό δειγμάτων.

Η προπαρασκευή των δειγμάτων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

##### **A. Ξήρανση δειγμάτων**

Το νερό πρέπει να απομακρύνεται από τα δείγματα πριν την αποστολή στο εργαστήριο ως μη αναγκαίο συστατικό των κλαστικών ή οργανικών υλικών. Επιπλέον μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ακόλουθη επεξεργασία των δειγμάτων. Η υγρασία μπορεί να καταστρέψει την συσκευασία των δειγμάτων, π.χ. χαρτοσακούλες, ή να αλλοιώσει την περιεκτικότητα μετάλλων στα δείγματα. Το υγρό κλαστικό υλικό δεν κονιοποιείται και δεν κοσκινίζεται εύκολα. Επιπλέον, τα αναλυτικά αποτελέσματα λαμβάνονται επί ξηράς βάσης, έτσι ώστε το δείγμα πρέπει να ξηραθεί πριν το ζύγισμα. Τα δείγματα εδάφους ή φυτών ξηραίνονται είτε στον ήλιο είτε σε φούρνους που τοποθετούνται στην υπαίθρια σκηνή. Δείγματα που θα αναλυθούν για μέταλλα που διαλυτοποιούνται εύκολα ή παρόμοια συστατικά δεν πρέπει να ξηραθούν τελείως διότι μπορεί να αλλάξει η μορφή τους. Τα ανόργανα συστατικά των υδάτινων δειγμάτων χρειάζονται εμπλουτισμό πριν την ανάλυση, είτε με εξάτμιση στο εργαστήριο είτε με ιοντική ανταλλαγή στο ύπαιθρο.

##### **B. Κονιοποίηση δειγμάτων**

Η κονιοποίηση των δειγμάτων πετρώματος ή βλάστησης χρειάζεται εν μέρει για να αυξήσει την επιφάνεια του δείγματος που εκτίθεται για ακόλουθη χημική προσβολή και εν μέρει για να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Τα δείγματα πετρώματος συνήθως συντρίβονται σε 6-10 mm σε μια μηχανή με σιαγόνα από ατσάλι με μόνο μικρή μόλυνση από Fe, Mn, Cr. Άλεσμα (grinding) από 1 cm σε μικρότερα μεγέθη μπορεί να γίνει σε μύλους που συνήθως προσθέτουν αξιοσημείωτο γάλυβα και στοιχεία όπως Mn, Mo, Cr, V, Ni. Για το σκοπό αποφυγής της μόλυνσης από

κράματα Fe χρησιμοποιούνται κεραμικοί κονιοποιητές (ceramic-plate pulverizers), κεραμικοί μύλοι ή μύλοι καρβιδίου βολφραμίου (tungsten- carbide ball mills). Τα δείγματα πετρωμάτων συνήθως κονιοποιούνται ώστε να περνούν τα 60 – 200 mesh ( 250-74 μm).

Τα εδάφη και τα ιζήματα συνήθως κοσκινίζονται πριν την ανάλυση. Το κοσκίνισμα έχει δύο σκοπούς:

- 1) την απομάκρυνση μεγάλων κομματιών χαλαζία, οργανικών τεμαχίων και άλλων υλικών σχετικά φτωχών σε ιχνο- μέταλλα, και
- 2) την παραγωγή ενός λεπτόκοκκου ομογενούς προϊόντος από το οποίο μπορεί να ληφθούν εύκολα αντιπροσωπευτικά υπό-δείγματα.

Μπορεί να γίνουν επίσης ορυκτολογικοί διαχωρισμοί διαφόρων άλλων ειδών. Οι διαχωρισμοί αυτοί βασίζονται στις κύριες φυσικές ιδιότητες των ορυκτών, ιδιαίτερα την πυκνότητα, μαγνητική επιδεκτικότητα, ή τις ηλεκτρικές ιδιότητες.

### ***Γ. Μείωση μάζας δειγμάτων***

Όταν αποσπώνται μικρά τμήματα του κονιοποιημένου πετρώματος, εδάφους ή ιζήματος, από ένα μεγαλύτερο όγκο για περαιτέρω επεξεργασία ή ανάλυση, πρέπει να ληφθεί φροντίδα ώστε τα δείγματα αυτά να είναι αντιπροσωπευτικά. Η ελάττωση της μάζας του χονδρικού δείγματος γίνεται είτε με τη μέθοδο των τεταρτημορίων είτε με χρήση μηχανικών μέσων.

## **1.5 Διαλυτοποίηση των δειγμάτων**

Στη γεωχημική έρευνα χρησιμοποιούνται πολλές μέθοδοι εξαγωγής ιχνομετάλλων από πετρώματα, έδαφος, ίζημα και άλλα υλικά. Ο ερευνητής πρέπει να διαλέξει μια μέθοδο που διευκολύνει τη διαφοροποίηση των ανωμαλιών από την τιμή πλαισίου (geochemical contrast). Σε πολλές γεωχημικές έρευνες, το contrast μπορεί να επιτευχθεί καλύτερα με εκλεκτική εξαγωγή μόνο ορισμένων μορφών του στοιχείου μάλλον, παρά με εξαγωγή του ολικού περιεχομένου του στοιχείου. Οι μέθοδοι εκλεκτικής εξαγωγής βασίζονται στους διάφορους τρόπους εμφάνισης του στοιχείου. Οι όροι «ολική», «εύκολα εξαγόμενο», «θερμή εξαγωγή», «ψυχρά εξαγωγή» και παρόμοιες εκφράσεις χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωχημική έρευνα.

Τα χαρακτηριστικά ορισμένων συνήθων μεθόδων εξαγωγής και διαλυτοποίησης δειγμάτων συνοψίζονται πιο κάτω:

### ***A. Εξαέρωση (εξάτμιση)***

Το δείγμα μπορεί να αποσυντεθεί με εξαέρωση στη θερμότητα ενός ηλεκτρικού τόξου (εκκένωση) που απελευθερώνει το ολικό περιεχόμενο του στοιχείου, ή στην πιο ρυθμιζόμενη θερμότητα ενός ηλεκτρικού φούρνου. Το ατμοποιούμενο υλικό μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με οπτικές ή άλλες μεθόδους, ή να παγιδευτεί με συμπύκνωση ή απορρόφηση στο νερό για μετέπειτα προσδιορισμό.

### ***B. Σύντηξη***

Μια αποτελεσματική μέθοδος προσβολής είναι η σύντηξη του δείγματος με ένα ανόργανο άλας που τήκεται σε μια λογικά χαμηλή θερμοκρασία, αλλά την ίδια στιγμή προκαλεί μια ισχυρή προσβολή στο δείγμα. Σύντηξη σε  $\text{KHSO}_4$  μπορεί να γίνει σε Pyrex δοκιμαστικούς σωλήνες. Ορισμένες τήξεις, προσβάλλουν το δείγμα ανάλογα προς ένα οξύ, όπως το  $\text{KHSO}_4$  άλλες είναι αλκαλικές ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ή οξειδωτικές ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Το βορικό ή μεταβορικό άλας του Li και Na αποσυνθέτει σχεδόν όλα τα συνήθη ορυκτά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γραφικά χωνευτήρια.



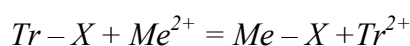
### ***Γ. Ισχυρή όξινη προσβολή***

Για τη διαλυτοποίηση δειγμάτων χρησιμοποιούνται ευρέως πυκνά οξέα εν θερμώ (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF). Μια όξινη προσβολή με σχετικά πυκνά HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl ή μείγμα αυτών διαλυτοποιεί Fe-Mn οξειδία, αργιλικά ορυκτά, ανθρακικά, και μερικά πυριτικά, ιδιαίτερα τον ολιβίνη, αλλά τα ιχνοστοιχεία σε πυρόξενους και αμφίβολουσ απελευθερώνονται μερικώς. Μίγματα οξέων που περιέχουν HClO<sub>4</sub> φαίνεται να ελευθερώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό ιχνοστοιχείων, λόγω επίτευξης της υψηλότερης θερμοκρασίας και της οξειδωτικής δράσης του οξέος τούτου. Τέλεια καταστροφή των πυριτικών ορυκτών και πολλών άλλων επιτυγχάνεται με συνδυασμό HF και ενός άλλου οξέος (HClO<sub>4</sub>) χρησιμοποιώντας χωνευτήρια Teflon ή σε ευνοϊκές περιπτώσεις δοκιμαστικούς σωλήνες. Γενικά τα οξειδωτικά οξέα είναι αποτελεσματικότερα για την αποσύνθεση θειούχων και οργανικής ύλης, αλλά τα μη οξειδωτικά οξέα υπερτερούν κατά τη διαλυτοποίηση των Fe-Mn οξειδίων.

Φροντίδα πρέπει να λαμβάνεται να μη χάσουμε στοιχεία κατά την εξάτμιση πυκνών οξέων. Στοιχεία όπως As, Sb, Cr, Se, Mn, Re, Ge, Mo και άλλα μπορεί να χαθούν κατά τη διαλυτοποίηση με υπερχλωρικό οξύ.

### ***Δ. Προσβολή με ασθενή οξέα***

Το περιεχόμενο ιχνοστοιχείων σε θέσεις ανταλλαγής αργιλικών ορυκτών και κολλοειδών σωματιδίων μπορεί να ελευθερωθεί με την επίδειξη μιας αντίδρασης ανταλλαγής του τύπου:



Όπου *Tr* το ιχνοκατιόν

*Me* ένα κύριο κατιόν

*X* αργιλικό ορυκτό ή κολλοειδές σωματίδιο.

Το H<sup>+</sup> του αραιωμένου ασθενούς οξέος, όπως το HCl, HNO<sub>3</sub> ή οξικό οξύ, ενεργεί σαν το κύριο κατιόν και αντικαθιστά το ιχνομέταλλο. Οργανικά σύμπλοκα αντιδραστήρια, όπως citrate, tartrate, EDTA και διθηζόνη, ελαττώνουν το περιεχόμενο του ελεύθερου ιχνομετάλλου και ως εκ τούτου προάγουν την απελευθέρωση του ιχνοστοιχείου. Μερικά από τα αντιδραστήρια αυτά διαλύουν επίσης τα ανθρακικά ορυκτά.

### ***Ε. Οξειδοαναγωγικά αντιδραστήρια***

Υδροξυλαμίνη, διθειονίτης, oxalate και υδροκουνίνη ενεργούν σαν εκλεκτικά αναγωγικά αντιδραστήρια για οξειδία Fe-Mn. Σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα, τα αντιδραστήρια αυτά έχουν μικρή επίδραση επί του πλέγματος των αργιλικών και πυριτικών ορυκτών. Ομοίως, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, hypochlorite, chlorate και το νιτρικό οξύ ενεργούν σαν οξειδωτικά μέσα για τα θειούχα ορυκτά και το οργανικό υλικό. Κάψιμο ή επεξεργασία με ισχυρά οξέα μπορεί να είναι αναγκαία για την εξαγωγή μετάλλων από το οργανικό υλικό.

## **1.6 Προσδιορισμός στοιχείων και ενώσεων**

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών στοιχείων ή ενώσεων απαιτεί τη χρήση αναλυτικών τεχνικών οι οποίες αξιοποιούν ένα φυσικό ή χημικό φαινόμενο για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική σύσταση. Μερικές συνήθεις ενόργανες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1.2 και περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

**Πίνακας 1.2:** Συνοπτικός πίνακας ενόργανων αναλυτικών τεχνικών με συχνή χρήση στην εφαρμοσμένη γεωχημεία.

Τεχνική	Ακρόνυμο	Μετρούμενη ιδιότητα (αναλυτικό σήμα)	Όργανο ανίχνευσης αναλυτικού σήματος
Χρωματομετρία		Ένταση χρώματος	Οπτικός μονοχρωμάτορας ή οπτικά φίλτρα & σωλήνας φωτοπολλαπλασιασμού
Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής	AES	Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα	Οπτικός μονοχρωμάτορας & σωλήνας φωτοπολλαπλασιασμού
Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	AAS	Βαθμός απορρόφησης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από άτομα	Οπτικός μονοχρωμάτορας & σωλήνας φωτοπολλαπλασιασμού
Φθορισμομετρία Ακτίνων X	XRF	Ένταση επανεκπεμπόμενων ακτίνων X	Περιθλασιόμετρο, ανιχνευτής Si (Li) σε πολυκάνναλο αναλυτή
Νετρονική Ενεργοποίηση	INAA	Ένταση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας $\gamma$ από ραδιενεργά ισότοπα	Ανιχνευτής Ge και αναλυτής με κανάλια
Εκλεκτικό Ηλεκτρόδιο Ιόντος	ISE	Διαφορά δυναμικού μεταξύ ειδικών ηλεκτροδίων	Βολτόμετρο
Χρωματογραφία		Θερμική αγωγιμότητα ή ιονισμός αερίου ρεύματος	Ανιχνευτής δείκτη διάθλασης ή ανιχνευτής υπεριώδους/ορατού ή ανιχνευτής φωτοδιόδων
Φασματομετρία Μαζών	MS	Ένταση μάζας/φορτίο	Ηλεκτρικός ή φωτογραφικός ανιχνευτής

### **A. Χρωματομετρία**

Η βάση της χρωματομετρίας είναι ο σχηματισμός εγχρώμων εν διαλύσει ενώσεων όταν ένα στοιχείο αντιδρά με ένα ειδικό χημικό αντιδραστήριο. Ποσοτικός υπολογισμός του στοιχείου είναι δυνατός εάν η ένταση του χρώματος, καθώς μετράται από την απορρόφηση του φωτός με μικρό εύρος μήκους κύματος, είναι ανάλογος προς τη συγκέντρωση της εγχρώμου ένωσης. Μερικά χρωματομετρικά αντιδραστήρια σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις μόνο με ένα στοιχείο, αλλά τα περισσότερα αντιδρούν με αρκετά στοιχεία, έτσι ώστε συνήθως χρειάζεται προκαταρκτικός αποκλεισμός παρεμβαλλόμενων στοιχείων με σχηματισμό συμπλόκων ή διαχωρισμό. Η *διηζόνη* είναι ένα σύνθετο χρωματομετρικό αντιδραστήριο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει και να υπολογίσει πολλά στοιχεία με μεταβολή του pH εξαγωγής και με προσθήκη συμπλόκων αντιδραστηρίων.

Τα πλεονεκτήματα της χρωματομετρίας στην εφαρμοσμένη γεωχημική έρευνα είναι η απλότητα, το χαμηλό κόστος, η εύκολη μεταφορά της συσκευής και η ευκολία εξάσκησης ανειδίκευτου προσωπικού για τη λειτουργία της.

### ***B. Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES)***

Σχεδόν όλα τα στοιχεία όταν εξατμισθούν και ιονιστούν σε έντονη θερμότητα μιας ηλεκτρικής εκκένωσης ή άλλης πηγής ενέργειας, εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος στο ορατό και υπεριώδες φάσμα σαν αποτέλεσμα ηλεκτρονίων που συμπληρώνουν τις εξωτερικές ηλεκτρονικές στιβάδες. Το στοιχείο αναγνωρίζεται από το μήκος κύματος που εκπέμπεται και η ποσότητα του στοιχείου προσδιορίζεται από την ένταση του φωτός.

Η ένταση μπορεί να μετρηθεί επί φωτογραφικών πλακών ή απ' ευθείας από ηλεκτρονικά φωτόμετρα. Στο παρελθόν, η κύρια πηγή ενέργειας ήταν ένα τόξο στο οποίο μια μικρή ποσότητα δείγματος καιγόταν σαν μια σκόνη ή ενίοτε σαν ένα υγρό. Πρόσφατα, plasmas (αέρια που διεγείρονται εξ' επαγωγής από μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας ή άλλα μέσα) έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πηγή, όπου το δείγμα εισάγεται σαν διάλυμα. Η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος και η ομοιογένεια των διαλυμάτων ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκαλούνται από τις αστάθειες στο τόξο.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής περιλαμβάνουν τον μεγάλο αριθμό στοιχείων που μπορούν να προσδιοριστούν ταυτόχρονα (multielement analysis), τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και το χαμηλό κόστος της μονάδας για έρευνες μεγάλης κλίμακας. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν το υψηλό κόστος του οργάνου και η ανάγκη πολύ εκπαιδευμένου χειριστού. Ένα πρόβλημα είναι η επαναληψιμότητα με τα συνήθη συμβατικά τόξα σαν πηγές διέγερσης.

### ***Γ. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)***

Αφόρτιστα άτομα σε κατάσταση ατμού είναι ικανά να απορροφούν φωτόνια που έχουν ενέργεια κατάλληλη να διεγείρουν τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Στην ατομική απορρόφηση, η φασματική γραμμή του στοιχείου υπό ανάλυση γεννάται σε μια πηγή (λυχνία) και περνά δια μέσου του εξαερωθέντος δείγματος. Το μήκος κύματος που απορροφάται επιτρέπει την αναγνώριση του στοιχείου και το ποσοστό του απορροφόμενου φωτός είναι μια μέτρηση της συγκέντρωσης του στοιχείου στην πορεία του φωτός.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατομοποίησης του διαλυμένου δείγματος είναι με χρήση φλόγας. Ένας άλλος τρόπος ατομοποίησης στερεών ή υγρών δειγμάτων είναι σε φούρνο γραφίτη, θερμαινόμενο ηλεκτρικά, σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Τα πλεονεκτήματα της ατομοποίησης σε φούρνο είναι:

- Η δυνατότητα ανάλυσης μικρού όγκου δείγματος
- Η ελάχιστη προετοιμασία για στερεά δείγματα
- Η μεγάλη ευαισθησία (100- 1000 φορές μεγαλύτερη της αντίστοιχης με φλόγα).

Η ατομική απορρόφηση που χρησιμοποιεί διαλυμένα δείγματα, έχει γίνει η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική στα πρόσφατα χρόνια διότι έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης για πλείστα στοιχεία, τη δυνατότητα προσδιορισμού αρκετών στοιχείων σε ένα διάλυμα και είναι σχετικά φτηνό όργανο.

#### ***Δ. Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ (XRF)***

Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια μπορεί να ενεργοποιηθούν από μία ακτίνα Χ κατά τέτοιο τρόπο που εκπέμπονται ακτίνες Χ φθορισμού, μήκους κύματος χαρακτηριστικού του ενεργοποιημένου στοιχείου. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής περιλαμβάνουν την ικανότητα ανάλυσης πολλών στοιχείων, υψηλή ακρίβεια και χαμηλό κόστος προσδιορισμού. Τα μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος του οργάνου και τα σχετικά υψηλά όρια ανίχνευσης, μερικά ppm εκτός από τα ελαφρά στοιχεία ( $z < 19$ ) στο οποία το όριο είναι μερικές δεκάδες ppm.

#### ***Ε. Φθορισμομετρία***

Δείγματα που περιέχουν U, όταν τακούν και ψυχθούν, εκπέμπουν μια ορατή ακτινοβολία φωτός κάτω από υπεριώδη ενεργοποίηση. Κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, η ακτινοβολία είναι ποσοτικά ανάλογη προς το ποσό του U σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να μετρηθεί είτε ορατά με σύγκριση προτύπων ή με όργανο με φωτοηλεκτρικά εξαρτήματα.

#### ***ΣΤ. Ραδιομετρικές Μέθοδοι***

Τα στοιχεία U, Th, K και μερικά προϊόντα αποσύνθεσής τους μπορούν να ανιχνευτούν και να μετρηθούν από τη φυσική τους ραδιενέργεια. Μη ραδιενεργά στοιχεία μπορούν να μετατραπούν σε ραδιενεργά με βομβαρδισμό με νετρόνια ή άλλα ατομικά σωματίδια (Neutron Activation Analysis NAA). Η ταυτότητα του ραδιενεργού στοιχείου μπορεί να προσδιορισθεί με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων  $\gamma$  ή άλλης ακτινοβολίας και το ποσό σε ένα δείγμα μπορεί να υπολογισθεί από την ένταση της ακτινοβολίας. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος του οργάνου, οι κίνδυνοι της ακτινοβολίας και η ανάγκη πολύ εξασκημένων χειριστών.

#### ***Ζ. Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι***

Οι μετρήσεις των ηλεκτρικών δυναμικών και ηλεκτρικών ρευμάτων στα διαλύματα έχουν αρκετές εφαρμογές στις αναλύσεις ιχνοστοιχείων. Μέτρηση του pH με το δυναμικό ενός υάλινου ηλεκτροδίου και του Eh με το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου από πλατίνα είναι οι πιο γνωστές διαδικασίες αυτής της ομάδας.

Ανάλογοι μέθοδοι χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια ευαίσθητα στο  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  και άλλα ιόντα. Η τεχνική αυτή ονομάζεται ανάλυση με Εκλεκτικό Ηλεκτρόδιο Ιόντος (ISE). Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι εύκολα στη χρήση και έχουν ευαισθησίες γενικά μικρότερες του 1 ppm, αλλά μπορεί να υποβληθούν σε παρεμβολές από άλλα ιόντα. Τα ηλεκτρόδια μετρούν τη χημική ενεργότητα των ιόντων αντί την ολική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα, έτσι ώστε είναι αναγκαία προσεκτική βαθμολόγηση και εκλογή του χημικού μέσου.

## **H. Χρωματογραφικές Μέθοδοι**

Η βάση των χρωματογραφικών μεθόδων είναι η προσρόφιση ή η κατανομή των διαλυμένων ουσιών μεταξύ ενός ρέοντος αερίου ή υγρού και ενός στάσιμου απορροφητικού μέσου. Καθώς το διαλυτικό μέσο ρέει, τα ασθενώς απορροφούμενα άτομα και μόρια τείνουν να μεταφέρονται κατά μήκος μιας στήλης (στατική φάση) από το διαλυτικό μέσο σε γρηγορότερο βαθμό από τα ισχυρά απορροφούμενα είδη.

Στη χρωματογραφία αερίου- υγρού (Gas-Liquid Chromatography) το διαλυτικό μέσο είναι ένα αέριο, και το υγρό που απορροφά καλύπτει την επιφάνεια των στερεών σε ένα σωλήνα. Το δείγμα που περιέχει τις πτητικές ενώσεις εισάγεται στη στήλη, μεταφερόμενο κατά μήκος από ένα αδρανές αέριο, και διαχωρίζεται σε ατομικά και μοριακά συστατικά αφού διανύσει κατάλληλο μήκος της στήλης. Τα χωριζόμενα συστατικά ανιχνεύονται με μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας ή ιονισμό του αερίου ρεύματος, ή περνούν σε ένα φασματόμετρο μάζας.

## **Θ. Φασματομετρία Μάζων (MS)**

Το φασματόμετρο μάζας αποτελείται από ένα θάλαμο κενού στο οποίο εισάγεται ένα δείγμα αερίου και στον οποίο τα μόρια ιονίζονται. Τα ιόντα επιταχύνονται σε ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο και μετά περνούν δια μέσου ενός μαγνητικού πεδίου το οποίο τα διαχωρίζει σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο. Τα ιόντα τότε καταγράφονται ηλεκτρονικά ή φωτογραφικά. Η ένταση του ηλεκτρικού ή φωτογραφικού σήματος σε μια ειδική μάζα είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση των μορίων ή ατόμων της μάζας. Το φασματόμετρο μάζας είναι άκρως ευαίσθητο, αλλά είναι ακριβό και απαιτεί ειδικευμένο προσωπικό για τη λειτουργία του.

### **1.7 Μέθοδοι έκφρασης συγκεντρώσεων και μονάδες για την αναφορά αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων**

#### **Ποσότητα διαλυμένου μέσου ανά μονάδα όγκου διαλύματος**

1. Βάρος ανά μονάδα όγκου. Η συγκέντρωση εκφράζεται επί τη βάσει αριθμού g διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος.
2. Μοριακή συγκέντρωση (M) ή μοριακότητα κατ' όγκο (Molarity). 1M διαλύματος περιέχει 1g – μοριακό βάρος διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος. Έτσι η μοριακότητα ενός διαλύματος είναι ο αριθμός των γραμμομοριακών βαρών ανά λίτρο διαλύματος. Προσοχή! Διάλυμα 1M δεν παρασκευάζεται διαλύοντας ένα γραμμομοριακό βάρος σε ένα λίτρο διαλυτικού μέσου.
3. Κανονικότητα (N) (Normality). 1N διαλύματος περιέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος.

#### **Ποσότητα διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα ποσότητας διαλυτικού μέσου**

1. % βάρους. Είναι ο αριθμός g διαλυμένης ουσίας ανά 100 g διαλύματος. Ένα διάλυμα 10% γλυκόζης περιέχει 10g γλυκόζης σε 90g νερού.
2. Γραμμομοριακότητα (m) ή μοριακότητα κατά βάρος (Molality). 1m διάλυμα περιέχει 1 γραμμομοριακό βάρος διαλυμένης ουσίας ανά 1000 g (1kg) διαλυτικού μέσου. Έτσι η γραμμομοριακότητα είναι ο αριθμός γραμμομορίων διαλυμένης ουσίας ανά 1000g διαλυτικού μέσου. Επειδή το ποσοστό διαλυμένης ουσίας και διαλύτου εκφράζεται σε g, δεν υπάρχει μεταβολή της γραμμομοριακότητας με μεταβολή της θερμοκρασίας.

### Παράδειγμα

Ένα διάλυμα οξικού οξέος παρασκευάζεται προσθέτοντας 164.2g οξέος σε αρκετό νερό για να σχηματίσουμε 800ml διαλύματος στους 20°C. Η πυκνότητα στη θερμοκρασία αυτή είναι 1.026. Υπολογίστε α) τη μοριακότητα, β) τη γραμμομοριακότητα, γ) το mole-κλάσμα της διαλυμένης ουσίας, δ) το mole-κλάσμα του διαλύτη, ε) το mole % της διαλυμένης ουσίας και διαλύτη, στ) το % βάρος οξικού οξέος. Δίνεται το μοριακό βάρος του οξικού οξέος = 60.

α) αριθμός γραμμομορίων =  $164.2 / 60 = 2.737$

$M = \text{αριθμός γραμμομορίων} / \text{λίτρα διαλύματος} = 2.737 / 0.8000 = 3.421$

β) Μάζα διαλύματος = όγκος x πυκνότητα =  $800\text{ml} \times 1.026\text{g ml}^{-1} = 820.8\text{g}$

Μάζα διαλύτη =  $820.8 - 164.2 = 656.6\text{g}$

$m = \text{αριθμός γραμμομορίων} / \text{kg διαλύτη} = 2.737 / 0.6566 = 4.168$

γ) Γραμμομόρια νερού =  $656.6 / 18 = 36.44$

mole-κλάσμα διαλυμένης ουσίας = mole διαλυμένης ουσίας / ολικά γραμμομόρια =  $2.737 / (2.737 + 36.44) = 0.0699$

δ) mole-κλάσμα διαλύτη =  $36.44 / (2.737 + 36.44) = 0.9301$

ε) % mole διαλυμένης ουσίας =  $100 \times \text{mole κλάσμα} = 100 \times 0.0699 = 6.99\%$

% mole διαλύτη =  $100 \times 0.9301 = 93.01\%$

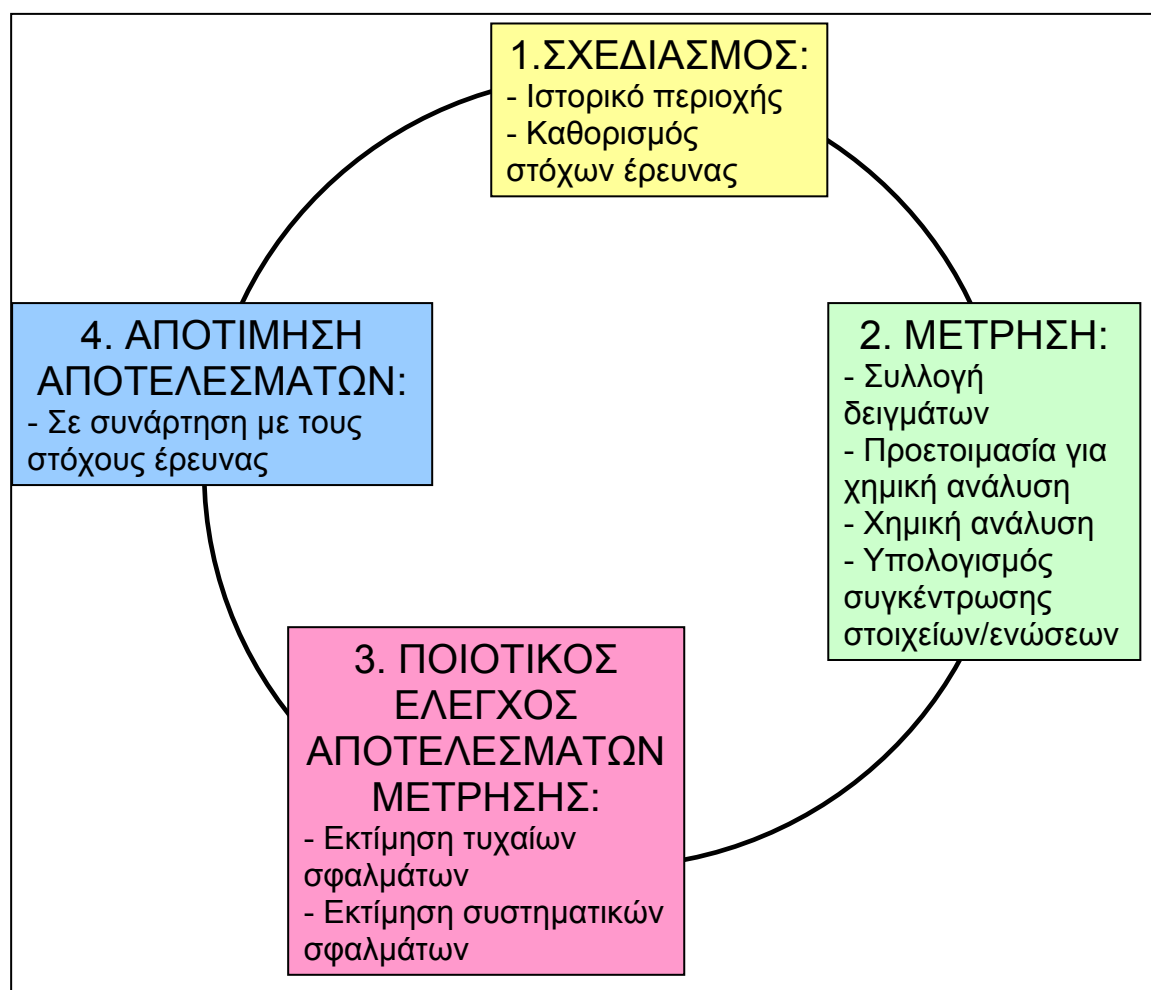
στ) % κατά βάρος οξικό οξύ =  $100 \times \text{g οξικού οξέος} / \text{g διαλύματος} = 164.2 / 820.8 \times 100 = 20\%$

Οι συνήθεις μονάδες για αναφορά αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων είναι τα μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) βάρους. Π.χ. 20 ppm Cu δείχνει ότι το δείγμα περιέχει 20 g Cu σε  $10^6$  g δείγματος. Σύμφωνα με το Διεθνές Σύστημα Μονάδων SI, η μονάδα ppm αντιστοιχεί σε  $\mu\text{g g}^{-1}$  ή  $\text{mg kg}^{-1}$ . Άλλες συνήθεις μονάδες είναι η επί της εκατό συγκέντρωση (%) και μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb), όπου 1 δις είναι  $10^9$ . Για τη μετατροπή από % σε ppm πολλαπλασιάζουμε επί  $10^4$ , δηλαδή  $1\% = 10000\text{ppm}$ . Για τη μετατροπή από ppm σε ppb πολλαπλασιάζουμε επί  $10^3$ , δηλαδή  $1\text{ ppm} = 1000\text{ppb}$ .

Σε δείγματα νερού, οι συγκεντρώσεις συνήθως μετρώνται επί του όγκου και τα αποτελέσματα αναφέρονται σε  $\text{mg l}^{-1}$  ή  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Για αραιά διαλύματα με πυκνότητα  $1\text{g ml}^{-1} = 1\text{mg l}^{-1} = 1\text{ppm}$  και  $1\mu\text{g l}^{-1} = 1\text{ppb}$ , βάρους.

## 2. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Ο σχεδιασμός κάθε προγράμματος εφαρμοσμένης γεωχημικής έρευνας καθορίζεται ανάλογα με τους συγκεκριμένους στόχους της έρευνας. Παραδείγματα στόχων έρευνας στην εφαρμοσμένη γεωχημεία περιλαμβάνουν τον εντοπισμό κοιτασμάτων, τη μελέτη διεργασιών γεωχημικής διασποράς σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, χωροχρονικές μεταβολές ρύπανσης εδαφών, ή τη μελέτη σχέσης γεωχημικών παραμέτρων με άλλες παραμέτρους της βιόσφαιρας και γεώσφαιρας. Σε κάθε περίπτωση η ερευνητική διαδικασία διεξάγεται βάση προκαθορισμένου σχεδίου, σε στάδια όπως φαίνεται διαγραμματικά στην Εικόνα 2.1.



**Εικόνα 2.1:** Στάδια εκτέλεσης προγραμμάτων εφαρμοσμένης γεωχημείας.

Μετά το πρώτο στάδιο του καθορισμού των στόχων της έρευνας ακολουθεί η λήψη γεωχημικών δειγμάτων στο ύπαιθρο. Το πρόγραμμα δειγματοληψίας οργανώνεται πριν από την έναρξη της υπαίθριας εργασίας και εντάσσεται στο **προκαταρκτικό πρόγραμμα** της γεωχημικής διασκόπησης που περιλαμβάνει :

1. Προετοιμασία βασικών γεωχημικών χαρτών στην επιθυμητή κλίμακα. Οι επιλογές των κλιμάκων από τους αναγνωριστικούς στους λεπτομερείς είναι : 1 : 250.000 , 1 : 100.000 , 1 : 50.000 , 1 : 10.000, 1 : 5.000 . Η επιλογή της κλίμακας μπορεί να γίνει με βάση τη διαθεσιμότητα και το κόστος των διεργασιών σμίκρυνσης . Η φωτογραφική σμίκρυνση είναι δαπανηρή και απαιτεί τουλάχιστον μία μέρα , ενώ η χειροκίνητη σμίκρυνση είναι γρήγορη και κοστίζει μόνο το 1/3 της τιμής της φωτογραφικής σμίκρυνσης.
2. Προετοιμασία γεωλογικών , γεωφυσικών, και ραδιομετρικών χαρτών στην ίδια κλίμακα όπως εκείνη που αναφέρεται στην παράγραφο 1.
3. Προκαταρκτική οργάνωση του προγράμματος δειγματοληψίας. Σχεδιάζονται οι τύποι διασκοπίσεων που πρέπει να βασισθούν στη διαθεσιμότητα και στην κατανομή των μέσων δειγματοληψίας , στον βαθμό εδαφοκάλυψης της περιοχής και στη συναγωνιστικότητα κόστους των διαφόρων μεθόδων. Πρέπει να επιλεγεί ο πιο αποτελεσματικός τύπος δειγματοληψίας. Απαιτείται επίσης ανάλυση πολλών στοιχείων (ουράνιο, χαλκός, μόλυβδος, κοβάλτιο, νικέλιο, μολυβδαίνιο, ψευδάργυρος , ± σίδηρος , μαγγάνιο, οργανική ύλη) για να αναγνωρίσουμε τα καθοδηγητικά στοιχεία και τους γεωλογικούς ελέγχους. Οι γεωχημικές διασκοπίσεις πρέπει να συνοδεύονται από αναγνωριστική γεωλογική χαρτογράφηση που χρησιμοποιείται σαν ένας έλεγχος στις μετέπειτα ερμηνείες των γεωχημικών αποτελεσμάτων.
4. Επιλογή εργαστηριακών διευκολύνσεων. Πρέπει να γίνει εκτίμηση της τεχνικής επάρκειας ενός ιδιαίτερου εργαστηριακού οίκου και της ικανότητας να παραδώσει τις υπηρεσίες που υπόσχεται. Η συναγωνιστικότητα του κόστους είναι δευτερεύουσα σε σχέση με την ακρίβεια και την γρήγορη παράδοση των αποτελεσμάτων.

Στη συνέχεια μπορεί να αρχίσει το **υπαίθριο πρόγραμμα**. Στα πρώτα στάδια της υπαίθριας εργασίας , για ένα έμπειρο γεωχημικό χρειάζονται τα ακόλουθα :

1<sup>ov</sup> . Φοιτητές , για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας, οι οποίοι διδάσκονται τις κατάλληλες μεθόδους συλλογής δειγμάτων και την αναγνώριση εδαφικών οριζόντων, οργανικής ύλης , οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου, ζωνών διαρροής, κ.λ.π.

Το πρόγραμμα αυτό εκμάθησης είναι πιθανόν να συνεχίζεται και μία βιβλιοθήκη με σχετικά βιβλία πρέπει να είναι διαθέσιμη για να δίδει απαντήσεις στα προβλήματα όταν ο έμπειρος γεωχημικός δεν είναι διαθέσιμος . Κατά την περίοδο της υπαίθριας εργασίας σε μία διασκόπιση είναι απαραίτητος ένας φοιτητής γεωχημικός ή εδαφολόγος.

2<sup>ov</sup> . Προσανατολιστικές μελέτες για τον προσδιορισμό των τύπων διασκόπισης και των μέσων δειγματοληψίας διεξάγονται κοντά σε γνωστές εμφανίσεις κοιτασμάτων τα οποία αναζητούμε. Αυτές μπορεί να είναι εφαρμόσιμες στην αρχή του προγράμματος και οι τύποι διασκόπισης και τα μέσα δειγματοληψίας μπορεί να αφηθούν στην διακριτικότητα του γεωχημικού, που βασίζεται στην προσωπική του πείρα και σε μία ανασκόπηση της βιβλιογραφίας. Μελέτες γύρω από εμφανίσεις άλλων τύπων μετάλλων μπορεί να είναι καθοδηγητικές στον προσδιορισμό της ισχύος των μηχανικών ή και υδρομορφικών διεργασιών διασποράς. Η πραγματική προσανατολιστική εργασία μπορεί να διεξαχθεί στο τέλος της πρώτης υπαίθριας περιόδου ή ίσως και αργότερα .

3<sup>ov</sup> . Το πρόγραμμα δειγματοληψίας περιλαμβάνει τη συλλογή ενός σχετικά σταθερού αριθμού δειγμάτων ανά μονάδα επιφάνειας . Γενικά η υπερδειγματοληψία δεν αποτελεί τόσο αυστηρά ένα πρόβλημα εκτός εάν η επιπρόσθετη δειγματοληψία κρατά το προσωπικό για πολύ χρόνο μακριά και έτσι καθυστερεί η μελέτη περιοχών με συγκρίσιμο οικονομικό δυναμικό .



4<sup>ο</sup>. Συστηματική – καταγραφή δεδομένων: Υπολογίζονται οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας με υπολογιστή. Σημειώσεις υπαίθρου με τα χαρακτηριστικά της θέσης δειγματοληψίας και τις περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής είναι απαραίτητες. Φωτογραφίες για απεικόνιση των θέσεων δειγματοληψίας είναι επίσης βοηθητικές.

5<sup>ο</sup>. Προπαρασκευή δείγματος : Εξαρτάται από την διάρκεια του προγράμματος και το είδος προετοιμασίας και μπορεί να μην κοστίζει πολύ όταν γίνεται συνήθως στην υπαίθρια σκηνή, ιδιαίτερα εάν μετράται το pH του εδάφους .

6<sup>ο</sup>. Πρόγραμμα ποιοτικού ελέγχου των αποτελεσμάτων: Η επαναληψιμότητα της δειγματοληψίας ελέγχεται με συλλογή διπλών δειγμάτων , για παράδειγμα στο 10% των θέσεων δειγματοληψίας. Η εργαστηριακή (αναλυτική) ακρίβεια ελέγχεται με εισαγωγή υλικών αναφοράς γνωστής σύστασης για την εκτίμηση συστηματικών σφαλμάτων και επανα-αναλυθέντων δειγμάτων που υποβλήθηκαν με ένα νέο αριθμό δείγματος για την εκτίμηση τυχαίων σφαλμάτων.

7<sup>ο</sup>. Σχεδίαση των γεωχημικών αποτελεσμάτων στο ύπαιθρο: Εάν η εκτέλεση των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων στο εργαστήριο είναι αρκετά γρήγορη , μπορεί να σχεδιασθούν υπαίθριοι χάρτες απεικόνισης των αποτελεσμάτων που είναι καθοδηγητικοί στην προσπάθεια της εφαρμοσμένης έρευνας .

8<sup>ο</sup>. Ορισμός των ανώμαλων συνθηκών : Είναι σημαντικό να ορίσουμε μόνο ένα μικρό ποσοστό των δειγμάτων σαν γεωχημικά ανώμαλων .Υπάρχει ποικιλία μηχανισμών για τον προσδιορισμό της ανωμαλίας που περιλαμβάνουν στατιστική ανάλυση και αντικειμενικές μεθόδους .

9<sup>ο</sup>. Ερμηνεία αποτελεσμάτων για υπαίθρια χρήση και για την μετέπειτα αξιολόγηση σε συνάρτηση με τους στόχους έρευνας.

### 3. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

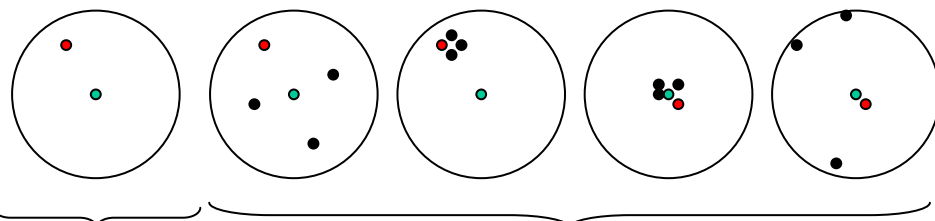
#### 3.1 Εισαγωγή

Στην εφαρμοσμένη γεωχημεία, το αληθές περιεχόμενο σε στοιχεία ενός αναλυμένου δείγματος δεν είναι ποτέ γνωστό λόγω σφαλμάτων κατά τη διαδικασία της δειγματοληψίας και της χημικής ανάλυσης. Τα σφάλματα αυτά επηρεάζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μέτρησης (measurement uncertainty) και είναι δυνατό να έχουν περισσότερο ή λιγότερο σημαντικές συνέπειες στην ακόλουθη αποτίμηση των αποτελεσμάτων και τη λήψη αποφάσεων ανάλογα με τους εκάστοτε στόχους της έρευνας. Ο όρος "ποιοτικός έλεγχος" (quality control) αναφέρεται στην ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης (και αποτελεί μια απαραίτητη διαδικασία που προηγείται της αποτίμησης των αποτελεσμάτων σε κάθε γεωχημική έρευνα).

#### 3.2 Ορολογία

Μερικοί σημαντικοί όροι, σχετικοί με τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων μέτρησης παρουσιάζονται στη συνέχεια και απεικονίζονται γραφικά στην Εικόνα 3.1.

- **Αξιοπιστία αποτελεσμάτων μέτρησης (measurement uncertainty):** Το εύρος τιμών αποτελεσμάτων μέτρησης που περιέχει την πραγματική τιμή του αναλυτή με μεγάλη πιθανότητα.
- **Τυχαίο σφάλμα (random error):** Δικατευθυνόμενο σφάλμα, εξουδετερώνεται με αύξηση αριθμού μετρήσεων, προέρχεται από μη μόνιμες αιτίες.
- **Συστηματικό σφάλμα ή καθορισμένο (systematic error):** Μονοκατευθυνόμενο σφάλμα όσες φορές κι αν επαναληφθεί η μέτρηση, σταθερό για σειρά μετρήσεων, μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένες αιτίες.
- **Επαναληψιμότητα (precision) ή ακρίβεια -κατά ΕΛΟΤ:** Χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων. Εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση,  $s$  (standard deviation). Για μικρό αριθμό μετρήσεων η τυπική απόκλιση δίνεται από τον τύπο:  
$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}$$
, όπου  $\bar{x}$  η μέση τιμή της σειράς μετρήσεων και  $n$  το πλήθος των μετρήσεων.  
Οφείλεται σε τυχαίο σφάλμα και χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίησή του.
- **Διακύμανση ή διασπορά ή μεταβλητότητα τιμών αποτελεσμάτων (variance):** Το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης,  $s^2$
- **Ακρίβεια (accuracy) ή ορθότητα-κατά ΕΛΟΤ:** Το μέτρο εγγύτητας της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή. Η διαφορά μπορεί να οφείλεται σε τυχαίο ή συστηματικό σφάλμα.



	Μιας μέτρησης	Σειράς μετρήσεων (μεθόδου)			
		Μεγάλο	Μεγάλο	Μικρό	Μικρό
<b>Σφάλμα</b>	Μεγάλο	Μεγάλο	Μεγάλο	Μικρό	Μικρό
<b>Επαναληψιμότητα μεθόδου</b>	Άγνωστη	Φτωχή	Καλή	Καλή	Φτωχή
<b>Ακρίβεια μεθόδου</b>	Άγνωστη	Καλή	Φτωχή	Καλή	Φτωχή
<b>Αξιοπιστία αποτελεσμάτων μεθόδου</b>	Φτωχή	Φτωχή	Φτωχή	Καλή	Φτωχή
<b>Πραγματική τιμή αναλυτή</b>	○				
<b>Αποτέλεσμα μέτρησης</b>	●				

Εικόνα 3.1: Γραφική απεικόνιση εννοιών αξιοπιστίας αποτελεσμάτων μέτρησης.

### 3.3 Πηγές σφαλμάτων

Συνήθεις πηγές συστηματικών (+) ή τυχαίων ( $\pm$ ) σφαλμάτων κατά τη γεωχημική δειγματοληψία και ανάλυση περιλαμβάνουν:

#### Δειγματοληψία

- Μόλυνση λόγω εξοπλισμού δειγματοληψίας (+)
- Μη ακριβής μέθοδος δειγματοληψίας (συνήθως (+) π.χ. δειγματοληψία του ορίζοντα A αντί του B)
- Λάθη στην αρίθμηση των σακουλών δειγματοληψίας ( $\pm$ )
- Λάθη στην ακριβή καταγραφή της υπαίθριας θέσης δειγματοληψίας ( $\pm$ )

#### Προπαρασκευή Δείγματος

- Μόλυνση κατά το κοσκίνισμα (+)
- Αποτυχία να διατηρήσουμε το σωστό μέγεθος κλάσματος ( $\pm$ )
- Λάθη στην αρίθμηση των σακουλών ή φιαλιδίων ( $\pm$ )

#### Χημική Ανάλυση

- Σφάλματα στη ζύγιση του δείγματος ( $\pm$ )
- Λάθη στην αρίθμηση των δοκιμαστικών σωλήνων ( $\pm$ )
- Σφάλματα στη μέθοδο διαλυτοποίησης, π.χ. σφάλματα ογκομέτρησης ( $\pm$ )

- Μόλυνση των αντιδραστηρίων (+) π.χ. απεσταγμένο νερό , HCl , HNO<sub>3</sub>
- Μόλυνση των υαλικών (+) π.χ. δοκιμαστικών σωλήνων κλπ.
- Σφάλματα στην προπαρασκευή των standards (±), π.χ. ζύγιση, αραίωση
- Μόλυνση των standards (+)
- Σφάλματα βαθμονόμησης οργάνου μέτρησης (+)
- Σφάλματα ρύθμισης οργάνου μέτρησης (+) π.χ. φλόγα AAS, μήκος κύματος
- Drift οργάνου (+)
- Μεταβολές στη θερμοκρασία της φλόγας / σύστασης (±)
- Ηλεκτρονικός θόρυβος (±)
- Παράλλαξη στην ανάγνωση (±)
- Ανομοιόμορφη εξαέρωση του δείγματος (±) (φράξιμο του εξαερωτού / φλόγας)

### 3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού επαναληψιμότητας και ακρίβειας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης

#### • Επαναληψιμότητα

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης αποτελεί τον τρόπο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης και εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση  $s$  μιας σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Η επαναληψιμότητα,  $p$ , εκφράζεται κανονικά επί τη βάσει ενός εκατοστιαίου ποσοστού στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95% δηλαδή σε δύο σταθερές αποκλίσεις επί εκάστης πλευράς της μέσης τιμής  $\bar{x}$ .

$$p = 100 \cdot 2s / \bar{x}$$

*Παράδειγμα:*

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητα μιας αναλυτικής μεθόδου για προσδιορισμό ουρανίου στο νερό ενός ποταμού. Για το σκοπό αυτό, ένα δείγμα ποτάμιου νερού αναλύθηκε 4 φορές με τη συγκεκριμένη μέθοδο και έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

	Ανάλυση 1	Ανάλυση 2	Ανάλυση 3	Ανάλυση 4
U (μg l <sup>-1</sup> )	4	8	2	6

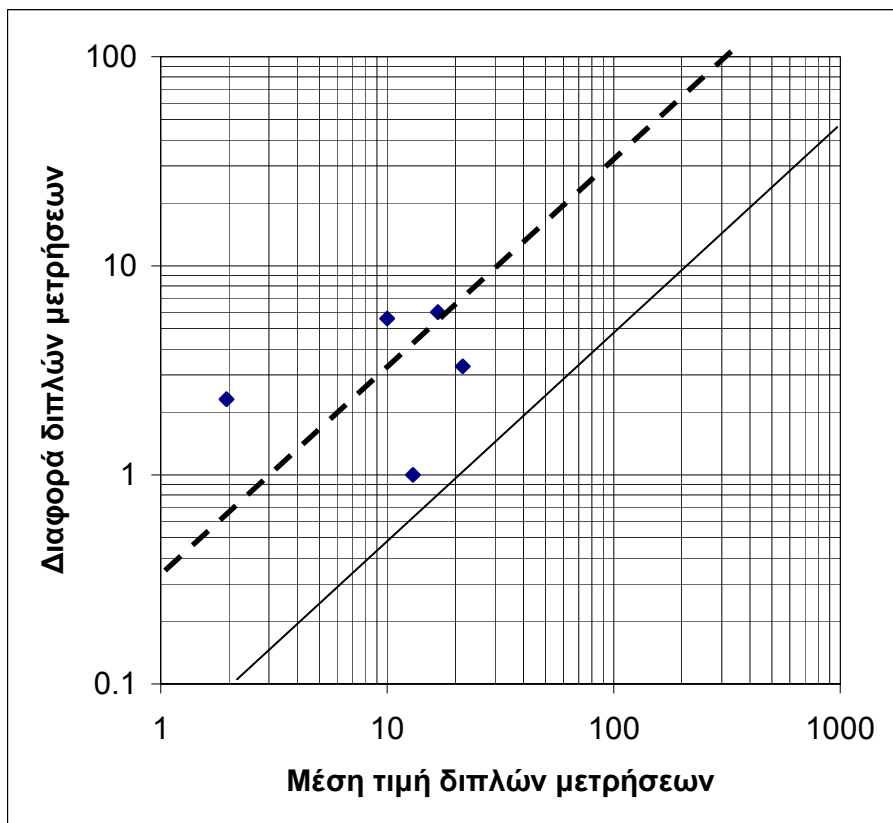
Μέση τιμή μετρήσεων:  $\bar{x} = \Sigma x / n = (4 + 8 + 2 + 6) / 4 = 5 \mu\text{g l}^{-1}$

Τυπική απόκλιση:  $s = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{5} = 2.236 \mu\text{g l}^{-1}$

Επαναληψιμότητα:  $p = 100 \cdot 2s / \bar{x} = 200 * 2.236 / 5 = 103\%$  (Φτωχή)

Το θέμα του κόστους της δειγματοληψίας, της προετοιμασίας και της ανάλυσης των γεωχημικών δειγμάτων λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας στον αριθμό των επαναλήψεων της μέτρησης, έτσι ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται συνήθως βάσει ενός ποσοστού διπλών δειγμάτων (συνήθως 10%) επί του συνόλου των δειγμάτων της γεωχημικής διασκόπησης. Η επαναληψιμότητα στην περίπτωση διπλών μετρήσεων υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή και την απόλυτη διαφορά μεταξύ των ζευγών μετρήσεων (Ramsey, 1994). Η μέθοδος αυτή δίνει πιο

αξιόπιστα αποτελέσματα εφ'όσον η τιμή της τυπικής απόκλισης μονάχα 2 μετρήσεων δεν αποτελεί στέρεα στατιστική βάση. Ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται με χρήση «γραφημάτων επαναληψιμότητας 10%» (Εικόνα 3.2) στα οποία προβάλλονται οι μέσες τιμές και οι απόλυτες διαφορές των ζευγών μετρήσεων.



**Εικόνα 3.2:** Γράφημα επαναληψιμότητας 10%. Η διαγώνια συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει τη διάμεση τιμή για επαναληψιμότητα 10%.

*Παράδειγμα:*

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητα μιας αναλυτικής μεθόδου (analytical precision) για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης αρσενικού σε 50 δείγματα ιζημάτων ρεμάτων. Για το σκοπό αυτό εκτελούμε διπλές αναλύσεις (A1, A2) σε  $n = 5$  τυχαία επιλεγμένα δείγματα (10% του συνόλου των δειγμάτων), οι οποίες δίνουν τα εξής αποτελέσματα:

ΔΕΙΓΜΑ	A1 As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	A2 As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Μέση τιμή	Διαφορά $d$ (A1-A2)	$ d $
Δ3	3.1	0.8	1.95	2.3	2.3
Δ9	13.5	12.5	13	1.0	1.0
Δ26	13.7	19.7	16.70	-6.0	6.0
Δ38	12.8	7.2	10	5.6	5.6
Δ47	22.9	19.6	21.55	3.3	3.3

Οι μέσες τιμές και οι διαφορές των διπλών μετρήσεων προβάλλονται στο γράφημα της Εικόνας 2 και η νέα γραμμή της διάμεσης τιμής των σημείων που προβάλλονται (διακεκομμένη) χαράσσεται παράλληλα στην διάμεση του 10%.

Η τιμή της διαφοράς που αντιστοιχεί στη μέση τιμή  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  είναι  $32 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Υποθέτοντας ότι η τιμή αυτή είναι μια εκτίμηση της τυπικής απόκλισης  $s$ , η επαναληψιμότητα των μετρήσεων της χημικής ανάλυσης υπολογίζεται ως:  $p = 2s = 64\%$

Με τη μέθοδο των διπλών μετρήσεων είναι δυνατός ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας και επομένως η ποσοτικοποίηση των τυχαίων σφαλμάτων στα διάφορα στάδια της μέτρησης π.χ. σφάλματα δειγματοληψίας με συλλογή διπλών δειγμάτων στο ύπαιθρο, σφάλματα στη ζύγιση με διπλές ζυγίσεις κλπ. Η ολική επαναληψιμότητα της μεθόδου προκύπτει με άθροιση των επί μέρους τιμών διακύμανσης ( $s^2$ ) που υπολογίζονται σε κάθε στάδιο.

### • Απόλυτη ακρίβεια

Η απόλυτη ακρίβεια έχει μεγαλύτερη σημασία για ορισμένους στόχους έρευνας της εφαρμοσμένης γεωχημείας. Ειδικά, η απόλυτη ακρίβεια μας ενδιαφέρει όταν τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας πρόκειται να συγκριθούν:

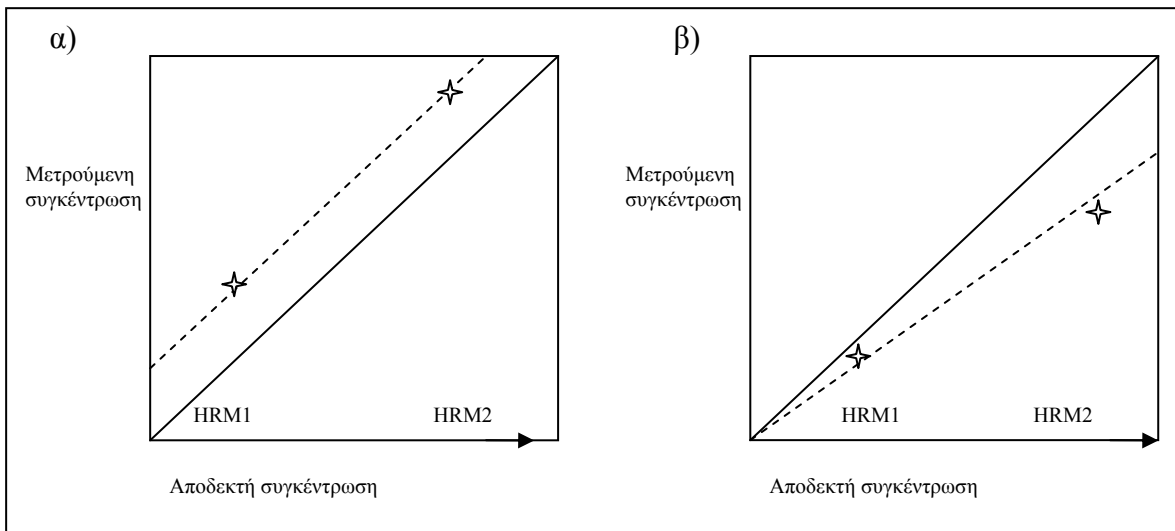
- με αποτελέσματα άλλων ερευνητών
- με συγκεντρώσεις του ίδιου αναλυτή σε μια άλλη περιοχή
- με συγκεντρώσεις του ίδιου αναλυτή σε άλλο μέσο (π.χ. πέτρωμα, έδαφος)
- με επιτρεπτά όρια ρύπανσης

Συστηματικά αναλυτικά σφάλματα υπολογίζονται με ανάλυση πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (Certified Reference Materials) γνωστής συγκέντρωσης αναλυτή, συγχρόνως με την ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά των πιστοποιημένων δειγμάτων συνοψίζονται στα εξής:

- είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες,
- είναι σταθερά και οι μεταβολές του περιβάλλοντος δεν επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του αναλυτή,
- είναι ομοιογενή,
- χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη «αποδεκτή τιμή» συγκέντρωσης του αναλυτή η οποία έχει προκύψει από επαναλαμβανόμενες αναλύσεις του δείγματος από διαφορετικά εργαστήρια και μεθόδους .

Πιστοποιημένα δείγματα διατίθενται στο εμπόριο από διάφορους οργανισμούς π.χ. USGS των ΗΠΑ, BCR της ΕΕ κλπ. Ένας περιοριστικός παράγοντας στη χρήση τους σε αναλύσεις ρουτίνας είναι το υψηλό τους κόστος. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται σε κάθε εργαστήριο ειδικά παρασκευασμένα δείγματα που έχουν αναλυθεί πολλές φορές και θεωρούνται γνωστής συγκέντρωσης. Τα δείγματα αυτά είναι γνωστά ως House Reference Materials (HRMs).

Σε κάθε αναλυτική σειρά δειγμάτων περιλαμβάνονται τουλάχιστο 2 HRMs, αντιπροσωπευτικά του υλικού της μήτρας και του εύρους των συγκεντρώσεων του αναλυτή. Η σύγκριση της μετρούμενης συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς, τα οποία αναλύονται συγχρόνως με τα άγνωστα δείγματα, μπορεί να αποκαλύψει συστηματικές διαφορές στα αποτελέσματα της ανάλυσης (bias). Οι διαφορές αυτές μπορεί να παραμένουν σταθερές για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του αναλυτή (translational bias) ή να μεταβάλλονται με αύξηση της συγκέντρωσης (rotational bias) (Εικόνα 3.3).



**Εικόνα 3.3:** Διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων με χρήση δύο δειγμάτων αναφοράς (HRM1, HRM2). α) σταθερό σφάλμα για όλο το εύρος συγκεντρώσεων (translational bias), β) μεταβαλλόμενο σφάλμα στο εύρος συγκεντρώσεων (rotational bias).

## 4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

### 4.1 Εισαγωγή

Από τότε που ο ALAN WALSH (1955) εισήγαγε τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποδείχτηκε ότι αυτή είναι η πιο πρόσφορη τεχνική χημικής ανάλυσης που δόθηκε ποτέ στον αναλυτικό χημικό. Η μεγάλη σημασία της τεχνικής αυτής φαίνεται από το γεγονός ότι 60 μέχρι 70 περίπου στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν σε συγκεντρώσεις που μπορεί να κυμαίνονται από ίχνη μέχρι μακροποσότητες. Η μέθοδος δεν περιορίζεται μόνο σε υδατικά διαλύματα αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οργανικοί διαλύτες ή μείγματα υδατικών και οργανικών διαλυμάτων. Μερικές φορές μάλιστα τα τελευταία διαλύματα είναι περισσότερο πλεονεκτικά για την ανάλυση.

Σπάνια χρειάζεται απομάκρυνση χημικών συστατικών από το διάλυμα και έτσι η ανάλυση με το φασματογράφο ατομικής απορρόφησης είναι πολύ γρήγορη. Σήμερα η ενόργανη χημική ανάλυση έχει καθιερωθεί έναντι της κλασσικής μεθόδου. Η επιλεγμένη ενόργανη τεχνική ανάλυσης για να βρει εφαρμογή θα πρέπει να είναι ακριβής, γρήγορη και οικονομική. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης εκπληρώνει τους όρους αυτούς σε εξαιρετικά μεγάλο βαθμό και γι' αυτό έχει καθιερωθεί.

### 4.2 Βασική αρχή

Η ατομική απορρόφηση στηρίζεται στην αρχή ότι τα άτομα όταν βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο της ενέργειάς τους (θεμελιώδης κατάσταση) έχουν την ικανότητα να απορροφούν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Εάν ένα διάλυμα κάποιου στοιχείου εκνεφελωθεί σε μία φλόγα ( π.χ. σύστημα αέρα ακετυλενίου ) θα δημιουργηθεί ένας ατμός από άτομα του στοιχείου που βρίσκεται στο διάλυμα. Μερικά από τα άτομα αυτά διεγείρονται σ' ένα υψηλότερο επίπεδο ενέργειας έτσι ώστε εκπέμπουν μία ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Τα περισσότερα όμως άτομα παραμένουν στη θεμελιώδη κατάστασή τους και έχουν την ικανότητα να απορροφούν ακτινοβολία του ίδιου μήκους κύματος που θα εξέπεμπαν αν διεγείροντο. Έτσι, αν ακτινοβολία αυτού του μήκους κύματος περάσει μέσα από τη φλόγα που βρίσκονται τα άτομα, ένα μέρος της θα απορροφηθεί και η απορρόφηση θα είναι συνάρτηση της πυκνότητας των ατόμων στη φλόγα. Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης η οποία έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα έναντι της φασματοσκοπίας εκπομπής:

- 1) Η μέθοδος είναι πολύ εξειδικευμένη διότι τα άτομα του στοιχείου απορροφούν μόνο την ακτινοβολία του δικού τους χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Γι αυτό οι φασματικές παρεμβολές, που δημιουργούν τόσα προβλήματα στη φασματοσκοπία εκπομπής, περιορίζονται.
- 2) Επειδή ο αριθμός των ατόμων που δίνει την ένδειξη της απορρόφησης είναι πολύ μεγάλος, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας της φλόγας επιδρούν πολύ λιγότερο από ότι στην περίπτωση της εκπομπής όπου μόνο ένας μικρός αριθμός ατόμων δίνει την ένδειξη.

### 4.3 Βασικά τμήματα του φασματογράφου ατομικής απορρόφησης

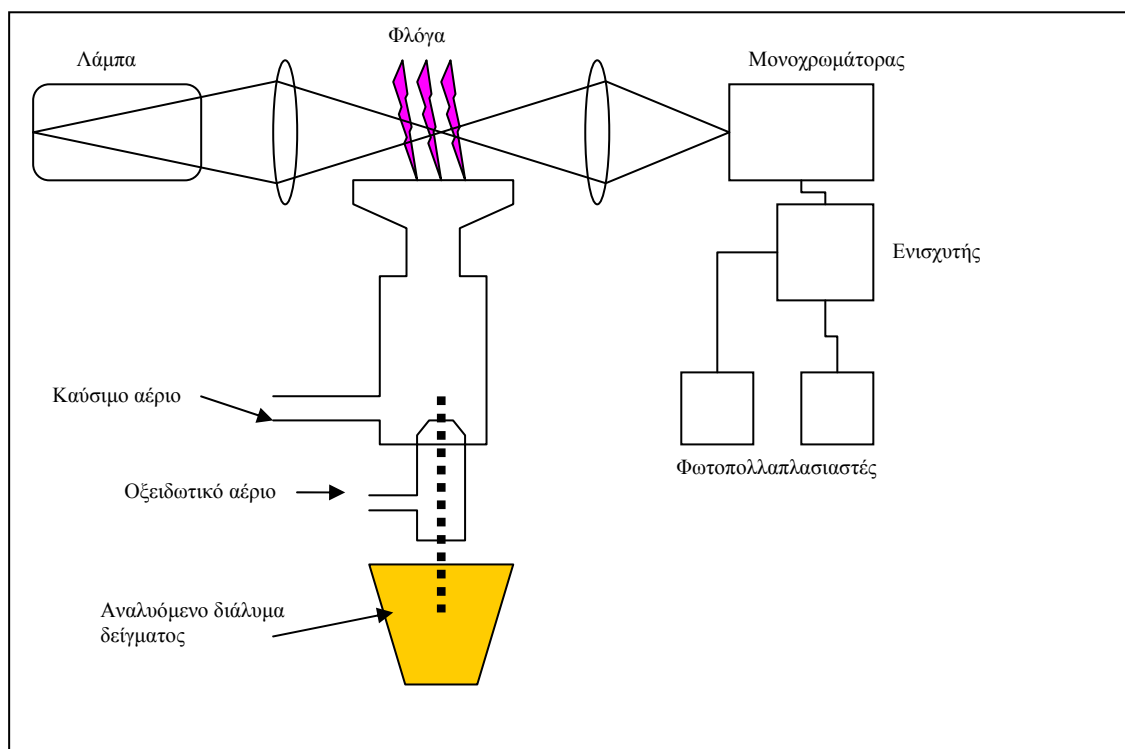
Ο φασματογράφος ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

- 1) Μία σταθερή πηγή φωτός. Αυτή είναι μία λυχνία του στοιχείου που θέλουμε να αναλύσουμε, περιέχει νέον ή αργόν και εκπέμπει το φάσμα του στοιχείου.



- 2) Μία φλόγα από την οποία περνάει το φάσμα του στοιχείου και στην οποία διοχετεύεται με σταθερή ταχύτητα το διάλυμα του δείγματος. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι αρκετά υψηλή ώστε να δημιουργείται ατμός από άτομα του στοιχείου .
- 3) Ένα μονοχρωμάτορα ο οποίος απομονώνει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος και το οδηγεί στο φωτοπολλαπλασιαστή.
- 4) Ένα φωτοπολλαπλασιαστή ο οποίος ανιχνεύει την ένταση του φωτός

Τα τμήματα του φασματογράφου ατομικής απορρόφησης φαίνονται διαγραμματικά στην Εικόνα 4.1.



**Εικόνα 4.1:** Σχηματικό διάγραμμα συστήματος Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.

#### 4.4 Παρεμβολές (Interferences)

Γενικά η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης έχει πολύ μικρότερες παρεμβολές (interferences) σε σύγκριση με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους. Όταν περνάει φως μέσα από μία φλόγα αυτό απορροφάται όχι μόνο από τα άτομα του στοιχείου που αναλύεται αλλά και από την ίδια τη φλόγα ή και από άτομα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στο διάλυμα. Εάν η φασματική γραμμή του στοιχείου που αναλύεται δεν μπορεί να διαχωριστεί από τις φασματικές γραμμές των άλλων στοιχείων, τότε από την προσθήκη των δύο ενδείξεων προκύπτει ένα θετικό σφάλμα. Αυτό είναι γνωστό σαν φασματική παρεμβολή (spectral interference).

Ένα είδος φασματικής παρεμβολής είναι η μοριακή απορρόφηση που είναι έντονη σε διαλύματα που περιέχουν πολλά άλατα (Angino and Billings, 1967). Παρ'όλο που η μοριακή απορρόφηση ήταν γνωστή από το 1961 πέρασαν αρκετά χρόνια μέχρι να δοθούν μέθοδοι για τη διόρθωση της. Στην αρχή η μοριακή απορρόφηση ήταν γνωστή σαν διάχυση του φωτός (light scattering) και αποδίδονταν σε σωματίδια αλάτων που βρίσκονται στη φλόγα και εμποδίζουν τη διέλευση του φωτός. Αργότερα διάφοροι ερευνητές έδειξαν ότι πολλές παρεμβολές στην πραγματικότητα

προκαλούνται από την απορρόφηση του φωτός από μόρια όπως π.χ. SrO, Ca(OH)<sub>2</sub>. Η μοριακή απορρόφηση γίνεται πιο έντονη στα μικρότερα μήκη κύματος.

Έχει αναφερθεί ότι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι πρακτικά απαλλαγμένη από φασματικές παρεμβολές, διότι το κάθε στοιχείο μπορεί να απορροφά μόνο φως του δικού του χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Υποστηρίζεται ότι οι παρεμβολές στη τεχνική αυτή περιορίζονται στα φαινόμενα που επιδρούν στον αριθμό των ατόμων που φτάνουν στη φλόγα και συνοψίζονται στα ακόλουθα:

1. Αύξηση της απορρόφησης που οφείλεται σε υψηλή αναρρόφηση του διαλυτικού μέσου, ιδιαίτερα στη περίπτωση που χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης ή μείγμα οργανικού και υδατικού διαλύτη.
2. Μείωση της απορρόφησης που οφείλεται στο σχηματισμό ενώσεων οι οποίες δεν διασπώνται στη φλόγα. Πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου παρεμβολής είναι η μείωση της απορρόφησης που προκύπτει από το σχηματισμό Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> στην ανάλυση Ca, όταν χρησιμοποιείται φλόγα αέρα/ακετυλενίου.
3. Μείωση της απορρόφησης που οφείλεται σε ιονισμό των ατόμων. Για παράδειγμα όταν διάλυμα Ca εκνεφελωθεί σε φλόγα N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, στη θερμοκρασία αυτή ένα μέρος των ατόμων Ca ιονίζονται με αποτέλεσμα να μην απορροφούν το χαρακτηριστικό τους μήκος κύματος. Έτσι προκύπτει μια μείωση της ολικής απορρόφησης.
4. Μείωση της απορρόφησης που οφείλεται σε διαφορές μεταξύ των προτύπων (standards) διαλυμάτων και του δείγματος. Για παράδειγμα όταν το δείγμα, εκτός του αναλυτή περιέχει και άλλα στοιχεία σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τότε αυτό απορροφάται με μικρότερη ταχύτητα από ότι τα πρότυπα διαλύματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο αριθμός των ατόμων που φτάνουν στη φλόγα στη μονάδα του χρόνου να είναι μικρότερος και η απορρόφηση μικρότερη.

#### 4.5 Χειρισμός του οργάνου

Το όργανο ρυθμίζεται ώστε να δίνει ένδειξη 0 όταν απορροφάται το τυφλό (blank) διάλυμα. Στη συνέχεια γίνονται μετρήσεις σε διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων (standards solutions) και στα άγνωστα δείγματα. Οι τιμές που παίρνουμε για τα άγνωστα δείγματα συγκρίνονται με τις γραφικές παραστάσεις που κατασκευάζονται από τα πρότυπα διαλύματα.

Η ρύθμιση των παραμέτρων που επιδρούν στη μέτρηση περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

##### *Το σύστημα της φλόγας*

Οι καλύτερες συνθήκες κατορθώνονται με την εκλογή του ύψους του καυστήρα, της ταχύτητας ροής του οξειδωτικού αερίου (αέρας ή N<sub>2</sub>O) και του ακετυλενίου, έτσι ώστε όταν απορροφάται το κατάλληλο standard διάλυμα να πετυχαίνεται το μέγιστο της απορρόφησης. Η πιο συνηθισμένη φλόγα που χρησιμοποιείται είναι το σύστημα αέρα/ακετυλενίου και η ροή του ακετυλενίου διαφέρει από στοιχείο σε στοιχείο. Για μερικά στοιχεία όπως π.χ. Ca, Mg, χρειάζεται φλόγα πλούσια σε ακετυλένιο, ενώ το Cr χρειάζεται φλόγα με πολύ λίγο φως. Για την ανάλυση Mo πρέπει η φλόγα να είναι κίτρινη.

Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία της φλόγας τόσο μικρότερο είναι το σφάλμα που προκύπτει από τις χημικές παρεμβολές. Για παράδειγμα η χημική παρεμβολή που προκαλείται από Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> κατά την ανάλυση Ca σε φλόγα αέρα/ακετυλενίου θα μπορούσε να αποφευχθεί με τη χρήση N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Επειδή μερικά στοιχεία όπως το Ca έχουν τη τάση να σχηματίζουν ιόντα σε υψηλές θερμοκρασίες, τα οποία δεν απορροφούν την ακτινοβολία, η χρήση της φλόγας με υψηλή θερμοκρασία προκαλεί μείωση της απορρόφησης. Στην περίπτωση του Ca η μείωση της απορρόφησης μπορεί να αντιμετωπιστεί με την προσθήκη KCl στο διάλυμα του δείγματος. Επειδή το K δίνει ιόντα πιο εύκολα από το Ca αυτά συγκεντρώνονται στη φλόγα και εμποδίζουν τον ιονισμό του Ca. Έτσι η απορρόφηση αυξάνεται σημαντικά και τελικά πετυχαίνεται η εμπόδιση της παρεμβολής  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  στην ανάλυση.

Παρ' όλο που η απορρόφηση του Cr στη θερμότερη φλόγα  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  είναι μικρότερη από την απορρόφηση του στη φλόγα αέρα/ακετυλενίου, αυτή είναι απαλλαγμένη από τη μείωση που προκαλείται από το Fe στη ψυχρότερη φλόγα. Η απορρόφηση του Mo στη φλόγα  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  είναι περισσότερο γραμμική απ' ό,τι στη φλόγα αέρα/ακετυλενίου με παρόμοια ευαισθησία και σταθερότητα.

### **Μήκος κύματος**

Η εκλογή του μήκους κύματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην επιτυχία των μετρήσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτή περιορίζεται στην απλή εκλογή του μήκους κύματος με τη μεγαλύτερη απορρόφηση. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου χρειάζεται περισσότερη μελέτη.

Οι διάφορες φλόγες εκπέμπουν φως σε διάφορες περιοχές του φάσματος. Η φλόγα αέρα/ακετυλενίου δίνει μια σειρά από μέγιστα στη περιοχή μεταξύ 3200 Å και 4200 Å, ενώ η μεγαλύτερη εκπομπή της φλόγας  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  παρατηρείται μεταξύ 3500 Å και 4400 Å. Η εκπομπή αυτή είναι γνωστή σαν αναλυτικός θόρυβος (background noise) και επηρεάζει την εκλογή του μήκους κύματος σε συγκεκριμένες μετρήσεις. Επομένως η εκλογή του μήκους κύματος εξαρτάται από τη φλόγα που χρησιμοποιείται, που με τη σειρά της εξαρτάται από τις χημικές παρεμβολές που πρέπει να αντιμετωπισθούν. Για παράδειγμα για την ανάλυση Cr στο χάλυβα χρησιμοποιείται φλόγα  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  για να αποφευχθεί η παρεμβολή Fe, που παρατηρείται στη ψυχρότερη φλόγα αέρα/ακετυλενίου. Με τη φλόγα  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  ο αναλυτικός θόρυβος στις πιο ευαίσθητες γραμμές 3578 και 3594 Å είναι πολύ υψηλός. Γι αυτό είναι αναγκαία η χρήση της γραμμής 4254 Å που είναι πιο σταθερή, παρ' όλο που αυτή δίνει μικρότερη απορρόφηση.

### **Τα διαλύματα**

Η κατάσταση των διαλυμάτων είναι η τρίτη παράμετρος που μπορεί να ρυθμιστεί από τον γεωχημικό έτσι ώστε να αυξηθεί η ευαισθησία της ανάλυσης. Για παράδειγμα, η ευαισθησία αυξάνεται με την προσθήκη αντιδραστηρίων που έχουν την ικανότητα να εμποδίζουν τις χημικές παρεμβολές. Η παρεμβολή του  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  εμποδίζεται με προσθήκη χλωριούχου λανθανίου ή EDTA στα διαλύματα. Παρ' όλο που το τελικό αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις είναι το ίδιο η δράση των δύο αντιδραστηρίων είναι διαφορετική. Το χλωριούχο λανθάνιο οδηγεί στο σχηματισμό φωσφορικού λανθανίου κι έτσι απελευθερώνονται άτομα Ca για να δώσουν απορρόφηση στη φλόγα. Με την προσθήκη EDTA σχηματίζεται πιο εύκολα η ένωση Ca-EDTA παρά  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Το Ca-EDTA διασπάται στη φλόγα για να δώσει άτομα Ca που είναι ελεύθερα να απορροφήσουν ακτινοβολία.

### ***Όριο ανίχνευσης και ακρίβεια των αναλύσεων***

Σαν όριο ανίχνευσης ορίζεται η μικρότερη συγκέντρωση στοιχείου που μπορεί να προσδιοριστεί με βεβαιότητα 95%. Η ακρίβεια των αναλύσεων ελέγχεται με δύο τρόπους. Σε κάθε σειρά αναλύσεων τοποθετούνται 10% διπλά δείγματα από τα οποία υπολογίζεται το % τυχαίο σφάλμα για κάθε στοιχείο. Η απόλυτη ακρίβεια (συστηματικό σφάλμα) ελέγχεται με την παρεμβολή στη σειρά των δειγμάτων και κάποιου δείγματος αναφοράς του οποίου η χημική σύσταση είναι γνωστή. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων που παίρνουμε για τα δείγματα αυτά με τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί προηγουμένως για τα ίδια δείγματα αποτελεί το μέτρο της ακρίβειας των αναλύσεων. Περισσότερες πληροφορίες για τον ποιοτικό έλεγχο των αναλυτικών αποτελεσμάτων δίνονται στο Κεφάλαιο 3.

## 5. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 1 –

### **ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΚΟΥ: ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝ ΨΥΧΡΩ**

#### 5.1 Μέθοδος

1. Ζυγίζουμε 0.1 g δείγματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (16x150 mm).
2. Προσθέτουμε 1 ml HCl 1:1
3. Προσθέτουμε 10 ml ρυθμιστικού διαλύματος χαλκού
4. Προσθέτουμε 1 ml διαλύματος βικινολίνης
5. Καλύπτουμε τον δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούμε ισχυρά για 30 δευτερόλεπτα.
6. Αφήνουμε το στρώμα της ισοαμλικής αλκοόλης να ξεχωρίσει και συγκρίνουμε το ερυθρό χρώμα με μια σειρά standards χαλκού.

$$7. \quad Cu(ppm) = \frac{\text{Micrograms}(\mu\text{g}) \text{ standard}}{\text{Βάρος δείγματος (g)}} \times \frac{\text{Όγκος διαλυμένου δείγματος (ml)}}{\text{ληφθείς όγκος διαλ. δείγματος (ml)}}$$

$$Cu(ppm) = \frac{\text{Micrograms}(\mu\text{g}) \text{ standard}}{0.1} \times \frac{1}{1} = \text{Micrograms}(\mu\text{g}) \text{ standard} \times 10$$

#### 5.5 Παρασκευή μαρτύρων (STANDARDS)

Παίρνουμε 7 δοκιμαστικούς σωλήνες (16X150mm) .Σε κάθε ένα από τους 7 δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτουμε 10ml ρυθμιστικού διαλύματος .

---

- 1) Προσθέτουμε αντίστοιχα 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 και 0.6 ml ενός standard διαλύματος χαλκού συγκέντρωσης 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .
- 2) Προσθέτουμε στον κάθε δοκιμαστικό σωλήνα 1ml διαλύματος βικινολίνης .
- 3) Πωματίζουμε τους δοκιμαστικούς σωλήνες και ανακινούμε για 60 δευτερόλεπτα.
- 4) Αφήνουμε το στρώμα της ισοαμλικής αλκοόλης να ξεχωρίσει. Έτσι θα πετύχουμε μια σειρά ερυθρών χρωμάτων αυξανόμενης έντασης.
- 5) Εάν πωματίσουμε τους δοκιμαστικούς σωλήνες για να εμποδιστεί η εξάτμιση της ισοαμλικής αλκοόλης, το χρώμα μπορεί να παραμείνει σταθερό επί μήνες.

#### 5.3 Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του Cu

1. Παρασκευή " ρυθμιστικού διαλύματος " (buffer)

Σε 500 ml απεσταγμένου  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε 200 g οξικού νατρίου ( $\text{CH}_3 \text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 100 g τρυγικού νατρίου ( $\text{Na}_2 \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και 20 g χλωρικής υδροξυλαμίνης ( $\text{NH}_4 \text{OCl}$ ). Το διάλυμα συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι του όγκου των 1000ml. Το pH πρέπει να είναι περίπου 5.

Η ρύθμιση του pH να γίνει με HCl ή NaOH. Καθαρίζουμε το ρυθμιστικό διάλυμα από τυχόν υπάρχοντα ιόντα χαλκού με τη βοήθεια διαλύματος 2-2' βικινολίνης εντός ισοαμλικής αλκοόλης.

Ο έλεγχος γίνεται ως εξής:

Τοποθετούμε 10 ml του ρυθμιστικού διαλύματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.. Προσθέτουμε 1 ml διαλύματος βικινολίνης και ανακινούμε για 2 λεπτά. Η ανάπτυξη ενός ροδόχρου χρώματος δείχνει μόλυνση. Εάν ανιχνευθεί μόλυνση χαλκού, καθαρίζουμε το ρυθμιστικό διάλυμα με διάλυμα βικινολίνης έως ότου γίνει ελεύθερο χαλκού (κάθε φορά πετάμε το επιπλέον ερυθρόχρουν στρώμα οργανικού διαλύτη).

## 2. Παρασκευή προτύπου ( Standard) διαλύματος Cu

Διαλύουμε 0,1964 g καθαρού κρυσταλλικού  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  σε 500ml 0.1N HCl. Το διάλυμα αυτό περιέχει 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Cu. Από το διάλυμα αυτό με αραίωση με HCl 0.1 N παρασκευάζουμε διάλυμα 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ . (Προστίθενται 10 ml του διαλύματος 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  σε μία ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώνουμε με αραιό HCl μέχρι του όγκου των 100 ml).

## 3. Διάλυμα 2-2' βικινολίνης 0,02%

Ζυγίζουμε 100 mg 2-2' βικινολίνης τα οποία προσθέτουμε σε μία κωνική φιάλη των 500 ml και προσθέτουμε 100 ml ισοαμυλικής αλκοόλης.

Θερμαίνουμε τη φιάλη σε υδρόλουτρο μέχρι τέλειας διάλυσης.

Συμπληρώνουμε με ισοαμυλική αλκοόλη μέχρι ο όγκος να γίνει 500ml.

## 6. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 2 – ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΕΝ ΘΕΡΜΩ

### 6.1 Αρχή της μεθόδου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του χαλκού πραγματοποιείται με την βοήθεια της 2-2' βικινολίνης σε pH-5. Η 2-2' βικινολίνη είναι αντιδραστήριο πολύ εξειδικευμένο για τον προσδιορισμό του  $\text{Cu}^+$  διότι κανένα άλλο στοιχείο δεν δίδει έγχρωμο σύμπλοκο όταν εκχυλίζεται με κατάλληλους μη μειγνυόμενους διαλύτες. Στη περίπτωση κατά την οποία και άλλα στοιχεία δώσουν έγχρωμα σύμπλοκα με την βικινολίνη, αυτά δεν εκχυλίζονται. Για τον λόγο αυτό η βικινολίνη θεωρείται πολύ εξειδικευμένο αντιδραστήριο καθ' όσον αντιδρά με μεγάλο αριθμό μετάλλων.

### 6.2 Διαλυτοποίηση του δείγματος

Ανάλογα με την διαδικασία διαλυτοποίησης του δείγματος η ανάλυση θα είναι ολική ή μερική. Για τον προσδιορισμό του Cu σε εδάφη και ιζήματα ρεμάτων ακολουθείται η εξής διαδικασία :

1. Σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (16x150mm) φέρεται ποσότητα 0,2g ξηρού εδάφους κοσκινισμένου στα -80 mesh.
2. Προσθέτουμε διαδοχικά 1ml  $\text{HNO}_3$  1:3 και 0,5ml  $\text{HCl}$  1:3
3. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται μέσα σε υδρόλουτρο για 30 λεπτά στους  $80^\circ\text{C}$  περίπου.
4. Βγάζουμε τον δοκιμαστικό σωλήνα από το υδρόλουτρο , αφήνουμε να κρυώσει και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό ή με  $\text{HCl}$  0.1 N ώστε ο τελικός όγκος να είναι 10ml ή 20ml ανάλογα με την προβλεπόμενη περιεκτικότητα του δείγματος σε Cu.
5. Ανακινούμε τον δοκιμαστικό σωλήνα μέχρι το διάλυμα να γίνει ομογενές.

### 6.3 Αντιδραστήρια για τον προσδιορισμό του Cu

1. Παρασκευή " ρυθμιστικού διαλύματος " (buffer)

Σε 500ml απεσταγμένου  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύουμε 200g οξικού νατρίου ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 100g τρυγικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και 20g χλωρικής υδροξυλαμίνης ( $\text{NH}_4\text{OCl}$ ). Το διάλυμα συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι του όγκου των 1000 ml. Το pH πρέπει να είναι περίπου 5. Η ρύθμιση του pH να γίνει με  $\text{HCl}$  ή  $\text{NaOH}$ .

Καθαρίζουμε το ρυθμιστικό διάλυμα από τυχόν υπάρχοντα ιόντα χαλκού με τη βοήθεια διαλύματος 2-2' βικινολίνης εντός ισοαμλικής αλκοόλης. Ο έλεγχος γίνεται ως εξής:

Τοποθετούμε 10ml του ρυθμιστικού διαλύματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα. Προσθέτουμε 1ml διαλύματος βικινολίνης και ανακινούμε για 2 λεπτά. Η ανάπτυξη ενός ροδόχρου χρώματος δείχνει μόλυνση. Εάν ανιχνευθεί μόλυνση χαλκού, καθαρίζουμε το ρυθμιστικό διάλυμα με διάλυμα βικινολίνης έως ότου γίνει ελεύθερο χαλκού (κάθε φορά πετάμε το επιπλέον ερυθρόχρουν στρώμα οργανικού διαλύτη).

## 2. Παρασκευή προτύπου ( Standard) διαλύματος Cu

Διαλύουμε 0,1964g καθαρού κρυσταλλικού  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  σε 500ml 0.1N HCl. Το διάλυμα αυτό περιέχει 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Cu. Από το διάλυμα αυτό με αραιώση με HCl 0.1N παρασκευάζουμε διάλυμα 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ . (Προστίθενται 10 ml του διαλύματος 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  σε μία ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώνουμε με αραιό HCl μέχρι του όγκου των 100 ml).

## 3. Διάλυμα 2-2' βικινολίνης 0,02%

Ζυγίζουμε 100mg 2-2' βικινολίνης τα οποία προσθέτουμε σε μία κωνική φιάλη των 500 ml και προσθέτουμε 100 ml ισοαμυλικής αλκοόλης.

Θερμαίνουμε τη φιάλη σε υδρόλουτρο μέχρι τέλειας διάλυσης.

Συμπληρώνουμε με ισοαμυλική αλκοόλη μέχρι ο όγκος να γίνει 500ml.

### 6.4 Παρασκευή μαρτύρων σύγκρισης (standards)

Παίρνουμε 6 καθαρούς δοκιμαστικούς σωλήνες των ίδιων διαστάσεων και προσθέτουμε τις ακόλουθες ποσότητες:

- 1) 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος Cu.
- 2) Κατάλληλη ποσότητα από το πρότυπο διάλυμα του Cu των 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ώστε να σχηματισθεί η κλίμακα 0.0  $\mu\text{g}$ —0.2 $\mu\text{g}$ ---0.4 $\mu\text{g}$ ---0.6 $\mu\text{g}$ ---0.8 $\mu\text{g}$ ---1.0 $\mu\text{g}$ .
- 3) Οι μάρτυρες συμπληρώνονται μέχρι όγκου 4 ml με HCl 0.1N. Ελέγχουμε το pH και ανάλογα το ρυθμίζουμε ώστε να είναι 5. Η ρύθμιση γίνεται με HCl ή  $\text{NH}_3$ .
- 4) 1ml αντιδραστηρίου 0.02% 2,2'βικινολίνης εντός ισοαμυλικής αλκοόλης. Αναδεύουμε το περιεχόμενο των δοκιμαστικών σωλήνων επί 2 λεπτά .

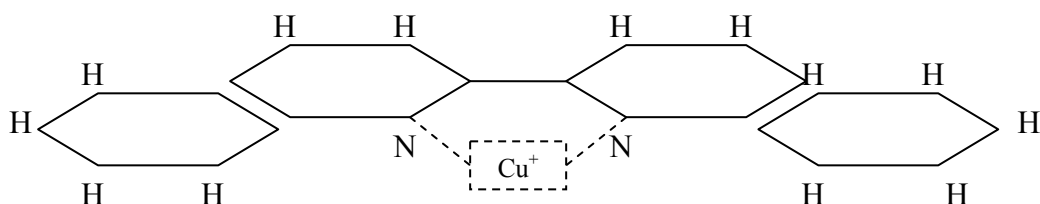
### 6.5 Προσδιορισμός του Cu στο άγνωστο διάλυμα

1. Ελέγχουμε εάν το δείγμα (άγνωστο διάλυμα ) είναι διαυγές. Σε περίπτωση που είναι θολό κάνουμε διήθηση .
2. Παίρνουμε από το άγνωστο διάλυμα ποσότητα 0,01-2,00 ml (ανάλογα της προεκτιμώμενης περιεκτικότητας σε Cu ) και τη φέρουμε μέσα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα ( 16 x 150 mm).
3. Προσθέτουμε 2 ml ρυθμιστικού διαλύματος Cu.
4. Συμπληρώνουμε τον σωλήνα μέχρι του όγκου των 4 ml με HCl 0.02N.
5. Ελέγχουμε το pH. Εάν είναι μικρότερο του 5 προσθέτουμε ανάλογα σταγόνες  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:4 .
6. Προσθέτουμε 1ml αντιδραστηρίου 2-2' βικινολίνης εντός ισοαμυλικής αλκοόλης .
7. Αναδεύουμε επί 2 λεπτά .
8. Συγκρίνουμε το άγνωστο με την σειρά των μαρτύρων και υπολογίζουμε την περιεκτικότητα Cu στο δείγμα.



## 6.6 Σχόλια

1. Η 2,2' βικινολίνη έχει τον εξής συντακτικό τύπο:



και αντιδρά μόνο με τον  $\text{Cu}^+$ . Το έγχρωμο σύμπλοκο έχει τον τύπο  $(\text{L}_2\text{Cu})^+$ .

2. Το έγχρωμο σύμπλοκο εκχυλίζεται υπό μορφή άλατος  $[\text{L}_2\text{Cu}]^x$ , όπου x είναι  $\text{Cl}^-$  ή άλλο ανιόν, με ισοαμυλική αλκοόλη. Η ισοαμυλική αλκοόλη είναι ο καλύτερος μη μειγνυόμενος οργανικός διαλύτης.

3. Η ευαισθησία της αντίδρασης είναι της τάξης των  $0.2\mu\text{g Cu/ml}$  οργανικής φάσης και η πιστότητα της μεθόδου μεταξύ 20-500 ppm είναι  $\pm 8\%$ .

4. Κατά τον προσδιορισμό του Cu δεν πρέπει να υπάρχουν τα ακόλουθα ιόντα:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  διότι συμπλοκοποιούν τον Cu.

5. Η χλωρική υδροξυλαμίνη ( $\text{NH}_4\text{OCl}$ ) προστίθεται στο ρυθμιστικό διάλυμα για την αναγωγή του  $\text{Cu}^{++}$  σε  $\text{Cu}^+$  και του  $\text{Fe}^{+++}$  σε  $\text{Fe}^{++}$  διότι διαφορετικά λαμβάνει χώρα η αντίδραση:  
 $\text{Fe}^{+++} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{++}$ .

6. Εάν στο διάλυμα υπάρχει μεγάλη ποσότητα ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$  προστίθεται διάλυμα  $\text{NH}_4\text{F}$  20% (3-4 σταγόνες).

7. Η συγκέντρωση του Cu στο δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

Μοριακό Βάρος  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$  MB=256

$$\text{Cu (ppm)} = \frac{\mu\text{g του standard}}{\text{βάρος του δείγματος (g)}} \times \frac{\text{όγκος αγνώστου διαλύματος (ml)}}{\text{ληφθείσα ποσότητα διαλύματος δείγματος (ml)}}$$

$$\text{Προσδιορισμός Cu : Cu (ppm)} = \frac{\mu\text{g του κατάλληλου μάρτυρα σύγκρισης}}{0.2} \times \frac{10}{2}$$

$\text{Cu (ppm)} = \text{micrograms } (\mu\text{g}) \text{ του κατάλληλου standard σύγκρισης} \times 50.$

## 7. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3 –

### ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

#### 7.1 Μέθοδος

1. Ζυγίζουμε 0.1g (ή 0.2gm ) ενός λεπτοκοκκώδους δείγματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (16x150mm ).
2. Προσθέτουμε διαδοχικά 1ml HNO<sub>3</sub> 1:3 και 0.5ml HCl 1:3.
3. Τοποθετούμε τον σωλήνα σε υδρόλουτρο για 30 λεπτά.. (Εάν το οργανικό περιεχόμενο του δείγματος είναι μεγάλο, τότε το δείγμα πρέπει να πυρωθεί στους 450°- 550° C για 10 λεπτά ώστε να καταστραφεί η οργανική ύλη ).
4. Αφήνουμε το διάλυμα να κρυώσει .
5. Συμπληρώνουμε τον δοκιμαστικό σωλήνα με απεσταγμένο νερό ή με αραιό οξύ (π.χ HCl 0.1 N) ώστε ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι 10ml. Αναμειγνύουμε καλά και αφήνουμε το υπόλειμμα να καθιζήσει.
6. Παίρνουμε από το άγνωστο διάλυμα ποσότητα (π.χ 1ml ) με σιφόνιο ανάλογα με την προβλεπόμενη περιεκτικότητα σε Zn και την μεταφέρουμε σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (16x150 mm ).
7. Προσθέτουμε στον δοκιμαστικό σωλήνα 5 ml ρυθμιστικού διαλύματος Zn.
8. Προσθέτουμε επίσης 5 ml διαλύματος διθιζόνης ( 0.001% ).
9. Πωματίζουμε τον σωλήνα και ανακινούμε δυνατά για 30 δευτερόλεπτα.
10. Συγκρίνουμε το χρώμα του ανωτέρου έγχρωμου στρώματος με τη σειρά των μαρτύρων (standards ) ψευδαργύρου (Zn).
11. Εάν το χρώμα του διαλύματος δοκιμής είναι πιο έντονο από εκείνο του standard με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Zn επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία από το βήμα 6 χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο από το άγνωστο διάλυμα (ίσως 0.5 ml )
12. Υπολογισμός ψευδαργύρου στο δείγμα :

$$\text{Zn (ppm)} = \frac{\text{μg του standard}}{\text{βάρος του δείγματος (g)}} \times \frac{\text{όγκος αγνώστου διαλύματος (ml)}}{\text{ληφθείσα ποσότητα διαλύματος δείγματος (ml)}}$$

#### 7.2 Παρασκευή μαρτύρων ( Standards )

1. Παίρνουμε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες (16x150 mm ) και προσθέτουμε 5ml ρυθμιστικού διαλύματος (buffer).
2. Προσθέτουμε αντίστοιχα 0, 0.1, 0.2, 0.3, και 0.4 ml ενός διαλύματος standard Zn (10μg/ml).
3. Προσθέτουμε 5ml διαλύματος διθιζόνης 0.001%.
4. Πωματίζουμε τους δοκιμαστικούς σωλήνες και ανακινούμε δυνατά για 30 δευτερόλεπτα.
5. Η σειρά των χρωμάτων πρέπει να είναι:

0	micrograms	= πράσινο
1	//	= μπλε-πράσινο
2	//	= μπλε
3	//	= ερυθροκύανο
4	//	= ερυθρό
6. Στη συνέχεια αποθηκεύουμε τα standards σε ένα δροσερό, σκοτεινό μέρος. Κάτω από ιδεώδεις συνθήκες τα standards αυτά διαρκούν λίγες μέρες, αλλά πρέπει να παρασκευάζονται καθημερινά.

### 7.3 Αντιδραστήρια

#### 1. Διάλυμα HNO<sub>3</sub> και HCl οξέος

1 μέρος πυκνού οξέος σε 3 μέρη απεσταγμένου νερού .

#### 2. Διάλυμα διθιζόνης (0.1%)

Διαλύουμε 0.1g διθιζόνης σε 100 ml γλωροφορμίου και ανακινούμε για 5 λεπτά. Αποθηκεύουμε σε ένα δροσερό μέρος, μακριά από το φως της ημέρας . Το διάλυμα αυτό μπορεί να διατηρηθεί ένα μήνα .

#### 3. Διάλυμα διθιζόνης ( 0.001%)

Αραιώνουμε 1ml του διαλύματος 0.1% διθιζόνης σε 100 ml με τολουόλη. Το διάλυμα αυτό πρέπει να παρασκευάζεται καθημερινά.

#### Σημείωση 1<sup>1</sup>

Κίτρινος αποχρωματισμός του διαλύματος διθιζόνης δείχνει οξειδωτικές συνθήκες και το διάλυμα διθιζόνης δεν πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

#### Σημείωση 2<sup>1</sup>

Η τολουόλη χρησιμοποιείται εδώ κατά προτίμηση αντί του γλωροφορμίου ή του τετραγλωράνθρακα διότι είναι ελαφρότερη από το μίγμα νερό—οξύ—ρυθμιστικό διάλυμα και έτσι επιπλέει .

#### 4. Ρυθμιστικό διάλυμα ψευδαργύρου

1. Ζυγίζουμε 125g θειοθειικού νατρίου σε ένα δοχείο ζέσεως.
2. Διαλύουμε προσθέτοντας 400ml απεσταγμένου νερού .
3. Μεταφέρουμε το διάλυμα σε μία μεγάλη διαχωριστική χοάνη (1 λίτρο)
4. Σε ένα άλλο δοχείο ζέσεως διαλύουμε 300g οξικού νατρίου με 400ml ζεστό απεσταγμένο νερό.
5. Προσθέτουμε 60ml οξικού οξέος (glacial) στο 4.
6. Μεταφέρουμε το διάλυμα αυτό στη διαχωριστική χοάνη και καθαρίζουμε τυχόν βαρέα μέταλλα (στη διαχωριστική χοάνη) με διάλυμα διθιζόνης. Ο καθαρισμός επαναλαμβάνεται έως ότου η διθιζόνη παραμείνει πράσινη.
7. Αραιώνουμε σε 2 λίτρα με απεσταγμένο νερό και αποθηκεύουμε.

### 7.4 Standard διάλυμα ψευδαργύρου

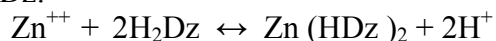
Για την παρασκευή διαλύματος περιεκτικότητας 100μg Zn ανά ml (μg/ml ) διαλύουμε 0.100g μετάλλου ψευδαργύρου<sup>1</sup> σε 10 ml πυκνού HCl οξέος και αραιώνουμε σε 1 λίτρο με απεσταγμένο νερό.

---

<sup>1</sup> Reagent grade 30 mesh

## 7.5 Παρατηρήσεις

Ο Ζn αντιδρά εύκολα με την διθιζόνη (H<sub>2</sub>Dz) σε ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον. Σε ασθενώς όξινο περιβάλλον η αντίδραση είναι κατά το μάλλον ή ήττον πλήρης αναλόγως της συγκέντρωσης της H<sub>2</sub>Dz:



Το σχηματιζόμενο πρωτογενές διθιζονικό άλας Zn ( HDz )<sub>2</sub> διαλύεται στον CCl<sub>4</sub> ή το CHCl<sub>3</sub> και προσδίδει στην οργανική φάση χρώμα ροζ. Προς αποφυγή άλλων αντιδρώντων ιόντων χρησιμοποιείται το θειοθειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η μέθοδος αυτή προσδιορισμού του Ζn είναι διχρωϊκή, δηλαδή το χρώμα της οργανικής φάσης είναι άθροισμα δύο χρωμάτων: του χρώματος περίσσειας της H<sub>2</sub>Dz και του Zn(HDz)<sub>2</sub>. Τα θειοθειικά (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) προστίθενται για την συμπλοκοποίηση ορισμένων μεταλλικών ιόντων που αντιδρούν με την H<sub>2</sub>Dz κάτω από τις ίδιες συνθήκες όπως ο Ζn. Τα ιόντα αυτά είναι: Cu, Hg, Ag, Au, Bi, Pb, Cd, τα δε σχηματιζόμενα σύμπλοκα περιλαμβάνουν [ Pb (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]<sup>-2</sup>, [ Ag (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ]<sup>-3</sup> κ.λ.π.

Παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων Ni<sup>2+</sup> και Co<sup>2+</sup>, χρησιμοποιείται ως συμπλοκοποιούν ανιόν το SCN<sup>-</sup>. Τα θειοθειικά έχουν και αναγωγική δράση π.χ. ο Fe<sup>+3</sup> ανάγεται σε Fe<sup>+2</sup>.

## 8. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

### 8.1 Μέθοδος

- 1 Βάζουμε 50ml νερό σε ένα βαθμολογημένο κύλινδρο των 100 ml
- 2.Προσθέτουμε 5ml ρυθμιστικού διαλύματος .
- 3.Προσθέτουμε 5 ml διαλύματος test διθιζόνης .
- 4.Πωματίζουμε τον κύλινδρο και ανακινούμε καλά για 1 λεπτό .
- 5.Αφήνουμε να διαχωριστούν τα στρώματα και παρατηρούμε το χρώμα του στρώματος του διαλυτικού μέσου.
- 6.Υπολογισμός βαρέων μετάλλων:  
Συνολικά βαρέα μέταλλα (σαν Zn-ισοδύναμο) στο νερό (ppb) = ευρεθέντα micrograms (μg) x 20

#### Παρατήρηση 1<sup>η</sup>:

Εάν το χρώμα είναι μεταξύ πράσινου και κόκκινου, υπολογίζουμε το ποσό του μετάλλου που είναι παρόν με αναφορά στο περιεχόμενο ψευδαργύρου (Zn) στον ακόλουθο πίνακα :

<i>Micrograms (μg) του μετάλλου σε 50 ml νερού</i>	<i>Χρώμα διθιζόνης</i>		
	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>
4	Ερυθρό (red)	κυανό	κυανοπράσινο
3	Ιώδες (purple)	κυανοπράσινο	κυανοπράσινο
2	Κυανό (blue)	κυανοπράσινο	κυανοπράσινο
1	Κυανοπράσινο (blue-green)	πράσινο	πράσινο
0	Πράσινο (green)	πράσινο	πράσινο

Αν και ο χαλκός και ο μόλυβδος μπορεί να αντιδρούν με τη διθιζόνη κάτω από τις συνθήκες αυτού του test, από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι ο ψευδάργυρος σχηματίζει ευκολότερα έγχρωμα άλατα με διθιζόνη .

#### Παρατήρηση 2<sup>η</sup>

Εάν το χρώμα είναι ερυθρό, επαναλαμβάνουμε το test χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο δείγματος (π.χ. 25 ml ) ώστε να είναι μέσα στη κλίμακα (0—4). Στην περίπτωση αυτή ο αριθμός των μg τα οποία βρίσκουμε με σύγκριση από τον παραπάνω πίνακα θα πολλαπλασιασθεί επί 2.

### 8.2 Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα οξικού οξέος  
Διαλύουμε 114ml glacial οξικού οξέος σε 1 λίτρο απεσταγμένου νερού.
2. Διάλυμα stock διθιζόνης (0.01% )  
Διαλύουμε 0.01g διθιζόνης σε 100ml toluene (τολουόλη) και ανακινούμε για 10 λεπτά. Αποθηκεύουμε σε ένα thermos δοχείο.
3. Διάλυμα test διθιζόνης (0.0015%)

Αραιώνουμε 15ml του stock διαλύματος σε 100ml toluene.

4. Διάλυμα οξικού νατρίου.

Διαλύουμε 164 g οξικού νατρίου σε απεσταγμένο νερό και αραιώνουμε στο 1 λίτρο.

5. Ρυθμιστικό διάλυμα.

α) Αναμειγνύουμε 900ml του παραπάνω διαλύματος οξικού νατρίου με 100ml του παραπάνω οξικού οξέος.

β) Καθαρίζουμε με διθιζόνη –carbon tetrachloride, ή διθιζόνη-chloroform.

### 8.3 Βιβλιογραφικά δεδομένα

Περιεχόμενα Zn, Pb, Cu στα φυσικά νερά 20, 3, 3 ppb αντίστοιχα.

Στοιχείο	Zn (ppm)	Cu – Pb (ppm)
Περιεκτικότητα γλυκών νερών	0.01 – 0.1	0.001 – 0.01
Περιεκτικότητα θαλάσσιου νερού	0.001 – 0.01	0.0001 – 0.001

## 9. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 5 –

### **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΠΟΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΚΟΙΝΟΤΙΚΗ ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ**

#### 9.1 Εισαγωγή

Το άζωτο είναι η συνηθέστερη ένδειξη της ρύπανσης των υδροφορέων. Το διαλυμένο άζωτο εμφανίζεται στα νερά και με μορφές όπως τα νιτρώδη ιόντα (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), η αμμωνία (NH<sub>3</sub>), το άζωτο (N<sub>2</sub>) και το οργανικό άζωτο (είναι εκείνο το οποίο ενσωματώνεται στις οργανικές ουσίες). Η συνηθέστερη μορφή διαλυμένου αζώτου είναι η νιτρική ρίζα (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) που είναι ο πιο επικίνδυνος ρυπαντής, έτσι οι αυξημένες συγκεντρώσεις νιτρικών είναι και η πιο συνηθισμένη ένδειξη ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα.

Μικρές ποσότητες αζώτου υπάρχουν στα πετρώματα, όμως οι μεγαλύτερες ποσότητες είναι συγκεντρωμένες στο έδαφος ή σε βιολογικά υλικά. Κύρια πηγή προέλευσης των νιτρικών είναι η διάθεση των αστικών λυμάτων στο έδαφος μέσω απορροφητικών βόθρων, τα αζωτούχα λιπάσματα και τα προϊόντα αποσύνθεσης των οργανικών λιπασμάτων και φυτικών υπολειμμάτων προηγούμενων καλλιεργειών, καθώς και η επιφανειακή διάθεση κτηνοτροφικών αποβλήτων (κοπριές). Τα νιτρώδη ιόντα προσδίδουν τοξικότητα στο νερό που χρησιμοποιείται ως πόσιμο από άτομα και ζώα μικρής ηλικίας.

Για τον έλεγχο ποσιμότητας των υπόγειων νερών χρησιμοποιούνται τα όρια τα οποία καθορίζονται από την Κοινοτική Οδηγία 98/83/ΕΚ. Το όριο το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το υπόγειο νερό ώστε να χαρακτηρίζεται κατάλληλο ως πόσιμο ονομάζεται ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση και αναγράφεται στον ακόλουθο πίνακα.

	<b>Συγκέντρωση NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l)</b>
Παραμετρική τιμή 98/83/ΕΚ	<b>50</b>

## **9.2 Μέθοδος**

Ο προσδιορισμός συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων σε δείγματα νερού γίνεται με τη χρήση συσκευής φασματοφωτομέτρου HACH DR/2000.



**10. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 6 –  
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΛΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ  
(TDS) ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΙΔΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (CND).  
ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΤΑ DAVIS-DEWIEST**

**10.1 Ολικά Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids : T.D.S.)**

Τα συνολικά διαλυμένα στερεά εκφράζουν την συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων. Η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων παρέχει πληροφορίες για τις συνθήκες ανανέωσης του υπόγειου νερού, τον χρόνο παραμονής του υπόγειου νερού στο υπέδαφος καθώς και για τις συνθήκες κίνησης του.

Το είδος των διαλυμένων αλάτων και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από την ταχύτητα ροής, την φύση των πετρωμάτων και τον χρόνο παραμονής. Κατά κανόνα τα επιφανειακά νερά παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων από τα υπόγεια, γιατί τα επιφανειακά βρίσκονται για μικρότερο χρόνο σε επαφή με τα ευδιάλυτα υλικά των γεωλογικών στρωμάτων.

Ταξινόμηση νερού σύμφωνα με τους Davis-DeWiest	
	TDS (mg/l)
Γλυκό νερό (fresh)	0 – 1.000
Υφάλμυρο ή γλυφό (brackish)	1.000 – 10.000
Αλμυρό (salt or saline)	10.000 – 100.000
“Σαλαμούρα” (brine)	> 100.000
Θαλασσινό	34.000

Το αλμυρό υπόγειο νερό είναι ένας γενικός όρος ο οποίος αναφέρεται σε κάθε υπόγειο νερό που περιέχει > 1000 mg/l TDS. Η υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του υπόγειου νερού εκτιμάται από την τιμή του T.D.S. η οποία αντανακλά την απόπλυση ή διάλυση αλάτων από το νερό κατά την κίνηση του.

**10.2 Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electric Conductivity : CND)**

Η ικανότητα ενός υλικού να είναι αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος, ονομάζεται ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα ενός cm<sup>3</sup> νερού, στην θερμοκρασία των 25°C, ονομάζεται ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι το αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης και μονάδα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι το microSiemens ανά cm (μS/cm). Όπως είναι φανερό η παράμετρος είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη συγκέντρωση των διαφόρων ιόντων στο νερό. Ανάμεσα στο σύνολο των διαλυμένων στερεών (T.D.S.) και της αγωγιμότητας υπάρχει μία κατά προσέγγιση σχέση της μορφής :

$$\text{T.D.S.} = k_e \times \text{CND}$$

όπου το T.D.S. εκφράζεται σε mg/l και το CND σε μS/cm στους 25°C.  
Ο συντελεστής  $k_e$  κυμαίνεται μεταξύ 0.55 και 0.80 για τα υπόγεια νερά.

Ένας άλλος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι η θερμοκρασία, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας κατά 2 % περίπου.

### 10.3 Μέθοδος

Η μέτρηση TDS και CND γίνεται με αγωγιμόμετρο HACH.

1. Το δείγμα νερού τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο στο οποίο εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο του αγωγιμομέτρου.
2. Το ηλεκτρόδιο ανακινείται ελαφρά για την απομάκρυνση των εγκλωβισμένων φυσαλίδων αέρα.
3. Λαμβάνεται η ένδειξη της συσκευής για τη θερμοκρασία (T), TDS και CND με πίεση των αντίστοιχων κουμπιών.
4. Η μετατροπή της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για διαφορετική θερμοκρασία μπορεί να γίνει με χρήση του Πίνακα 10.1.

\* Πριν και μετά από κάθε μέτρηση το ηλεκτρόδιο πλένεται με απεσταγμένο νερό (τυφλό διάλυμα) για ρύθμιση.

## 11. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 7 – ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΕΩΝ

### 11.1 Εισαγωγή

Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων κάθε γεωχημικής διασκόπισης είναι το τελικό στάδιο των ερευνητικών προγραμμάτων της εφαρμοσμένης γεωχημείας. Έχει ήδη αναφερθεί ότι η αποτίμηση γίνεται πάντα σε συνάρτηση με τους στόχους της έρευνας, ωστόσο η μεθοδολογία που ακολουθείται περιλαμβάνει πάντα στατιστική επεξεργασία των δεδομένων. Οι τεχνικές στατιστικής που θα χρησιμοποιηθούν διαφέρουν στο βαθμό πολυπλοκότητας ανάλογα με το πρόβλημα που εξετάζεται και μπορεί να αφορούν την απλή περιγραφή των παραμέτρων των μετρήσεων π.χ. μέση συγκέντρωση και διασπορά των χημικών στοιχείων, την διερεύνηση σχέσεων μεταξύ των μετρούμενων παραμέτρων, π.χ. συντελεστές συσχέτισης δύο ή περισσότερων χημικών στοιχείων ή τη περιγραφή της χωρικής μεταβλητότητας των μετρούμενων παραμέτρων με χρήση γεωστατιστικής, π.χ. βαριογράμματα και kriging σε συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων.

Για τις βασικές αρχές της στατιστικής επεξεργασίας γεωχημικών δεδομένων ο φοιτητής παραπέμπεται στο Κεφάλαιο 11 του βιβλίου «Εφαρμοσμένη Γεωχημεία» (Κελεπερτζής, 2000). Στις επόμενες παραγράφους δίνονται τρεις πρακτικές ασκήσεις βασισμένες σε διαφορετικά σενάρια γεωχημικών διασκοπίσεων. Οι δύο πρώτες αφορούν γεωχημικές διασκοπίσεις με στόχο τον εντοπισμό κοιτασμάτων και η τρίτη αποτελεί παράδειγμα διασκόπισης για εκτίμηση περιβαλλοντικής ρύπανσης.

### ΑΣΚΗΣΗ 11.1 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΡΕΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΝΗΣΙΑ FIJI

#### *Δεδομένα:*

- Τύποι πετρωμάτων: βασικά πετρώματα διείδυσης σε αργιλίτες και τόφους.
- Τοπογραφία: νέα
- Ανάγλυφο: Κοιλιάδες με απότομες όχθες
- Υδρογραφικό δίκτυο: δενδριτικό, γρήγορη ροή
- Βροχόπτωση: 2500 mm/ έτος
- Βλάστηση: τροπικό δάσος
- Προβλεπόμενος στόχος: Πορφυρικός Χαλκός
- Τύπος διασκόπισης: αναγνωριστική
- Μέσο δειγματοληψίας: Ιζήματα ρεμάτων
- Πυκνότητα δειγματοληψίας: κανονικά διαστήματα 0.5 μιλίου κατά μήκος όλων των ρεμάτων της περιοχής
- Συνθήκες εδαφικού καλύμματος: υπολειμματικό λατεριτικό έδαφος
- Μέθοδος χημικής ανάλυσης: Ξήρανση δειγμάτων στους 80 οC για μια νύχτα, κοσκίνισμα - 80 mesh, εξαγωγή μετάλλων εν ψυχρώ και ανάλυση με AAS για Cu, Zn.

#### *Ζητούμενα:*

1. Να σχεδιάσετε τα δεδομένα του Πίνακα 11.1 σε ξεχωριστές διαφάνειες χρησιμοποιώντας το βασικό χάρτη του Σχήματος 11.1.

2. Να επιλέξετε κατάλληλα επίπεδα κατωφλίου και ανωμαλιών για κάθε στοιχείο και να χρωματίσετε ανάλογα το κάθε δείγμα.

### **Ερωτήσεις:**

1. Δίνονται δύο σειρές αναλύσεων Cx για τα δείγματα αυτής της μελέτης. Μια σειρά είναι για τον CxCu και μια άλλη για τον CxZn. Γιατί οι τεχνικές εξαγωγής των μετάλλων εν ψυχρώ εντοπίζουν τις ανωμαλίες που πιθανό παρουσιάζονται;
2. Εξηγήστε γιατί η πυκνότητα δειγματοληψίας εδώ (1.5 δείγμα / km<sup>2</sup>) ικανοποιεί το αντικείμενο της μελέτης.
3. Ποιος ιχνηλάτης χρησιμοποιείται συνήθως στην έρευνα για εντοπισμό κοιτασμάτων πορφυρικού χαλκού;
4. Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ο Zn(CxZn) σαν ιχνηλάτης για την έρευνα μεταλλοφορίας χαλκού. Γιατί ο Zn μπορεί να έχει αποτελεσματικότητα;
5. Που βρίσκονται στο χάρτη οι ανώμαλες περιοχές CxZn που αξίζουν παραπέρα έρευνα;
6. Που βρίσκονται στο χάρτη οι ανώμαλες περιοχές CxCu που αξίζουν παραπέρα έρευνα;
7. Ποιες προτάσεις θα κάνατε για περαιτέρω έρευνα;
8. Συγκρίνετε τις διαστάσεις των ανώμαλων περιοχών όσον αφορά τον CxCu σε σχέση με εκείνες των ανώμαλων περιοχών όσον αφορά τον CxZn.
9. Υπολογίστε τον συντελεστή συσχέτισης μεταξύ CxCu και CxZn. Τι συμπέρασμα εξάγεται από αυτή τη συσχέτιση για την παραγένεση της μεταλλοφορίας;

## **ΑΣΚΗΣΗ 11.2 ΛΕΠΤΟΜΕΡΗΣ ΔΙΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ ΓΙΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΑ ΝΗΣΙΑ FIJI**

### **Δεδομένα:**

- Φύλλο χάρτη περιοχής 1:50000
- Τύποι πετρωμάτων: βασικά πετρώματα διείσδυσης και διάφορα έκχυτα (βασάλτες, ανδεδίτες, τραχείτες)
- Τοπογραφία: νέα
- Ανάγλυφο: Κοιλιάδες με απότομες όχθες
- Υδρογραφικό δίκτυο: δενδριτικό, γρήγορη ροή
- Βροχόπτωση: 2500 mm/ έτος
- Βλάστηση: καλάμια στις κλιτείες και τροπικό δάσος κοντά στις υγρές περιοχές
- Προβλεπόμενος στόχος: Πορφυρικός Χαλκός και συμπαγής θειούχος μεταλλοφορία
- Τύπος διασκόπισης: επακόλουθη, λεπτομερής
- Μέσο δειγματοληψίας: B- εδαφικός ορίζοντας
- Πυκνότητα δειγματοληψίας: κάναβος 20x400 ft (60x120m).
- Συνθήκες εδαφικού καλύμματος: υπολειμματικό λατεριτικό έδαφος με καλά ανεπτυγμένο B- εδαφικό ορίζοντα.
- Μέθοδος χημικής ανάλυσης: Ξήρανση δειγμάτων στους 80 οC για μια νύχτα, κοσκίνισμα - 80 mesh, εξαγωγή μετάλλων α) ολική και β) Cx και ανάλυση με AAS για Cu, Zn, Pb

### **Ζητούμενα:**

1. Σχεδιάστε τα δεδομένα του Πίνακα 11.2 σε διαφάνειες χρησιμοποιώντας σαν βάση το χάρτη του Σχήματος 11.2. Εναλλακτικά σχεδιάστε τα δεδομένα σε φωτοτυπίες του Σχ. 11.2.
2. Επιλέξτε κατάλληλα διαστήματα ισοσυγκεντρώσεων για κάθε στοιχείο και σχεδιάστε τους ανάλογους χάρτες ισοσυγκεντρώσεων.

## ΑΣΚΗΣΗ 11.3 ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ ΓΙΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΛΑΥΡΙΟ

### *Δεδομένα:*

Τα αναλυτικά δεδομένα του Πίνακα 11.3 δείχνουν τις περιεκτικότητες των στοιχείων Cu, Pb, Zn, Cd, Ba, Mn, Fe σε 100 δείγματα επιφανειακού εδάφους της Λαυρεωτικής<sup>2</sup>, τα οποία συλλέχτηκαν από μια έκταση 27 km<sup>2</sup>. Ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής έρευνας (Σχήμα 11.3) δείχνει το υπόβαθρο της περιοχής αποτελούμενο από τους εξής σχηματισμούς:

- Ανώτερο Σχιστόλιθο Πλάκας,
- Κατώτερο Ασβεστόλιθο Πλάκας,
- Ανώτερο Μάρμαρο Καμάριζας,
- Κατώτερο Σχιστόλιθο Καμάριζας
- Κατώτερο Μάρμαρο Καμάριζας.

### *Ζητούμενα:*

- 1 Να εκτιμήσετε τεχνικές για την περιγραφή της γεωχημικής διακύμανσης ενός ιδιαίτερου στοιχείου στην περιοχή.
- 2 Να υπολογίσετε την τομή κατωφλίου (threshold) και να αναγνωρίσετε ανώμαλες τιμές συγκεντρώσεων τους στοιχείου με διάφορες μεθόδους.
- 3 Να εκτιμήσετε τη σημασία των ευρημάτων είτε για γεωχημική έρευνα είτε για περιβαλλοντική εκτίμηση.

### *Μέθοδος:*

- 1 Να δώσετε μια σύντομη περιγραφή των δεδομένων κάθε στοιχείου.
- 2 Νομίζετε ότι στα δεδομένα υπάρχουν ανώμαλες τιμές;
- 3 Αν ναι, ποια δείγματα φαίνονται να είναι ανώμαλα;
- 4 Είναι το contrast ανωμαλίας καλό;
- 5 Ταξινομήστε τα δεδομένα σε κλάσεις συγκεντρώσεων και σχεδιάστε αυτά στο χάρτη χρησιμοποιώντας ένα συμβολισμό της επιλογής σας.
- 6 Σχολιάστε την χωρική κατανομή των δεδομένων.
- 7 Σχολιάστε τη σημασία των ευρημάτων είτε για γεωχημική έρευνα είτε για περιβαλλοντική συνέπεια σαν μια βασική μελέτη περιοχής για πιθανή μελλοντική ανάπτυξη, χρησιμοποιώντας κριτήρια Αγγλίας, Ολλανδίας ή Καναδά (βλέπε σχετικούς πίνακες).

---

<sup>2</sup> Μεταλλευτικός χώρος Αγίου Κωνσταντίνου Λαυρίου.

## 12. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8 – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

### 12.1 Μέθοδος διαλυτοποίησης εν θερμώ με «Βασιλικό Νερό»

Ο όρος «Βασιλικό Νερό» (*aqua regia*) έχει δοθεί στο μίγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 3:1, λόγω της διαλυτικής του ικανότητας επί του Au. Τα ενεργά συστατικά αυτού του χημικού αντιδραστηρίου είναι τα NOCl και Cl<sub>2</sub>, τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση:



Το αντιδραστήριο αποτελεί επίσης ισχυρό διαλυτικό μέσο για τα **σουλφίδια** λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων του. Επιπλέον διαλυτοποιεί οξείδια του σιδήρου, τον απατίτη, οξείδια του ουρανίου και του μολυβδαινίου, ενώ έχει περιορισμένη δράση επί των πυριτικών ενώσεων. Το «βασιλικό νερό» είναι ακατάλληλο για διαλυτοποιήσεις δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης. Τέτοια δείγματα πρέπει να πυρώνονται πριν την επίδραση των οξέων.

### 12.2 Διαδικασία διαλυτοποίησης εδαφικών δειγμάτων με «βασιλικό νερό»

- Υπολογίστε τον αριθμό δοκιμαστικών σωλήνων για τα δείγματα και τα υλικά του ποιοτικού ελέγχου.
- Συμπληρώστε στον Πίνακα Ζύγισης τον αύξοντα αριθμό των δοκιμαστικών σωλήνων.
- Σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα αντιστοιχίστε ένα δείγμα ή υλικό ποιοτικού ελέγχου σε τυχαία σειρά. Χρησιμοποιήστε τους ακόλουθους συμβολισμούς για τα υλικά ποιοτικού ελέγχου:
  - RBLK τυφλό διάλυμα
  - D20a / D20b διπλό αναλυτικό δείγμα
- Σημειώστε με μαρκαδόρο τον αύξοντα αριθμό πάνω σε κάθε καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα, κοντά στο άνω χείλος του.
- Τοποθετήστε τους δοκιμαστικούς σωλήνες σε στατώ
- Ζυγίστε ποσότητα 0.250 g από το κάθε δείγμα στο ζυγό ακριβείας και τοποθετήστε το στον αντίστοιχο δοκιμαστικό σωλήνα.
- Στην απαγωγό εστία προσθέστε σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα διαδοχικά χρησιμοποιώντας πλαστικά σταγονόμετρα:
  - 4 ml HCl
  - 1 ml HNO<sub>3</sub>
- Αναδεύστε τους σωλήνες
- Τοποθετήστε τους δοκιμαστικούς σωλήνες στη θερμοτράπεζα για 1 ώρα περίπου αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία έως τους 85°C
- Κατεβάστε τους σωλήνες από το υδρόλουτρο και αφήστε τους να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Προσθέστε 5 ml 20% HCl σε κάθε σωλήνα και θερμάνετε στους 80°C για 30΄
- Κατεβάστε τους σωλήνες από την θερμοτράπεζα και αφήστε τους να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- Αραιώστε έως τα 15ml με απεσταγμένο νερό και αναδεύστε. Αφήστε τους δοκιμαστικούς σωλήνες στο στατώ καλυμμένους με διαφανή μεμβράνη επιτρέποντας την καθίζηση του υλικού έως την ώρα της ανάλυσης.

### 12.3 Μέθοδος διαλυτοποίησης εν ψυχρώ με HCl

Ο προσδιορισμός των ευκόλως εκχυλιζόμενων μετάλλων σε εδάφη ή ιζήματα μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση αραιού HCl (0.5N) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το αντιδραστήριο αυτό είναι ικανό να απελευθερώνει στο διάλυμα μέταλλα ασθενώς προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών ή/ και οξειδίων και χρησιμοποιείται από πολλούς ερευνητές σε περιβαλλοντικές μελέτες για τον προσδιορισμό μετάλλων ανθρωπογενούς προέλευσης.

### 12.4 Διαδικασία εκχύλισης εδαφικών δειγμάτων με 0.5N HCl

- Παρασκευάστε 1000ml διαλύματος HCl 0.5N με αραιώση πυκνού HCl 10M. (**ΠΡΟΣΟΧΗ!** Η αραιώση γίνεται πάντα με προσεκτική προσθήκη του πυκνού οξέος σε απεσταγμένο νερό. Το αντίστροφο, δηλαδή προσθήκη νερού σε πυκνό οξύ είναι επικίνδυνη, καθώς το νερό είναι δυνατό να εξατμισθεί λόγω εκλυόμενης θερμότητας και να προκαλέσει εκτίναξη σταγονιδίων πυκνού οξέος.)
- Συμπληρώστε στον Πίνακα Ζύγισης τον αύξοντα αριθμό των δειγμάτων και αντιστοιχίστε ένα δείγμα ή υλικό ποιοτικού ελέγχου σε τυχαία σειρά. Χρησιμοποιήστε το πρόθεμα (X) για διάκριση των εκχυλιζόμενων δειγμάτων Χρησιμοποιήστε τους ακόλουθους συμβολισμούς για τα υλικά ποιοτικού ελέγχου:
  - X-RBLK τυφλό διάλυμα
  - X-D20a / D20b διπλό αναλυτικό δείγμα
- Σημειώστε με μαρκαδόρο τον αύξοντα αριθμό πάνω σε καθαρές κωνικές φιάλες των 100ml.
- Ζυγίστε με ακρίβεια ποσότητα δείγματος 2g και τοποθετήστε στις κωνικές φιάλες.
- Σε κάθε κωνική φιάλη προσθέστε 50ml HCl 0.5N.
- Τοποθετήστε τις κωνικές φιάλες στην τράπεζα μηχανικής ανάδευσης για διάστημα 16 ωρών.
- Αποσύρετε τις φιάλες από την τράπεζα και διηθήστε ή φυγοκεντρίστε το διάλυμα.

### 12.5 Μέτρηση συγκεντρώσεων Pb, Zn, Cu με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)

- Αρχικά γίνεται προσδιορισμός συγκεντρώσεων μετάλλων σε standard διαλύματα βαθμονόμησης του οργάνου. Τα διαλύματα αυτά συγκεντρώσεων μετάλλων 1ppm, 2.5ppm, 5ppm, 10ppm και 20ppm έχουν προκύψει από διαδοχικές αραιώσεις πυκνών standard διαλυμάτων υψηλής καθαρότητας (specpure).
- Ακολουθεί ο προσδιορισμός των στοιχείων Zn, Pb, Cu στα διαλύματα που προετοιμάσατε τις δύο προηγούμενες εβδομάδες. Για κάθε στοιχείο που προσδιορίζεται, σημειώστε τις τιμές συγκέντρωσης στο διάλυμα ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ ).
- Μετά το τέλος των μετρήσεων οι συγκεντρώσεις θα πρέπει να μετατραπούν σε συγκεντρώσεις στο έδαφος σύμφωνα με τον τύπο:

Συγκέντρωση στο έδαφος ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) = Συγκέντρωση στο διάλυμα ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) x Τελικός όγκος διαλύματος (ml) / Βάρος δείγματος (g)

### 12.6 Ολοκλήρωση της άσκησης – παραδοτέα

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεών σας, γράψτε και παραδώστε μια **συνοπτική έκθεση** η οποία να περιέχει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- 1) Από τα δείγματα ποιοτικού ελέγχου ποια είναι η επαναληψιμότητα των αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόσατε για κάθε στοιχείο;
- 2) Τι είδους πληροφορίες έδωσαν τα τυφλά διαλύματα για τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιήσατε;

- 3) Να δώσετε τα περιγραφικά στατιστικά (μέση τιμή, τυπική απόκλιση, ελάχιστο, μέγιστο) για κάθε στοιχείο που προσδιορίστηκε με κάθε μέθοδο.
- 4) Με βάση τις διαφορές στις τιμές συγκεντρώσεων των στοιχείων των δύο αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήσατε, τι συμπεράσματα βγάζετε σχετικά με την περιβαλλοντική επικινδυνότητα των εδαφών που αναλύσατε;

### **Βιβλιογραφία<sup>3</sup>**

Κελεπερτζής, Α. (2000) *Εφαρμοσμένη Γεωχημεία*, Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα.

Λιοδάκης, Σ. (2001) *Αναλυτική Χημεία: Θέματα και προβλήματα*, Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Ramsey, M.H. (1994) Error Estimation in Environmental Sampling and Analysis, in B. Markert, Ed. *Environmental Sampling for Trace Analysis*, VCH, Weinheim.

Χατζιωάννου, Θ.Π., Καλοκαιρινός, Α., Τιμοθέου-Ποταμιά, Μ. (2000) *Ποσοτική Ανάλυση*, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα.

---

<sup>3</sup> Όλα τα αναφερόμενα συγγράμματα είναι διαθέσιμα στον κατάλογο ΟΡΑC των Βιβλιοθηκών του Πανεπιστημίου Αθηνών.