

تجزیه نمونه های حقیقی

تجزیه نمونه های حقیقی

ژولیت اردوخانیان دکتر شهلا مظفری



ژولیت اردوخانیان دکتر شهلا مظفری

۱۸۱۴

(۱۳/۱)

دانشگاه پیام نور ۱۸۱۴
گروه شیمی (۱۳/۱)



دانشگاه سامان نور
په

تجزیه نمونه های حقیقی

(رشته شیمی)

ژولیت اردوخانیان دکتر شهلا مظفری

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: آماده‌سازی نمونه
۲	۱-۱ انتخاب روش
۳	۲-۱ مراحل مقدماتی در تجزیه
۳	۳-۱ نمونه‌برداری
۵	۱-۳-۱ نمونه‌برداری از جامدات
۶	۲-۳-۱ نمونه برداری از مایعات
۸	۳-۳-۱ نمونه‌برداری از گازها
۹	۴-۱ تهیه نمونه آزمایشگاهی
۱۲	۵-۱ انحلال نمونه
۱۲	۱-۵-۱ انحلال ترکیبات معدنی در اسیدها
۱۵	۲-۵-۱ انحلال ترکیبات معدنی توسط گدازآورها
۱۸	۳-۵-۱ تخریب مواد آلی
۱۹	۶-۱ تهیه محلول تجزیه‌ای
۲۰	۷-۱ جداسازی
۲۱	۱-۷-۱ ته‌نشینی
۲۶	۲-۷-۱ تقطیر
۲۷	۳-۷-۱ استخراج
۳۴	۴-۷-۱ روش مبادله یون
۴۱	۵-۷-۱ کروماتوگرافی
۴۶	۸-۱ روش‌های برگزیده تجزیه‌ای

۴۷	فصل دوم: کانی‌ها
۴۷	۱-۲ تعیین مقدار آلومینیم در سنگ معدن بوکسیت
۵۳	۲-۲ تعیین مقدار سرب در سنگ معدن سرب
۵۸	۳-۲ تعیین مقدار کروم در سنگ معدن کرومیت
۶۲	۴-۲ تعیین مقدار کلسیم در سنگ‌های آهکی
۶۵	۵-۲ تعیین مقدار آهن در سیمان

۷۱	فصل سوم: آلیاژها
۷۲	۱-۳ تعیین مقدار سرب و قلع در آلیاژ لحیم
۷۶	۲-۳ تعیین مقدار آهن، مس، آلومینیم و روی در آلیاژ آلومینیم
۸۲	۳-۳ تعیین مقدار منگنز در فولاد
۸۴	۴-۳ تعیین مقدار فسفر در فولاد

۸۹	فصل چهارم: مواد غذایی
۸۹	۱-۴ اندازه‌گیری لاکتوز در شیر
۹۴	۲-۴ تعیین مقدار کلسیم در آرد
۹۸	۳-۴ تعیین مقدار یدید در نمک‌های یددار
۱۰۳	۴-۴ تعیین مقدار نیکل در روغن
۱۰۷	۵-۴ اندازه‌گیری پروتئین در شیر
۱۱۴	۶-۴ تعیین اسیدیته مواد لبنی
۱۱۷	۷-۴ تعیین سرب، مس و کادمیم در مواد غذایی کنسرو شده
۱۲۲	۸-۴ اندازه‌گیری چربی در تافی و محصولات قندی مشابه

۱۲۷	فصل پنجم: مواد دارویی
۱۲۷	۱-۵ تعیین مقدار ویتامین C در انواع فراورده‌های دارویی آن
۱۳۰	۲-۵ تعیین مقدار آسپیرین
۱۳۳	۳-۵ تعیین مقدار آهن در فراورده‌های دارویی
۱۳۶	۴-۵ تعیین درصد نمک در سرم نمک

۱۳۹	فصل ششم: مواد متفرقه
۱۳۹	۱-۶ تعیین غلظت فلئورید در خمیر دندان
۱۴۲	۲-۶ تعیین قدرت سفیدکنندگی پودر شوینده
۱۴۵	۳-۶ تعیین مقدار تترا اتیل سرب در بنزین سرب دار و تعیین رنگ بنزین
۱۴۹	۴-۶ تعیین غلظت نقره در حمام آبکاری نقره
۱۵۲	۵-۶ تعیین غلظت فسفر در فاضلاب

۱۵۷	پیوست ها
۱۵۷	۱. نماد انواع کاغذ صافی
۱۵۸	۲. تهیه محلول با نرمالیه معین از مواد شیمیایی
۱۵۸	۳. تهیه محلول های ۰/۱ و ۱ نرمال از اسیدهای تجارتي
۱۵۹	۴. شناساگرهای اسید - باز
۱۶۰	۵. شناساگرهای اکسایش - کاهش
۱۶۱	۶. مشخصات بعضی از حلال های آلی
۱۶۲	۷. ترکیبات پیشنهاد شده برای تهیه محلول استاندارد برخی از عناصر
۱۶۳	۸. تهیه محلول های بافر
۱۶۵	۹. ثابت های حاصلضرب انحلال پذیری
۱۶۷	۱۰. ثابت های تفکیک اسیدی
۱۶۹	۱۱. ثابت های تفکیک بازی
۱۷۰	۱۲. ثابت های تشکیل مرحله ای کمپلکس ها
۱۷۲	۱۳. جدول پتانسیل استاندارد نیم واکنش ها

۱۷۶	منابع
-----	-------

پیشگفتار

شیمی تجزیه یکی از شاخه‌های علم شیمی است که در بسیاری از علوم و فن‌آوری‌ها کاربرد دارد. بخش مهمی از این علم را روش‌های تجزیه نمونه‌های حقیقی تشکیل می‌دهد که در تجزیه نمونه‌های مختلف معدنی، آلی و زیست‌شناختی اهمیت به سزایی دارند.

در کتاب حاضر سعی می‌شود اهمیت و کاربرد روش‌های تجزیه نمونه‌های حقیقی با آزمایش روی موادی که به صورت روزمره در اختیاراند، مشخص‌تر شود تا ضمن آشنایی با روش‌های آماده‌سازی نمونه، درک اصول این روش‌ها و استفاده دقیق و صحیح از آن‌ها علاقه به کاربرد روش‌های تجزیه‌ای را افزایش دهد. به این منظور سعی شده است در فصل اول مروری کلی بر بعضی روش‌های تجزیه‌ای صورت گیرد و در فصل‌های بعدی آزمایش‌های کاربردی به زبان ساده ارائه شود. در این کتاب سعی شده است از روش‌های ارزان و گزینش‌پذیر استفاده شود تا اجرای آزمایش‌ها به راحتی انجام شود.

اطمینان داریم که این کتاب عاری از نقص نیست. بنابراین، انتقادهای سازنده و پیشنهاد‌های اصلاحی همکاران محترم و دانش‌پژوهان گرامی را با منت فراوان پذیرا هستیم و امیدواریم که بتوانیم در چاپ‌های بعدی از این رهنمودها استفاده کنیم. در نهایت وظیفه خود می‌دانیم از همه همکاران محترمی که در امر چاپ و نشر این کتاب از هیچ مساعدتی دریغ نکرده‌اند، قدردانی نموده و از خدای بزرگ برای همه عزیزان توفیق بیشتر مسألت می‌نماییم.

اردوخوانیان - مظفری

فصل اول

آماده سازی نمونه

اغلب نمونه های آزمایشی که در آزمایشگاه های شیمی، تجزیه می شوند، حقیقی نیستند و ساختار ساده و مشخصی دارند. آن ها معمولاً همگن بوده، به راحتی حل می شوند و عاری از تداخل گونه های مزاحم هستند. به همین دلیل تعیین غلظت یک گونه تک در یک مخلوط همگن ساده که به سهولت انحلال پذیر است، کار دشواری نیست. البته از دیدگاه آموزشی، انجام چنین آزمایش هایی ارزشمند است، زیرا دانشجو با فنون تجزیه ای آشنا می شود. ولی در تجزیه نمونه های حقیقی، نمونه ها ساختار ساده ای ندارند، بلکه مواد پیچیده ای هستند و از چند عنصر یا ترکیب شیمیایی تشکیل شده اند. اغلب این مواد از نظر انحلال پذیری، فراریت، پایداری و همگنی با حالت ایده آل فاصله دارند و لازم است قبل از انجام تجزیه نهایی، چندین مرحله مقدماتی انجام شود. در نتیجه، تعیین غلظت یک گونه در آن ها به مراتب دشوارتر است و به وقت بیشتری نیاز دارد.

بدیهی است دشواری های تجزیه نمونه حقیقی از پیچیدگی آن ها و همچنین تفاوت در ترکیب نسبی آن ها ناشی می شود. برای مثال، اگر نمونه ای در آب یا واکنشگرهای آبی رقیق حل نشود، ابتدا باید آن را در واکنشگرهای غلیظ و در دمای بالا حل کرد. در صورت عدم مراقبت در این مرحله، ممکن است مقداری از گونه مورد نظر تلف شود یا جزء دیگری از واکنشگرها نمونه را آلوده کند. بنابراین، تجزیه گر نه تنها انحلال پذیری گونه مورد نظر بلکه انحلال پذیری سایر گونه های موجود در نمونه را نیز باید در نظر داشته باشد. یعنی برای حذف مزاحمت ها، انحلال نمونه را با روش

مناسبی انجام دهد. هر مرحله جدید متغیرهای اضافی را به وجود می‌آورد که حل مسئله را دشوارتر می‌کند.

۱-۱ انتخاب روش

انتخاب روش تجزیه نمونه‌های حقیقی، براساس اطلاعاتی از نمونه است که با پاسخ به پرسش‌های زیر به دست می‌آید:

۱. گستره غلظت گونه مورد اندازه‌گیری چیست؟

۲. میزان صحت مورد نیاز چیست؟

۳. احتمال وجود چه اجزای سازنده دیگری در نمونه وجود دارد؟

۴. خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه چگونه است؟

اگر گستره غلظت گونه مورد اندازه‌گیری در حد مقادیر بسیار کم (حدود ppm) باشد، روش‌های کلاسیک (حجم‌سنجی و وزن‌سنجی) کنار گذاشته شده و باید به سراغ روش‌های دستگاهی حساس‌تر مانند روش‌های الکتروشیمیایی، طیف‌سنجی و کروماتوگرافی رفت. در این صورت حتی اتلاف مقادیر کوچک یا تداخل‌های ناچیز در مراحل مقدماتی آماده‌سازی، تأثیر عمده‌ای در نتیجه تجزیه دارند. برعکس، هنگامی که گونه مورد اندازه‌گیری، سازنده اصلی نمونه باشد، در این صورت این مسائل اهمیت کمتری یافته و روش‌های تجزیه‌ای کلاسیک پاسخگو خواهند بود.

پس از آن اغلب میزان صحت مورد نیاز، روش کار تجزیه را تعیین می‌کند. عامل مهم دیگر در انتخاب روش تجزیه، صحت لازم در آن است. انجام تجزیه‌ای با صحت بسیار زیاده‌تر از آنچه مورد نیاز است، کار بیهوده‌ای است که گاه جز اتلاف وقت، اثر دیگری ندارد. در صورتی که خطای مجاز در یک تجزیه فقط چند قسمت در هزار (ppt) باشد، احتمالاً روش‌های کلاسیک کافی خواهند بود، ولی اگر به صحت زیادتری نیاز باشد، روش‌های حساس‌تر دستگاهی باید مورد توجه قرار گیرند.

موضوع دیگری که در طراحی روش تجزیه‌ای برای نمونه در نظر گرفته می‌شود، شناخت ترکیب شیمیایی نمونه است. قبل از انجام تجزیه کمی، باید اجزای سازنده نمونه شناسایی شوند. با یک تجزیه کیفی می‌توان اجزایی را که احتمالاً باعث مزاحمت در روش تجزیه می‌شوند، شناسایی کرد.

روش‌های انحلال و جداسازی دقیقاً به خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه بستگی دارند. انتخاب حلال و روش جداسازی برای نمونه، بدون اتلاف گونه مورد اندازه‌گیری و آلوده کردن آن، مهم‌ترین اقدام در تجزیه نمونه حقیقی است.

۱-۲ مراحل مقدماتی در تجزیه

انجام یک سری مراحل مقدماتی قبل از تجزیه شیمیایی نمونه ضروری است. این مراحل عبارتند از:

۱. نمونه‌برداری و تهیه نمونه همگن.
 ۲. خشک کردن نمونه یا تعیین میزان رطوبت آن.
- البته در برخی شرایط شاید هیچ‌یک از این دو مرحله لازم نباشد، ولی اکثراً یک یا هر دو مرحله مورد نیاز است.

۱-۳ نمونه برداری

چون تجزیه شیمیایی معمولاً روی قسمت کوچکی از نمونه انجام می‌شود، نمونه مورد آزمایش باید بسیار نزدیک به ترکیب متوسط توده اصلی باشد. فرآیندی که توسط آن کسر نماینده‌ای از نمونه به دست می‌آید، نمونه‌برداری نامیده می‌شود. طی نمونه‌برداری، باید از مقدار زیادی ماده، مقدار کمی برداشت، به طوری که نماینده واقعی ترکیب تمام ماده باشد. این کار به خصوص هنگامی اهمیت دارد که ماده مورد نظر توده عظیمی از اجسام طبیعی و ناهمگن و یا محصولات صنعتی باشد.

نمونه‌برداری به اطلاعات مورد نظر در تجزیه نیز بستگی دارد. برای مثال، برای یک نمونه زمین‌شناسی، اگر هدف مطالعه لایه‌ها در عمق زمین باشد، نمونه باید از برش‌های عرضی جداگانه تهیه شود، ولی اگر منظور تعیین درصد یک عنصر در کانی باشد، تهیه نمونه آزمایشی متفاوت خواهد بود.

در مورد نمونه‌های زیستی مانند خون و ادرار، شرایط جمع‌آوری نمونه بسیار اهمیت دارد. ترکیبات موجود در این سیال‌ها قبل و بعد از خوردن غذا به مقدار قابل ملاحظه‌ای با هم تفاوت دارند. همچنین لازم است محافظت‌کننده‌هایی برای حفظ ترکیب نمونه به آن اضافه شوند.

در مورد تجزیه نمونه‌های زیست محیطی، عامل زمان در این گونه تجزیه‌ها بسیار مهم است. مثلاً در مورد اندازه‌گیری آلاینده‌ای در پساب کارخانه‌ای که به رودخانه می‌ریزد، اگر نمونه هنگام تعطیلی یا کار با ظرفیت کم گرفته شود، نتایج به دست آمده واقعی نخواهند بود. نمونه‌گیری از هوای یک شهر به طوری که نماینده محدوده بزرگی از آن باشد، به مراتب سخت‌تر است. بنابراین، ایستگاه‌هایی در نقاط و ارتفاعات مختلف نصب و آلاینده‌ها به‌طور مداوم اندازه‌گیری می‌شوند.

مشکل دیگری که شیمیدان تجزیه با آن مواجه است، حفظ ترکیب نمونه تا انتقال آن به محل آزمایشگاه است. برای مثال، غلظت SO_2 در نمونه هوا، حتی در ظرف نمونه هم تغییر می‌کند. زیرا SO_2 در هوا به آهستگی به SO_3 اکسید می‌شود. پس در فاصله زمانی حمل به آزمایشگاه، غلظت آن کاهش می‌یابد. این مسئله در اندازه‌گیری مقادیر ناچیز^۱ عناصر بسیار اهمیت دارد. مثلاً اگر نمونه‌ای از آب در یک بطری شیشه‌ای جمع‌آوری شود، ناخالصی‌های موجود در شیشه به کل عناصر موجود در آب اضافه می‌شود و اگر نمونه آب در بطری پلاستیکی جمع‌آوری شود، ممکن است مقداری از ناخالصی‌های آن توسط پلاستیک جذب شوند. بنابراین، نمونه‌برداری صحیح اساس یک تجزیه نمونه حقیقی است. بسیاری از مؤسسه‌های علمی نظیر ASTM^۲ و AOAC^۳ دستورالعمل‌های خاص برای نمونه‌برداری از مواد معین ارائه می‌دهند.

کل موادی که نمونه از آن به دست می‌آید، توده اولیه نامیده می‌شود که ممکن است محموله‌ای از بار یک کامیون، محصول یک کارخانه، سنگ معدن، آب دریاچه، تکه‌ای از بافت حیوانی یا گیاهی باشد. نمونه به دست آمده از توده اولیه را نمونه جامع می‌نامند، که باید نماینده واقعی توده اولیه و منعکس‌کننده کلیه ویژگی‌های آن باشد.

از نمونه جامع، نمونه کوچک‌تری به دست می‌آید که آن را نمونه آزمایشگاهی گویند که به نوبه خود باید تمام خواص نمونه جامع را داشته باشد. وقتی نمونه آزمایشگاهی تهیه شد، جزئی از آن مورد تجزیه قرار می‌گیرد که آن را نمونه تجزیه‌ای می‌نامند. با برداشت نمونه‌های تجزیه‌ای جداگانه، می‌توان تجزیه را چندین بار تکرار کرد.

1. Trace Analysis

2. American Society for Testing and Materials

3. Association of Official Analytical Chemistry

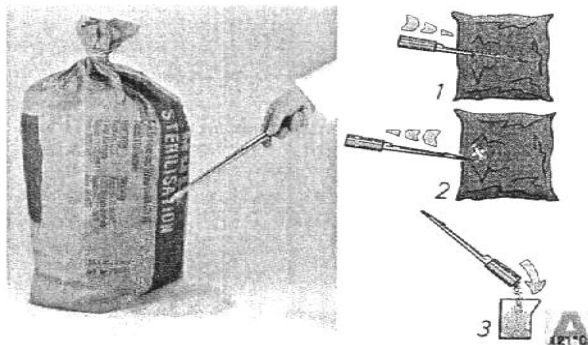
در این قسمت بعضی از مسایل مربوط به تهیه نمونه جامع از جامدات، مایعات و گازها شرح داده می‌شود.

۱-۳-۱ نمونه‌برداری از جامدات

نمونه‌برداری از جامدات حجیم مانند کانی‌ها و خاک اغلب به علت ناهمگن بودن ماده، اختلاف اندازه ذرات و تغییر در آن‌ها مشکل‌تر از سایر مواد جامد است. اگر توده اولیه همگن باشد، نمونه جامع را از ۱٪ کل توده اولیه به طور اتفاقی انتخاب می‌کنند. هرچه اندازه ذرات بزرگتر باشد، مقدار نمونه جامع هم بزرگ‌تر خواهد بود.

هنگامی که نمونه‌برداری از یک رگه معدنی مورد نظر باشد، باید با استفاده از ابزارهای مناسب، کلوخه‌هایی را به طور اتفاقی از فواصل و اعماق مختلف انتخاب کرده و با مخلوط کردن آن‌ها، نمونه جامع را به دست آورد. اما چنانچه کلوخه‌ها در داخل واگن یا کامیون باشند، تهیه نمونه جامع به مراتب راحت‌تر است. ولی باید در نظر داشت که در طی حمل محموله، جابه‌جایی ذرات انجام گرفته و ذرات ریزتر در قسمت‌های زیرین و ذرات درشت‌تر در قسمت بالاتر قرار می‌گیرند. پس بهتر است نمونه جامع هنگام حرکت ماده جمع‌آوری شود. مثلاً هنگامی که کلوخه‌ها روی نوار نقاله حرکت می‌کنند یا داخل واگن تخلیه می‌شوند.

وسایل مکانیکی در بازار وجود دارند که می‌توانند این عملیات را به طور خودکار انجام دهند. ولی اگر این وسایل در دسترس نباشند، نمونه باید به طور دستی جمع‌آوری شود. مثلاً از هر ۲۰ کلوخه عبور کرده، یکی انتخاب شود تا نمونه جامع به دست آید. اما وقتی ماده جامد به راحتی جاری شود، مانند سیمان، شکر یا نمک، می‌توان از وسیله‌ای به نام نمونه‌گیر برای جمع‌آوری نمونه از توده اولیه استفاده کرد. مثالی از وسایل نمونه‌گیر در شکل ۱-۱ دیده می‌شود.



شکل ۱-۱ نمونه‌گیر پودر جامد

این وسیله از دو لوله هم مرکز که یکی از آن‌ها در داخل لوله دیگر قرار دارد، تشکیل شده است. سوراخ‌های موجود در این وسیله با چرخش لوله داخلی باز و بسته می‌شوند. وقتی سوراخ‌ها بسته باشند، نمونه‌گیر را در داخل ماده فرو می‌برند. سپس سوراخ‌ها با چرخاندن لوله داخلی باز شده و نمونه از نقاط مختلف جمع‌آوری می‌شود. بعد سوراخ‌ها را بسته و نمونه‌گیر را بیرون می‌آورند.

در مورد فلزات و آلیاژها، نمونه توسط اره کردن، مته‌زنی یا آسیاب کردن به دست می‌آید. اره کردن یا مته‌زنی در طول قطعه ورقه یا شمش فلزات و در فاصله‌های تصادفی انجام می‌شود. مته باید به طور کامل از درون سطح بگذرد.

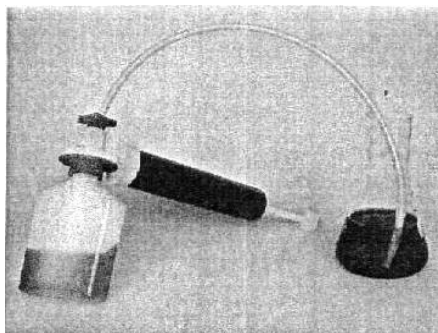
۱-۳-۲ نمونه‌برداری از مایعات

به طور کلی می‌توان گفت نمونه‌های مایع همگن بوده و به دست آوردن نمونه جامع مشکلات کمتری دارد. هر جا ممکن باشد، قبل از نمونه‌برداری، محلول خوب هم زده می‌شود تا از یکنواختی آن اطمینان کامل حاصل شود. ولی باید توجه داشت که وقتی مقدار توده اولیه بسیار بزرگ باشد، ممکن است ناهمگنی پیش آید. مانند زمانی که بخواهند اکسیژن محلول در آب را در یک دریاچه اندازه‌گیری کنند. مقدار آن در قسمت کناری یا میانی دریاچه و در اعماق مختلف با هم تفاوت دارند و لازم است نمونه‌های جداگانه از هر منطقه برداشته و تجزیه شوند. ولی اگر مقدار متوسط یک

گونه خاص مورد نظر باشد، در این صورت نمونه‌های به دست آمده از مناطق مختلف را با هم مخلوط کرده و نمونه جامع به دست می‌آید.

مایعات صنعتی اغلب به طور پیوسته از درون لوله‌هایی که در آن جریان دارند، نمونه‌برداری می‌شوند. لوله‌های خاص به این منظور طراحی شده‌اند و در بازار با عنوان نمونه‌گیر مایعات وجود دارند که نمونه‌ای از آن در شکل ۱-۲ دیده می‌شود. این لوله‌ها را تا عمق معین فرو برده، سپس با پمپ کردن نمونه را جمع‌آوری می‌کنند.

البته اگر یکی از اجزای نمونه در خلال ذخیره‌سازی آن تغییر کند، در این صورت تا حد امکان باید تجزیه نمونه بلافاصله بعد از جمع‌آوری یا در همان محل نمونه‌برداری انجام شود. همچنین باید به برهم کنش ظرف حاوی نمونه توجه شود. برای کاهش واکنش‌های ناخواسته ماده با ظرف، روش‌هایی برای محافظت نمونه به کار گرفته می‌شود. باید توجه داشت که گاهی پایداری کامل هریک از تشکیل‌دهنده‌ها هرگز حاصل نمی‌شود. در بهترین شرایط محافظت‌کننده‌ها تغییرات شیمیایی را پس از جمع‌آوری نمونه به تأخیر می‌اندازند.



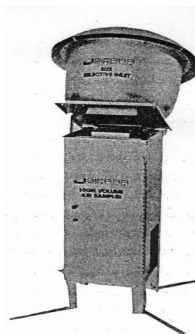
شکل ۱-۲ پمپ نمونه‌گیر مایعات

استفاده از محافظت‌کننده‌های شیمیایی باید با احتیاط انجام شود تا در اندازه‌گیری تداخل ایجاد نکنند. برای مثال، برای جلوگیری از جذب سطحی کاتیون‌های فلزی محلول داخل یک بطری، می‌توان با افزایش نیتریک اسید بسیار خالص تا $\text{pH}=3$ رسوب کردن و جذب یون‌ها در دیواره ظرف را به حداقل رساند. اما تجزیه زیستی نمونه‌های مایع آن قدر نسبت به ذخیره‌سازی حساس است که توصیه می‌شود، نمونه در

عرض ۶ ساعت از زمان جمع‌آوری، تجزیه شود. اگر بیش از آن طول بکشد باید نمونه را در دمای 4°C نگه داشت. تجزیه‌ای که پس از ۳۰ ساعت از زمان جمع‌آوری انجام شود، قابل قبول نیست.

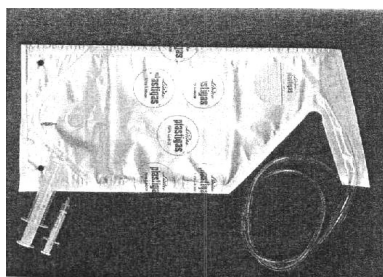
۳-۳-۱ نمونه‌برداری از گازها

گازها را می‌توان کاملاً همگن در نظر گرفت. لیکن دانسیته کم گازها ایجاب می‌کند، حجم زیادی از نمونه جمع‌آوری شود. یک روش استاندارد که برای نمونه‌برداری هوا به کار می‌رود، استفاده از نمونه‌گیر نشان داده شده در شکل ۳-۱ معروف به Hi-vol است.



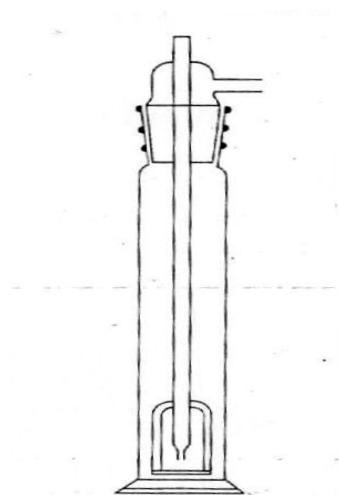
شکل ۳-۱ نمونه‌گیر برای حجم زیاد گازها (Hi-vol)

نمونه هوا باید از مکان‌هایی جمع‌آوری شود که محصور نشده باشد. نمونه‌های کوچک‌تر یک تا دو لیتری را می‌توان در کیسه‌های پلاستیکی خاص جمع‌آوری کرد. این کیسه‌ها که در شکل ۴-۱ نشان داده شده‌اند، برای نمونه‌برداری از هوای آلوده به SO_2 ، NO_2 و O_3 مناسب هستند.



شکل ۴-۱ کیسه پلاستیکی برای نگهداری حجم کم گازها

گاهی اوقات هم جمع‌آوری نمونه با تزریق نمونه‌گازی به داخل یک محلول جاذب انجام می‌شود. مانند شکل ۵-۱ که برای جمع‌آوری SO_2 توسط تزریق نمونه به داخل محلول آب اکسیژنه انجام می‌شود.



شکل ۵-۱ نمونه‌گیر گازی با تزریق آن به داخل یک محلول جاذب

۴-۱ تهیه نمونه آزمایشگاهی

پس از تهیه نمونه جامع باید نمونه آزمایشگاهی تهیه شود. سپس نمونه‌های تجزیه‌ای حاصل از آن به طور جداگانه تجزیه شوند. اگر نمونه جامع به صورت مایع یا پودر نرم و خیلی ریز و یا سوسپانسیون باشد، تهیه نمونه آزمایشگاهی راحت‌تر است. اغلب برای کاهش حجم یک نمونه مایع، لازم است نمونه تبخیر شود. تبخیر باید روی حمام بخار یا اجاق برقی^۱ با دمای نسبتاً کم انجام شود. در حین تبخیر، ظرف باید توسط یک شیشه ساعت بزرگ‌تر پوشانده شود تا منجر به اتلاف نمونه نشود. برای جامدات ناهمگن، کاهش نمونه جامع به یک نمونه آزمایشگاهی همگن، شامل خرد کردن، آسیاب کردن، الک کردن، مخلوط کردن و تقسیم کردن است. تکه‌های بزرگ‌تر را باید به گونه‌ای آسیاب کرد که نمونه آزمایشگاهی حاصل از آن

1. Hot Plate

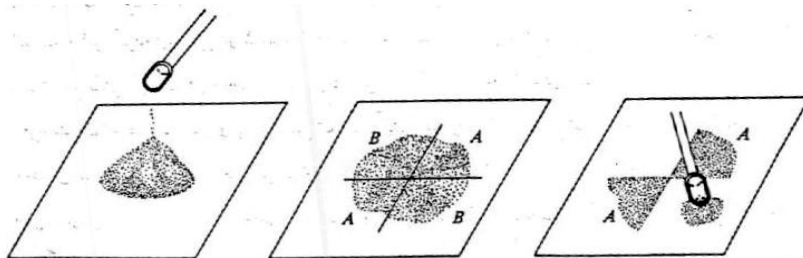
بتواند ویژگی‌های نمونه جامع را حفظ کند. به این دلیل نمونه جامد را در هاون یا آسیاب پودر می‌کنند.

هاون فولادی برای سنگ معدن و هاون عقیق یا چینی برای پودر کردن قطعه‌های کوچک‌تر به کار می‌روند. هاون‌های ارزانی که از موادی با سختی کم‌تر ساخته شده‌اند، در اثر فرسایش یا ایجاد خلل و فرج در آن، باعث آلوده شدن نمونه به مواد سازنده هاون یا موادی که قبلاً در آن ساییده شده‌اند می‌شوند، که در تعیین مقادیر ناچیز عناصر اهمیت زیادی دارد.

علاوه بر آن باید در نظر داشت که خرد کردن و ساییدن نمونه گاهی ممکن است ترکیب آن را تغییر دهد. گرمای تولید شده در اثر اصطکاک می‌تواند باعث اتلاف اجزای سازنده فرار شود. به علاوه ساییدن، مساحت سطح جامد را افزایش می‌دهد و آن را مستعد واکنش با اتمسفر می‌کند یا منجر به افزایش آب جذب سطحی شده می‌شود. در مقابل میزان آب مواد آب پوشیده در نتیجه گرمای مالش موضعی کاهش می‌یابد. تفاوت در سختی اجزای سازنده نیز می‌تواند طی خرد کردن و آسیاب کردن خطا ایجاد کند. زیرا مواد نرم‌تر در مقایسه با مواد سخت‌تر با سرعت بیشتری به ذرات ریز تبدیل می‌شوند و ممکن است طی عمل آسیاب کردن، به صورت گرد و غبار تلف شوند.

نمونه آسیاب شده روی الک سیمی یا پارچه‌ای تکان داده می‌شود تا ذرات با اندازه مورد نظر عبور کنند. سپس ذرات باقی مانده روی الک، مجدداً آسیاب می‌شوند. این عمل آن قدر ادامه می‌یابد تا تمامی نمونه از درون الک بگذرد.

نمونه‌های آزمایشگاهی جامد به روش مخروط‌سازی و چهار قسمت کردن تقسیم می‌شوند. در این روش چنان که در شکل ۱-۶ دیده می‌شود، نمونه را روی یک ورق کاغذ براق به شکل مخروط می‌ریزند و با بلند کردن هریک از چهار گوشه کاغذ به طور متناوب، نمونه را مخلوط می‌کنند. سپس نوک مخروط را مسطح کرده، آن را چهار قسمت می‌کنند. دو ربع مقابل هم را برداشته مخلوط می‌کنند و مخروط کوچک‌تری درست می‌کنند. این عمل آن قدر ادامه می‌یابد تا نمونه‌ای با وزن مناسب به دست آید.



شکل ۱-۶ نحوه کاهش مقدار نمونه جامد به روش مخروط‌سازی و چهار قسمت کردن

ذرات نمونه برحسب اندازه ذرات و شرایط محیطی شان، مقادیر مختلفی از رطوبت را به سطح خود جذب می‌کنند. حضور آب در نمونه، به ویژه در مورد جامدات، مشکل متداولی است که می‌تواند بر نتیجه تجزیه اثر بگذارد. اغلب جامدات حاوی آب‌اند که در تعادل با اتمسفر است. لذا ترکیب نمونه به رطوبت نسبی و دمای تجزیه بستگی دارد. برای حذف این منبع خطای تغییرپذیر، لازم است پیش از توزین، نمونه خشک شود یا در صورتی که این کار میسر نباشد، باید نمونه به وزن ثابت و تکرارپذیر برسد یا در زمان توزین، میزان آب نمونه دقیقاً تعیین شود، به طوری که بتوان نتایج را برحسب نمونه خشک تصحیح کرد.

نمونه‌ها اغلب بایستی در آون به مدت یک تا دو ساعت در دمای 105°C یا دمای مشخص دیگری نسبت به ترکیب نمونه، تا حصول وزن ثابت خشک شوند. البته تبدیل ماده جامد به ماده خشک کاملاً بی‌آب به این روش ممکن نیست، ولی رطوبت موجود تا حد تکرارپذیری تثبیت می‌شود. اما همراه متصاعد شدن آب از نمونه، امکان فرار سایر اجزاء سازنده یا اکسایش یک جزء به وسیله هوا وجود دارد. لذا سعی می‌شود، عمل خشک کردن در کم‌ترین دمای ممکن انجام شود. بنابراین، خشک کردن در یک آون خلاء مناسب‌تر است. گاهی برای اجتناب از محدودیت‌های ذکر شده، از روش خشک کردن مستقیم استفاده می‌شود. در این روش آبی که از نمونه متصاعد می‌شود، بر روی یک ماده جاذب ویژه آب مانند P_2O_5 جمع‌آوری می‌شود. پس از حذف رطوبت، نمونه را در خشکانه^۱ قرار می‌دهند تا خنک شود و دمای آن به دمای

آزمایشگاه برسد. خشکانه دارای ماده جاذب رطوبت (عموما سیلیکاژل) در قسمت پایین ظرف است و در خلال خنک شدن نمونه، مانع جذب رطوبت بر روی سطح ماده می‌شود. البته روش‌های شیمیایی گزینشی برای تعیین آب در نمونه‌های مایع و جامد وجود دارند، که مهم‌ترین آن‌ها روش کارل فیشر^۱ است.

نحوه نگهداری نمونه تا زمان آزمایش متفاوت است. بعضی از نمونه‌ها را باید بلافاصله پس از نمونه‌برداری مورد آزمایش قرار داد. ولی بعضی از نمونه‌ها را می‌توان پس از منجمد کردن یا سرد کردن تا زمان آزمایش نگه داشت. برای سرد کردن می‌توان از CO₂ جامد در زمان حمل نمونه استفاده کرد. بعضی از نمونه‌های بافت جانوری را باید در محلول اتانول ۸۰ در صد یا در محلول ضد عفونی کننده مانند فرمالین نگهداری کرد.

۱-۵ انحلال نمونه

بسیاری از اندازه‌گیری‌ها معمولاً روی محلول آبی نمونه انجام می‌شود. با این که برخی از نمونه‌ها به سهولت در آب یا محلول‌های آبی و رقیق اسیدها یا بازهای معمولی حل می‌شوند، برخی دیگر به واکنشگرهای قوی و اعمال شدید نیاز دارند. واکنشگر باید نمونه را به طور کامل حل کند. در انتخاب یک حلال، مزاحمت‌های احتمالی که در فرایند انحلال وارد می‌شوند باید مد نظر قرار گیرد. در این جا مهم‌ترین عامل، خلوص واکنشگر و مقداری است که باید به کار برده شود.

۱-۵-۱ انحلال ترکیبات معدنی در اسیدها

متداول‌ترین واکنشگرها برای حل کردن نمونه‌های حقیقی، اسیدهای معدنی است. اسیدهای متداول برای انحلال ترکیبات معدنی در جدول ۱-۱ درج شده‌اند. اکثر فلزات و اکسیدهای فلزی به سهولت اکسید شونده، معمولاً در اسیدهای رقیق به صورت نمک حل شده و گاز هیدروژن تولید می‌کنند. ولی در مورد بعضی از فلزات مانند آلومینیم و کروم، تشکیل یک لایه محافظ از اکسید فلزی بر روی سطح آن، عمل انحلال را کند می‌کند.

1. Carl Fisher