



Τετάρτη, 04/09/2019, 12.00

ΘΕΜΑΤΑ

(Βαθμολογία θεμάτων: Θέμα 1-3: 1 μονάδα, Θέμα 4: 1.5 μονάδες, Θέμα 5: 0.5 μονάδα)

Θέμα 1: Τα άρια σιδήρευσής με την τεχνική ICP-OES σε ένα υδατικό διάλυμα είναι 40 $\mu\text{g/L}$ για το Se και το As και 4 $\mu\text{g/L}$ για τον Zn και τον Fe. Ένα δείγμα 1 g στερεών αποβλήτων συντέθηκε με 10 mL μείγματος $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 25.0 mL, όπου αραιώθηκε με νερό μέχρι την ετικετική πριν τον προσδιορισμό με ICP-OES. Το Εργαστήριο δίνει τα παρακάτω αποτελέσματα (μg ηχοστοιχείου/g αποβλήτων):

Zn	1.0 $\mu\text{g/g}$	As	0.55 $\mu\text{g/g}$
Fe	0.25 $\mu\text{g/g}$	Se	0.00 $\mu\text{g/g}$

Να σχολιάσετε όπου υπάρχει λανθασμένος τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων της ανάλυσης, προτείνοντας την επιστημονικά ορθή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

Θέμα 2: Η γραμμομοριακή απορροφητικότητα της ουσίας B, μοριακού βάρους 160, στα 360 nm είναι $5.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Πόσα γραμμάρια φαρμακευτικού σκευάσματος που περιέχει 1.45% B, πρέπει να ληφθούν για ανάλυση ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ακρίβεια κατά το φασματομετρικό προσδιορισμό της B; Το δείγμα διαλύεται σε τελικό όγκο 100.0 mL και χρησιμοποιείται κυψελίδα 1.00 cm.

Θέμα 3: Μείγμα 10 ενώσεων αναλύεται με ικανοποιητική διαχωριστικότητα με υδροχρωματογραφία αντιστρόφου φάσεως με ισοκρατική έκλουση, στην οποία το ποσοστό του ακετονιτριλίου στην κινητή φάση είναι 20%. Οι οκτώ πρώτες ενώσεις εκλύονται σε χρόνους μεταξύ 4 - 10 min, ενώ η 9^η και η 10^η σε 26 και 39 min αντιστοίχως.

- α) Οι δύο τελευταίες κορυφές εμφανίζουν αυξημένο πλάτος σε σχέση με τις πρώτες κορυφές. Είναι φυσιολογικό αυτό ή θα πρέπει να αναζητηθούν πιθανές δυσλειτουργίες στο χρωματογραφικό σύστημα;
- β) Προτείνετε τροποποίηση της παραπάνω υδροχρωματογραφικής ανάλυσης για την μείωση του χρόνου ανάλυσης.

Θέμα 4: Ο προσδιορισμός λιθίου σε δείγμα ορού αίματος ασθενούς με μανιοκατάθλιψη που υποβάλλεται σε θεραπευτική αγωγή με ανθρακικό λίθιο γίνεται με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης και μέθοδο προσθήκης. Για τον εν λόγω προσδιορισμό, 100 μL ορού αίματος αραιώνονται έως όγκου 1.00 mL και δίνουν 0.415 μονάδες απορρόφησης. Ένα ίδιο δείγμα με το παραπάνω (αραιωμένος ορός αίματος έως τελικό όγκο 1.00 mL), στο οποίο έχουν προστεθεί 10 μL διαλύματος LiNO_3 συγκέντρωσης 0.015 M δίνει σήμα 0.820 μονάδες απορρόφησης. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση λιθίου στον ορό του αίματος σε μονάδες mg/L . Δίνονται τα M_r : Li: 6.941 g/mol, N: 14.007 g/mol, O: 15.999 g/mol και C: 12.011 g/mol.

Θέμα 5: Προτείνετε αιτιολογημένα μέθοδο ανάλυσης και τυχόν προκατεργασία δείγματος για τα παρακάτω αναλυτικά προβλήματα:

- α) Επιβεβαίωση της ταυτότητας οργανικής ένωσης που συντέθηκε σε Εργαστήριο Οργανικής Χημείας
- β) Προσδιορισμός επιμολυντών αρσενικού και μόλυβδου (επίπεδα ελάχιστων $\mu\text{g/L}$ σε φυσιολογικό ορό (υδ. διάλυμα 0.9% NaCl)).
- γ) Εύρεση θερμοκρασία διάσπασης πολυμερούς υλικού.
- δ) Προσδιορισμός τετραϋδροκαναβινόλης (δραστικό συστατικό ινδικής καννάβεως) και των μεταβολιτών δείγμα ούρων ανθρώπων.

Θέμα 6: Οι δηλητηριάσεις λόγω υπερβολικής δόσης παρακεταμόλης (demon/paradol) είναι συχνές στην κλινική πράξη και μπορούν να αποβούν θανατηφόρες εξαιτίας της ηπατοτοξικότητας της. Η παρούσα συμπτωματολογία κατά τις πρώτες ώρες της δηλητηρίασης, καθιστά απαραίτητο τον άμεσο προσδιορισμό των επιπέδων παρακεταμόλης στο αίμα του ασθενούς για την έγκαιρη διάγνωση και την έναρξη θεραπείας. Για τον σκοπό αυτό το δείγμα αίματος καταργάζεται αρχικά με υπερχλωρικό οξύ, φυγοκεντρείται και εκχυλάζεται με οξικό αιθυλεστέρα. Ο προσδιορισμός της παρακεταμόλης επιτυγχάνεται με χρήση αντιστρόφου φάσματος υδροχλωματογραφίας και χρήση ανιχνευτού υπεριώδους στα 254 nm.

α) Σε ποιο στάδιο της ανάλυσης θα προστεθεί το εσωτερικό πρότυπο; Εξηγήσατε.

β) Με ποιους τρόπους μπορείτε να επικυρώσετε την μέθοδο που ακολουθείτε;

γ) Ποιός άλλος ανιχνευτής θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί; Εξηγήσατε.

Θέμα 7: α) Κατά τον προσδιορισμό σιδήρου με AAS σε ένα δείγμα αποβλήτου διαπιστώνεται πως η συγκέντρωση σιδήρου βρίσκεται εκτός της γραμμικής περιοχής της μεθόδου. Δεν υπάρχει η δυνατότητα χρήσης άλλης μεθόδου. Πώς θα ενεργούσατε προκειμένου να λάβετε μια αξιόπιστη μέτρηση;

β) Σε περίπτωση οργανολογικής αστάθειας ποια τεχνική ποσοτικοποίησης από i) καμπύλη αντιστοίχας εξωτερικών προτύπων, ii) εσωτερικό πρότυπο και iii) μέθοδο προσθήκης θα επιλέγατε; Αιτιολογήσατε την απάντησή σας.

γ) Ποια είναι η χρησιμότητα του πυρσού πλάσματος (ICP) στην τεχνική ICP-MS;

δ) Δώσατε το XRD ακτινογράφημα μιας κρυσταλλικής ένωσης η οποία δίνει τις τρεις πιο έντονες εντάσεις στις ακόλουθες 2θ γωνίες (σε μοίρες) 25.7, 40.50 και 31.38, με αντίστοιχες σχετικές εντάσεις 100/40/35.

Θέμα 8: Δώσατε μια σύντομη απάντηση στις παρακάτω ερωτήσεις:

- α) Επιθυμείται ο περισχηματογραφικός διαχωρισμός των ενώσεων, n-εξανίου (ΣZ : 69°C), κυκλοεξανίου (ΣZ : 81°C) και αιθανόλης (ΣZ : 78.5°C). Προτείνετε θερμοκρασία λειτουργίας της στήλης.
- β) Η σταδιακή εισαγωγή ενός σχετικά μεγάλου όγκου δείγματος σε ένα χρωματογραφικό σύστημα μπορεί να επηρεάσει τον διαχωρισμό των συστατικών; Εξηγήσατε.
- γ) Γιατί κατά την σύνδεση τμημάτων HPLC λαμβάνεται μέριμνα ώστε να ελαχιστοποιούνται οι νεκροί όγκοι;

Θέμα 9: Επιθυμείται ο προσδιορισμός του εναπομείναντος καταλύτη σιδήρου σε δείγμα νανοσωλήνων (πολυμερισμένος συννευθιακός άνθρακας, C) με την μέθοδο της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης, TGA, σε ατμόσφαιρα οξυγόνου. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται δείγμα 30 mg νανοσωλήνα. Κατά την θερμική ανάλυση του νανοσωλήνα παρατηρείται απώλεια μάζας 94%, στην θερμοκρασιακή περιοχή 400-500°C, όπου ο C μετατρέπεται σε CO_2 και ο Fe σε Fe_2O_3 .

α) Να υπολογίσετε την περιεκτικότητα σιδήρου στο αρχικό δείγμα πολυμερούς. Δίδονται τα Ατ των Fe: 55.8, C: 12.0 και του O: 16.0.

β) Να συμπληρώσετε τον παρακάτω πίνακα:

Υλικό κατασκευής φούρνου οργάνου TG:	
Υλικό κατασκευής χωνευτηρίου:	
Αέριο φούρνου:	
Ρυθμός θέρμανσης:	
Θερμοκρασία έναρξης TGA:	
Θερμοκρασία λήξης TGA:	

Θέμα 10: Απεικονίστε σχηματικά το φάσμα μάζας της ακετόνης (CH_3COCH_3) το οποίο δίνει τις εξής κύριες κορυφές με τις αντίστοιχες εντάσεις: m/z 15.0 (26.1%), 43.0 (100.0%) και 58.0 (65.8%). Ερμηνεύσατε την προέλευση των κορυφών. Ποιά από τις κορυφές είναι το μοριακό ιόν και ποιά το βασικό ιόν;