



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ / ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ

ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ

(PLATINUM GROUP METALS, PGM)

ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

ΒΛΑΜΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ ΚΟΝΤΟΣ

Χανιά 9/2024

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος, Καθηγητής Σχολής ΜΗΧΟΠ, επιβλέπων και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
2. Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής Σχολής ΜΗΧΟΠ και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
3. Εμμανουήλ Μανούτσογλου, Καθηγητής Σχολής ΜΗΧΟΠ και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
4. Ανδρέας Καρύδας-Γερμανός, Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του Εθνικού Κέντρου Φυσικών Ερευνών "Δημόκριτος"
5. Μιχαήλ Κονσολάκης, Καθηγητής Σχολής ΜΠΔ
6. Νικόλαος Λυδάκης, Καθηγητής Σχολής ΜΗΧΟΠ
7. Νικόλαος Πασαδάκης, Καθηγητής Σχολής ΜΗΧΟΠ

Αφιερώνεται στα παιδιά μου

Μαριάννα και Στέλιο-Πέτρο

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας αυτή τη διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Καλλίθρακα-Κόντο, διευθυντή για πολλά χρόνια του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος της σχολής ΜηχΟΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την πολύτιμη βοήθεια, τη φιλία και την υποστήριξή του. Σε αυτό το ταξίδι ήταν ένας ακούραστος εμψυχωτής και καθοδηγητής και είμαι ευγνώμων για την υπομονή και τις ατελείωτες ώρες συζητήσεων που είχαμε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς Επιτροπής, τον καθηγητή κ.Κ.Κομνίτσα για τις παρατηρήσεις του και τον καθηγητή κ.Ε.Μανούτσογλου, καθώς και όλα τα μέλη της επταμελούς Επιτροπής για το χρόνο τους. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον καθηγητή κ.Νίκο Λυδάκη-Σημαντήρη για τον χρόνο που αφιέρωσε και τις πολύ ουσιαστικές και εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις του στην τελική μορφή του κειμένου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος, κα Γεωργιακάκη Ρένια και κα Καβελάκη Γιούλη, καθώς και την αψυπηρετήσασα κα Νικολακάκη-Γαλάνη Σμαράγδη, που αποτελεί ψυχικά αναπόσπαστο μέλος του Εργαστηρίου, για την υποστήριξη και τη φιλία τους καθόλη τη διάρκεια αυτής της διατριβής, αλλά και καθόλη τη διάρκεια της κοινής συναδελφικής μας πορείας, που είναι μακρά.

Ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στις καθηγήτριες Manuella Hidalgo, και Eva Margui Grabulosa του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Girona στην Ισπανία, καθώς και στον Ignasi Queralt του Ινστιτούτου Περιβαλλοντικής Εκτίμησης και Υδατικής Έρευνας, IDAEA-CSIC, της Βαρκελώνης στην Ισπανία, για τη βοήθειά που μου προσέφεραν, και τη δυνατότητα να κάνω κάποιες από τις πειραματικές δοκιμές στα Εργαστήριά τους.

Τέλος, ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τα παιδιά μου Μαριάννα και Στέλιο-Πέτρο, τη μητέρα μου Άννα, την αδελφή μου Ιωάννα και την οικογένειά της για όλη την υπομονή, τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την αγάπη που μου έχουν προσφέρει απλόχερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
Abstract	5
Γλωσσάρι	11

ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο : Μέταλλα της Ομάδας του Λευκόχρυσου (Platinum Group Metals, PGM)- Προέλευση, Εφαρμογές, Τεχνικές Χημικής Ανάλυσής τους.	14
1.1. Εισαγωγή	14
1.2. Φυσικές – Χημικές – Γεωχημικές ιδιότητες των PGM	17
1.3. Στοιχεία Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας των PGM	20
1.4. Μεταλλεύματα των στοιχείων PGM	22
1.5. Οικονομικά στοιχεία	26
1.6. Εφαρμογές	29
1.7. Περιβαλλοντικές επιδράσεις - Επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς	32
1.8. Μέθοδοι ανίχνευσης των στοιχείων PGM -Τεχνικές ανάλυσης	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο : Εκλεκτικές Μembrάνες	39
2.1. Εισαγωγή	39
2.2. Τύποι μεμβρανών	41
2.3. Συστατικά των ιοντοεκλεκτικών μεμβρανών	44

2.4.	Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των πολυμερικών μεμβρανών	51
2.5.	Μηχανισμοί και παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα των ιόντων μέσα από μια ιοντοεκλεκτική μεμβράνη	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο : Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ Ενεργειακής Διασποράς (ED-XRF) 55

3.1.	Εισαγωγή	55
3.2.	Πηγή ακτίνων Χ	56
3.3.	Ανιχνευτές ακτίνων Χ	59
3.3.1.	Βασικές Αρχές των Ανιχνευτών των Ακτίνων Χ	59
3.3.2.	Απόδοση του ανιχνευτή (efficiency)	66
3.3.3.	Διακριτική ικανότητα (energy resolution)	67
3.3.4.	Πηγές θορύβου	68
3.3.5.	Νεκρός χρόνος	69
3.4.	Ημιαγωγοί Ανιχνευτές	69
3.4.1.	Ημιαγωγός Si	69
3.4.2.	Ημιαγωγός Si(Li) - Ημιαγωγός πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου	71
3.4.3.	Ημιαγωγός Si -PIN	72
3.4.4.	Ανιχνευτής ολίσθησης πυριτίου-SDD (Silicon drift detector)	72

ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

76

Εισαγωγή

79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο : Πειραματικό Μέρος – Οργανολογία

80

4.1. Παρασκευή πρόδρομου διαλύματος μεμβράνης (υγρή μεμβράνη).

80

4.2. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν- Πρότυπες ουσίες

81

4.3. Παρασκευή στερεάς μεμβράνης και δέσμευση ιόντων των στοιχείων PGM

84

4.4. Ανάλυση EDXRF με EDXRF-Si-PIN

86

4.5. Ανάλυση EDXRF με EDXRF-SDD.

88

4.6. Ανάλυση & χαρτογράφηση με Micro-EDXRF-SDD

89

4.7. Μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού.

90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Δέσμευση Στοιχείων PGM με Μεμβράνες, Προσδιορισμός

Λευκόχρυσου με Συμπλοκοποιητική Μεμβράνη και Ανάλυση με

Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ.

91

5.1. Παρουσία συμπλοκοποιητή στη μεμβράνη

91

5.2. Κατιονανταλακτική ή Ανιονανταλακτική μεμβράνη

93

5.3. Συμπλοκοποιητές που διαλύονται και στο νερό και στο THF

97

5.4. Επιλογή πολυμερικής μήτρας

99

5.5. Αλληπάλληλα στρώματα συμπλοκοποιητικής μεμβράνης στην

επιφάνεια του φιλμ

101

5.6. Αναλογία συστατικών συμπλοκοποιητικής μεμβράνης

102

5.7. Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ιόντων λευκόχρυσου

104

5.8. Στοιχειακή χαρτογράφηση δύο διαστάσεων (Micro-EDXRF analysis

and mapping)	107
5.9. Παλαίωση της υγρής μεμβράνης.	109
5.10. Προσθήκη αλάτων χλωριούχου καλίου και χλωριούχου νατρίου στο υδατικό διάλυμα	112
5.11. Χρόνος εξισορρόπησης (equilibration time)	114
5.12. Όγκος δείγματος	115
5.13. Επίδραση pH	116
5.14. Γραμμικότητα και ελάχιστο όριο ανίχνευσης	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο : Βελτιστοποίηση Συμπλοκοποιητικών Μεμβρανών για ανάλυση

Λευκόχρυσου με Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ Ενεργειακής Διασποράς

(ED XRF-SDD) σε επίπεδα ng/L (ppt).	119
6.1. Διερεύνηση του τρόπου εισαγωγής της μεμβράνης στο υδατικό διάλυμα	119
6.2. Διερεύνηση του χρόνου που απαιτείται για τη δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια της ελεύθερης μεμβράνης.	127
6.3. Γήρανση της στερεής μεμβράνης	129
6.4. Προσθήκη διαφόρων αλάτων στο υδατικό διάλυμα	130
6.5. Έλεγχος της κατάλληλης ποσότητας άλατος $MgCl_2$ που προστίθεται σε απιοντισμένο νερό και σε θαλασσινό νερό	134
6.6. Όριο ανίχνευσης της μεθόδου και ποσοστό ανάκτησης σε συνάρτηση με τον όγκο του υδατικού δείγματος	136
6.7. Εσωτερικό πρότυπο- Επαναληψιμότητα	139
6.8. Παρεμβολές	142
6.9. Γραμμικότητα λευκόχρυσου σε απιοντισμένο νερό και θαλασσινό νερό	145

6.10. Ανάλυση υδατικών πρότυπων δειγμάτων	148
---	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: Παρασκευή Συμπλοκοποιητικών Μεμβρανών για τη δέσμευση

Παλλαδίου (Pd), Ιριδίου (Ir), Οσμίου (Os), Ροδίου (Rh) Και Ρουθηνίου(Ru)	150
---	------------

7.1. Εισαγωγή	150
---------------	-----

7.2. Παλλάδιο	152
---------------	-----

7.2.1. Έλεγχος pH υδατικού διαλύματος για τη δέσμευση του παλλαδίου	152
---	-----

7.2.2. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση παλλαδίου	154
--	-----

7.2.3. Επίδραση της προσθήκης αλάτων στο υδατικό διάλυμα	156
--	-----

7.2.4. Γραμμικότητα-ελάχιστο όριο ανίχνευσης παλλαδίου	158
--	-----

7.3. Όσμιο	161
------------	-----

7.3.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση οσμίου	
---	--

και έλεγχος pH	161
----------------	-----

7.3.2. Φθορισμομετρία ακτίνων Χ	163
---------------------------------	-----

7.3.3. Ανίχνευση οσμίου παρουσία αλάτων	165
---	-----

7.3.4. Ελάχιστο όριο ανίχνευσης και ποσοστό ανάκτησης	167
---	-----

7.3.5. Παρεμβολές	167
-------------------	-----

7.3.6. Γραμμικότητα οσμίου	169
----------------------------	-----

7.3.7. Ανάλυση οσμίου σε υδατικά πρότυπα δείγματα	171
---	-----

7.4. Ιρίδιο	173
-------------	-----

7.4.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ιριδίου	173
--	-----

7.4.2. Έλεγχος pH - Επίδραση παρουσίας αλάτων στην ανίχνευση ιριδίου	174
--	-----

7.4.3. Γραμμικότητα ιριδίου	177
-----------------------------	-----

7.4.4. Ελάχιστο όριο ανίχνευσης και ποσοστό ανάκτησης ιριδίου.	177
--	-----

7.5. Ρόδιο	180
7.5.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ροδίου	180
7.6. Ρουθίνιο	185
7.6.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ρουθινίου	185
 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	 186
 Βιβλιογραφία	 191

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM) είναι τα στοιχεία Λευκόχρυσος (Pt), Ρουθίνιο (Ru), Ρόδιο (Rh), Παλλάδιο (Pd), Όσμιο (Os) και Ιρίδιο (Ir). Είναι μέταλλα που, αν και βρίσκονται στον στερεό φλοιό της γης σε ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις, ωστόσο έχουν μοναδικές εφαρμογές και μπορεί να είναι αναντικατάστατα σε πολλές από αυτές, όπως η κατάλυση, η χημική βιομηχανία, ιατρικές εφαρμογές, ηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς και ως συστατικά κραμάτων, βελτιώνοντας σημαντικά την ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση, τη φθορά και τις υψηλές θερμοκρασίες. Έχουν συμπεριληφθεί στις λίστες με τα κρίσιμα μέταλλα των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής και της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Λόγω των μοναδικών τους εφαρμογών, η τιμή τους διαπραγματεύεται στο χρηματιστήριο των μετάλλων και, για κάποια από αυτά, έχει φτάσει σε τιμή πολλαπλάσια ακόμη και από αυτή του χρυσού.

Η διάθεσή τους στο περιβάλλον και η βιοσυσσώρευσή τους δεν έχει ακόμα διερευνηθεί συστηματικά, και τα υπάρχοντα δεδομένα για την πιθανή τοξικότητά των υπολειμμάτων τους, τόσο στους οργανισμούς όσο και στο περιβάλλον, είναι περιορισμένα. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ανάγκη για εναλλακτικές μεθόδους της χημικής τους ανάλυσης στα διάφορα μέρη του περιβάλλοντος. Ταυτόχρονα αυξανόμενο ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια για περιβαλλοντικές μελέτες που βασίζονται στην φθορισμομετρία ακτίνων Χ, λόγω των απαιτήσεων της πράσινης Αναλυτικής Χημείας.

Οι μεμβράνες συμπλοκοποίησης έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκλεκτική δέσμευση διαφόρων μετάλλων και ιόντων από

υδατικά δείγματα. Σε αυτή την εργασία έγινε για πρώτη φορά προσπάθεια προσδιορισμού των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου από υδατικά δείγματα με φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDXRF) με εφαρμογή συμπλοκοποιητικών μεμβρανών. Νέοι τρόποι εφαρμογής των μεμβρανών στα υδατικά δείγματα εξετάστηκαν, βελτιώνοντας σημαντικά τα αποτελέσματα. Από τα στοιχεία PGM, ο λευκόχρυσος μελετήθηκε διεξοδικά και οι τεχνικές και διεργασίες που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, εφαρμόστηκαν και στα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας PGM.

Χρησιμοποιήθηκαν πρωτότυπες μεμβράνες εκλεκτικής συμπλοκοποίησης που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας. Δοκιμάστηκε ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών συμπλοκοποιητών και διερευνήθηκε η σύστασή τους. Δοκιμάστηκαν ανιοντικές και κατιοντικές μεμβράνες και εξετάστηκαν παράγοντες όπως η γήρανση της μεμβράνης, και η κατανομή του λευκόχρυσου στην επιφάνειά της μετά τη δέσμευσή του. Εξετάστηκε η επίδραση που είχε, η προσθήκη διαφόρων αλάτων στο υδατικό διάλυμα, στην δέσμευση (άρα και στην απόδοση των ακτίνων Χ) του λευκόχρυσου και των υπολοίπων στοιχείων PGM. Επίσης εξετάστηκε η επίδραση που είχε το pH και ο όγκος του διαλύματος, καθώς και ο απαραίτητος χρόνος εξισορρόπησης. Ελέγχθηκαν οι πιο αποδοτικές συνθήκες ακτινοβολήσης και εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων στοιχείων-παρεμποδιστών που υπάρχουν στα φυσικά νερά. Μελετήθηκε η επίδραση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, τόσο στα ελάχιστα όρια ανίχνευσης όσο και στην ανάκτηση της μεθόδου. Ερευνήθηκε η ανεύρεση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου (internal standard) που τελικά βελτίωσε σημαντικά την επαναληψιμότητα της μεθόδου, η οποία αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο.

Διερευνήθηκαν οι τρόποι επαφής της μεμβράνης με τα ιόντα του μετάλλου μέσα στο υδατικό διάλυμα, ώστε να αυξηθεί η δυνατότητα πρόσδεσής του σε αυτήν. Έτσι, οι διάφορες

μεμβράνες παρασκευάστηκαν κατ' αρχήν σε μορφή διαλύματος και αφέθηκαν να στεγνώσουν με διάφορους τρόπους. Οι στερεοποιημένες μεμβράνες εισάγονταν στα υδατικά διαλύματα και, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, συλλέγονταν και αναλύονταν με EDXRF.

Αρχικά η μεμβράνη τοποθετούνταν στην επιφάνεια λεπτών φιλμ με διαφορετικούς τρόπους, ενώ εξετάστηκε η τοποθέτηση σταγόνων της υγρής μεμβράνης στην επιφάνεια μαγνητών που, αφού στέγνωσαν, βυθίζονταν και περιστρέφονταν μέσα στο διάλυμα. Εξετάστηκε επίσης η εφαρμογή ελεύθερων αυτοφερόμενων μεμβρανών, που ήταν ένα πολύ λεπτό στρώμα ελεύθερης στερεής μεμβράνης που στροβιλιζόνταν σε όλο το διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Σε αυτή την περίπτωση, μετά την απομάκρυνση της μεμβράνης από το υδατικό διάλυμα, έπρεπε να επαναδιαλυθεί (με διαλύτη τετραϋδροφουράνιο, THF) και να αφεθεί να στερεοποιηθεί ξανά ως μια μικρή κηλίδα στην επιφάνεια λεπτού φιλμ.

Η ανίχνευση γινόταν με φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDXRF), ενώ συγκρίθηκαν δύο συστήματα, ένα με ανιχνευτή Si-Pin και μικρολυχνία ακτίνων Χ αργύρου (mini -ray tube) και ένα με ανιχνευτή ολίσθησης εντός πυριτίου (silicon drift detector, SDD) και λυχνία ακτίνων Χ παλλαδίου.

Σε συνέχεια όλων των παραπάνω διεργασιών, έγιναν στην παρούσα εργασία σημαντικές βελτιώσεις στη μεθοδολογία ανίχνευσης του λευκόχρυσου από υδατικά δείγματα. Οι αυτοφερόμενες ελεύθερες μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά, και αποδείχθηκαν πολύ αποτελεσματικές στη δέσμευση του λευκόχρυσου με πολύ υψηλά ποσοστά ανάκτησης, 90% ή και μεγαλύτερα. Επιτεύχθηκε ελάχιστο όριο ανίχνευσης από τα υδατικά δείγματα μικρότερο από 100 ng/L (100 μέρη ανά τρισεκατομμύριο) τόσο σε δείγμα απιοντισμένου όσο και σε δείγμα θαλασσινού νερού. Η αύξηση του όγκου του υδατικού δείγματος μπόρεσε να βελτιώσει (μειώσει) το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μεθόδου, αλλά μείωνε επίσης την

ανάκτηση του μετάλλου. Για τα στοιχεία ιρίδιο και όσμιο επιτεύχθηκαν όρια ανίχνευσης περίπου 180 ng/L και 100 ng/L αντίστοιχα. Για τα στοιχεία παλλάδιο και ρόδιο τα όρια ανίχνευσης ήταν στην περιοχή 20-40 µg/L, ενώ για το στοιχείο ρουθίνιο στα 380 µg/L.

Η μέθοδος έδωσε εξίσου καλά αποτελέσματα σε όλους τους τύπους φυσικών υδάτων, όπως νερό λίμνης, νερό ποταμού, εμφιαλωμένο νερό συμπεριλαμβανομένου του θαλασσινού νερού που είναι μια ιδιαίτερα δύσκολη μήτρα για αρκετές αναλυτικές τεχνικές. Τα μέταλλα που απαντώνται συχνότερα στους διάφορους τύπους υδατικών δειγμάτων, εισήχθησαν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις στα υδατικά δείγματα και διαπιστώθηκε ότι δεν δημιουργούσαν καμία παρεμπόδιση. Επιτεύχθηκε πολύ καλή γραμμικότητα για το λευκόχρυσο και για τα περισσότερα από τα υπόλοιπα στοιχεία PGM, για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων.

Οι βελτιώσεις που έγιναν αναφορικά με τη δέσμευση στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου από συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, και την ανίχνευσή τους με φθορισμομετρία ακτίνων Χ, στον τρόπο εισαγωγής των μεμβρανών στα υδατικά διαλύματα, στην αύξηση του ποσοστού ανάκτησης από αυτά, αλλά και στην αύξηση της επαναληψιμότητας της μεθόδου μπορούν να εφαρμοστούν και για την ανίχνευση άλλων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, πέραν από τα στοιχεία PGM.

ABSTRACT

Platinum group metals (PGM) are platinum (Pt), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), palladium (Pd), osmium (Os), and iridium (Ir). They are metals that are found in the Earth's crust in very small concentrations yet have unique applications and can be irreplaceable in many of them, such as in catalysis, in chemical industry, in medical applications and electronic applications, in alloys that significantly improve resistance to corrosion and high temperatures. They have been included in the lists of critical metals of the United States of America and the European Union.

Due to their unique applications, their price is traded on the metal exchange and, for some of them, is a lot higher than the price of gold.

Their distribution in the environment and their bioaccumulation have not yet been systematically investigated, and the existing data on the possible toxicity of their residues, both in organisms and in the environment, are limited. This means that there is a need for alternative methods for their chemical analysis in the different parts of the environment. Increasing interest has been observed in recent years for environmental studies based on X-ray Fluorescence, due to the requirements of green Analytical Chemistry.

Complexing membranes have been used in the past by the Analytical and Environmental Chemistry Laboratory of the Technical University of Crete to selectively preconcentrate various metals and ions from aqueous samples. This work, attempted for the first time to prepare complexing membranes for the preconcentration and determination of platinum group elements in aqueous samples in combination with energy dispersive X-ray Fluorescence

(EDXRF). Platinum was thoroughly studied and the procedures, that gave especially satisfactory results, were tested on the other elements of the PGM group.

For the experimental studies of this thesis, selective complexing membranes were prepared. An adequate number of different complexing agents were tested, and the composition of the membranes was investigated. Anionic and cationic membranes, as well as membrane aging were tested. The distribution of platinum ions on the membrane surface and the effect of the addition of various salts to the aqueous solution on the X-ray performance of the metals was examined. The effect of pH, the optimal solution volume, as well as the necessary equilibration time, were investigated. The most efficient irradiation conditions were tested and the effect of various interfering elements, commonly present in natural waters, was examined. The effect of water hardness was studied, both on the minimum detection limits and on the recovery, while the appropriate research and selection of an internal standard was made to improve the repeatability of the method, which is a critical parameter.

Different contacting ways between the membrane and the metal ions in the aqueous solution were investigated, to increase the complexing result. Thus, the liquid membrane solution was prepared and allowed to dry in various ways. The solidified membrane was introduced into the aqueous solution and, after a certain time, collected and analyzed by EDXRF.

The membrane was placed on the surface of a thin film in different ways; drops of the liquid membrane was placed on the surface of a big magnet that was immersed and rotated in the solution. Free self-supporting membranes were also investigated. A self-supporting membrane is a very thin layer of free membrane that was immersed and swirled throughout the aquatic solution, which was continuously stirred with a magnetic stirrer. After removing the membrane

from the aqueous solution, it was redissolved in tetrahydrofuran (THF) solvent and allowed to solidify as a small spot on a thin film surface.

The detection was carried out by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF), while two different systems were compared, one with a Si-Pin detector and a silver mini-X-ray tube and another with a silicon drift detector (SDD) and a palladium X-ray tube.

After the above experimental processes, significant improvements were made in the methodology for detecting platinum from aqueous samples. Self-supporting free membranes were used for the first time and proved to be very effective in capturing platinum with very high recovery rates of 90% or greater. A minimum detection limit for platinum, less than 100 ng/L (parts per trillion), was achieved from the aqueous samples in both deionized and seawater samples. Increasing the volume of the aqueous sample can improve (lower) the minimum detection limit of the method, but the recovery is reduced. Detection limits 180 ng/L and 100 ng/L were achieved for the elements iridium and osmium respectively. For palladium and rhodium, the detection limits were in the range of 20-40 µg/L, while for ruthenium the detection limit was 380 µg/L.

The method gave equally good results in all types of natural waters such as lake water, river water, bottled water, and seawater which is a difficult matrix for several analytical techniques. The most common elements in different types of aqueous samples were introduced at high concentrations in the aqueous solutions and caused no interference on platinum performance. Good linearity was achieved for platinum and most of the other PGM elements, over a wide range of concentrations.

The improvements made in this thesis, regarding the binding of platinum group metals by complexing membranes, and their detection by X-ray fluorometry, in the way of introducing the membranes into the aqueous solutions, in increasing the uptake rate from them, but also in increasing the repeatability of the method, are improvements that can be applied to trace elements analysis of a variety of metals.

Από αυτή την διδακτορική διατριβή προέκυψαν οι παρακάτω επιστημονικές δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά με κριτές.

1. Platinum determination by membrane complexation and energy dispersive x-ray fluorescence analysis—A preliminary study, G. P. Vlamaki, N. G. Kallithrakas-Kontos, I. Queralt, M. Hidalgo, X-Ray Spectrometry 2023, 1. <https://doi.org/10.1002/xrs.3368>.

2. Optimization of complexing membranes for platinum analysis in water at part per trillion levels by X-ray fluorescence, Vlamaki, G. P., & Kallithrakas-Kontos, N. G., Analytica Chimica Acta, 2024, 1331, 343306. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343306>.

Επιπλέον, μέρος των αποτελεσμάτων της διατριβής ανακοινώθηκε σε τρία διεθνή συνέδρια Αναλυτικής Χημείας και Φθορισμομετρίας ακτίνων Χ. Η παρουσίαση που έγινε στο συνέδριο Instrumental methods of Analysis, IMA, 17-20 September 2023 Chania, Greece κέρδισε τη διάκριση **“Best poster presentation”** της EXSA –European X-ray Spectrometry Association.

Αναλυτικά τα συνέδρια στα οποία ανακοινώθηκαν αποτελέσματα της διατριβής είναι τα παρακάτω:

1. Analysis of Platinum Group Elements after Membrane Complexing and X-Ray Analysis, Georgia Vlamaki and Nikolaos Kallithrakas-Kontos, European Conference on X-ray Spectrometry 26th June - 01st July 2022, EXRS-2022, Bruges, Belgium.

2. Analysis of Platinum Group Elements in Water Samples by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, G. Vlamaki and N. Kallithrakas-Kontos- Instrumental methods of Analysis, IMA, 17-20 September 2023 Chania, Greece.

3. "Platinum analysis in seawater at sub-ppb levels by X-Ray Fluorescence, after complexing membrane extraction", Georgia Vlamaki and Nikolaos Kallithrakas-Kontos, - European Conference on X-ray Spectrometry 24-28 June 2024, EXRS-2024, Athens, Greece.

ΓΛΩΣΣΑΡΙ

Αγγλικός όρος	Απόδοση στα Ελληνικά
Absorption edge	Αιχμή απορρόφησης
Active Pharmaceutical Ingredient, API	Ενεργά συστατικά φαρμακευτικών προϊόντων
Anion extractant	Εκχυλιστής ανιόντων
Bremsstrahlung	Ακτινοβολία πέδησης
Complexing membrane	Συμπλοκοποιητική ή συμπλεκτική μεμβράνη
Complexing reagent	Συμπλοκοποιητικό ή συμπλεκτικό αντιδραστήριο
Cross-section	Ενεργή διατομή
Energy dispersive X-Ray Fluorescence	Φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς
Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)	Φασματοσκοπία λεπτής δομής διευρυμένης περιοχής ακτίνων Χ
Film	Μεμβράνη ή Φιλμ
Interference	Παρεμπόδιση
Internal standard	Εσωτερικό πρότυπο
Ionophore	Ιοντοφόρο ή Ιονοφόρο
Leaching	Εκπλυση
Ligand	Υποκαταστάτης
Masking agent	Καλυπτικό αντιδραστήριο

Mass absorption coefficient	Συντελεστής μαζικής απορρόφησης
Membrane	Μεμβράνη
Multielemental	Πολυστοιχειακή
Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)	Εκπομπή ακτίνων Χ προκαλούμενη από ταχεία σωματίδια ή ιόντα
Preconcentration	Προσυγκέντρωση
Proton Induced X-Ray Emission (PIXE)	Εκπομπή ακτίνων Χ προκαλούμενη από ταχεία πρωτόνια
Sample cup (for XRF irradiation)	Υποδοχέας δείγματος (για ακτινοβολήση με XRF)
Silicon drift detector, SDD	Ανιχνευτής ολίσθησης εντός πυριτίου
Spectroscopies	Φασματοσκοπίες
Total Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF)	Φασματοσκοπία φθορισμού ολικής ανάκλασης ακτίνων Χ
X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)	Φασματοσκοπία ακτίνων Χ πλησίον της αιχμής απορρόφησης
X-Ray Fluorescence (XRF)	Φθορισμομετρία ακτίνων Χ

ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής χωρίστηκε σε τρία ΚΕΦΑΛΑΙΑ.

Στο **1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** αναπτύχθηκαν βασικά στοιχεία για τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM), όπως οι φυσικές, οι χημικές και οι γεωχημικές τους ιδιότητες, στοιχεία για την προέλευση και την κατανομή τους στα διάφορα πετρώματα και κοιτάσματα στη γη, στοιχεία για τις εφαρμογές τους και για το πώς διαμορφώνεται η οικονομική τους αξία τα τελευταία χρόνια. Επίσης πληροφορίες που υπάρχουν, ως τώρα, για τις επιπτώσεις που έχει η παρουσία των μετάλλων και των ενώσεων τους τόσο στο περιβάλλον, όσο και στους ζωντανούς οργανισμούς. Τέλος αναπτύχθηκαν οι κυριότερες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί, τα τελευταία χρόνια, για την ανίχνευση τους σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως τα υδατικά δείγματα.

Στο **2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** αναπτύχθηκαν βασικά στοιχεία για τους τύπους μεμβρανών και τα κύρια συστατικά τους. Αναπτύχθηκαν οι επικρατέστεροι παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των πολυμερικών μεμβρανών, καθώς και οι κυριότεροι μηχανισμοί και παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα των ιόντων από ιοντοεκλεκτικές μεμβράνες, όπως οι συμπλοκοποιητικές μεμβράνες.

Στο **3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** αναπτύχθηκε η βασική αρχή λειτουργίας ενός συστήματος φθορισμομετρίας ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDXRF), και τα μέρη από τα οποία αποτελείται. Εξετάστηκαν πιο αναλυτικά οι βασικές αρχές λειτουργίας του, τα κυριότερα χαρακτηριστικά του και οι κυριότεροι τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ

(PLATINUM GROUP METALS, PGM)

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ, ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥΣ.

1.1. Εισαγωγή

Στα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals, PGM) ανήκουν τα στοιχεία Λευκόχρυσος(Pt), Ρουθήνιο(Ru), Ρόδιο(Rh), Παλλάδιο(Pd), Όσμιο(Os) και Ιρίδιο(Ir). Πρόκειται για μέταλλα με παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, τα οποία συνήθως εμφανίζονται μαζί στη φύση. Έχουν την τάση να δημιουργούν σύμπλοκα και να σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις. Συνήθως βρίσκονται σε περισσότερες από μία βαθμίδες οξείδωσης, όπως συμβαίνει με τα περισσότερα στοιχεία μεταπτώσεως, ενώ μπορούν να καταλύουν χημικές αντιδράσεις. Χαρακτηρίζονται ως ευγενή μέταλλα λόγω της σχετικά μικρής δραστηριότητά τους, σε αντίθεση με τα στοιχεία Fe, Co, Ni, που βρίσκονται στις ίδιες ομάδες, αλλά μια περίοδο ψηλότερα στον Περιοδικό Πίνακα.

26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel
44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium
76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum

Στο φλοιό της γης, τα PGM εμφανίζονται σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις και σε ορισμένες μόνο γεωγραφικές περιοχές. Οι μέσες συγκεντρώσεις τους στο φλοιό της γης φαίνονται στον Πίνακα 1 [1].

Πίνακας 1: Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων PGM στο φλοιό της γης [1].

Ir	Os	Rh	Ru	Pd	Pt
0,05 µg/kg	0,05 µg/kg	0,06 µg/kg	0,1 µg/kg	0,4 µg/kg	0,4 µg/kg

Αν και οι διαδικασίες εξόρυξης τους είναι εξαιρετικά ενεργοβόρες και κοστοβόρες, η χρήση και οι εφαρμογές τους αυξάνονται συνεχώς τα τελευταία χρόνια [1].

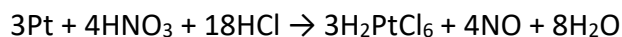
Το 2017 τα PGM συμπεριελήφθησαν στον κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών (CRM) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, ενώ το 2022 τα στοιχεία λευκόχρυσος, παλλάδιο, ρόδιο, ιρίδιο και ρουθίνιο συμπεριελήφθησαν ως μεμονωμένα στοιχεία στην αντίστοιχη λίστα των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Κρίσιμα μέταλλα (ή κρίσιμες πρώτες ύλες) χαρακτηρίζονται εκείνα που είναι ζωτικής σημασίας για την οικονομία, την τεχνολογία και την εθνική ασφάλεια μιας χώρας ή μιας ομάδας χωρών, και πιθανή έλλειψη των αποθεμάτων τους μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τους παραπάνω τομείς [2, 3]. Σύμφωνα με τον κατάλογο CRM, ο λευκόχρυσος αναμένεται να έχει στο μέλλον πολύ σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου καθώς και ως καταλύτης. Το παλλάδιο αναμένεται να έχει κρίσιμο επίσης ρόλο ως καταλύτης και στην τεχνολογία αφαλάτωσης θαλασσινού νερού.

Τα PGM χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη αντοχή στην οξείδωση και τη διάβρωση και από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καταλυτική δραστηριότητα. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν διαδεδομένες εφαρμογές σε τομείς όπως στην υψηλή τεχνολογία, στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, στην ιατρική-φαρμακευτική, στην ηλεκτρονική και άλλους κλάδους της τεχνολογίας και της επιστήμης. Επειδή είναι αναντικατάστατα στις περισσότερες εφαρμογές τους, η τιμή τους είναι ιδιαίτερα υψηλή, και τα περισσότερα από τα PGM βρίσκονται υπό καθεστώς διαπραγματεύσεως στο χρηματιστήριο των μετάλλων. Παράλληλα, λόγω των αυξανόμενων εφαρμογών τους, η παρουσία των μετάλλων PGM και των ενώσεών τους στο περιβάλλον είναι αυξανόμενη και μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα [4].

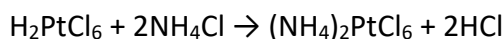
Τα αποθέματα των μετάλλων PGM στη γη υπολογίζονται περίπου 70.000 τόνοι. Παρόλα αυτά μόνο ένα μικρό μέρος τους μπορεί να είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμο, καθώς οι διαδικασίες εξώρηξής τους απαιτεί υψηλό κόστος [5,6]. Για το διαχωρισμό και την απομόνωση των μετάλλων χρησιμοποιούνται υδροχημικές μέθοδοι, που είναι από τις πιο πολύπλοκες και ακριβές τεχνικές της χημικής μηχανικής. Η παραγωγή του κάθε μετάλλου μεμονωμένα, γίνεται από μέταλλευμα λευκόχρυσου από το οποίο με κατάλληλη κατεργασία λαμβάνεται αρχικά ο λευκόχρυσος. Από τα υπολείμματα της παραπάνω κατεργασίας λαμβάνονται σταδιακά όλα τα υπόλοιπα μέταλλα [7, 8].

Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν κρυστάλλωση, εκχύλιση με διαλύτες, αναγωγικές αντιδράσεις, καθώς και διαδικασίες απόσταξης. Η διαδικασία ξεκινά με προσθήκη βασιλικού

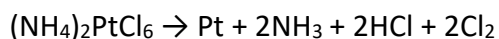
νερού, σε μέταλλευμα λευκόχρυσου, οπότε διαλύονται τα Pt, Pd, Au. Ο λευκόχρυσος μετατρέπεται σε εξαχλωρολευκοχρυσικό οξύ, H_2PtCl_6 , σύμφωνα με την αντίδραση :



Μετά την απομάκρυνση του Au με αναγωγή από ιόντα Fe^{2+} , προστίθεται στο υπερκείμενο διάλυμα χλωριούχο αμμώνιο, NH_4Cl , οπότε το Pd μετατρέπεται σε ένα διαλυτό σύμπλοκο, ενώ ο Pt καταβυθίζεται με τη μορφή του ιζήματος εξαχλωρολευκοχρυσικού αμμωνίου, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, σύμφωνα με την αντίδραση:

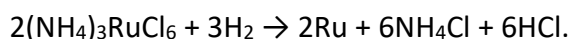


Ο καθαρός λευκόχρυσος παράγεται μετά την πύρωση του ιζήματος αυτού, σύμφωνα με την αντίδραση :



Το διαλυτό σύμπλοκο του Pd, $(\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2)$, κατεργάζεται αρχικά με διάλυμα αμμωνίας (NH_3) και στη συνέχεια με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl). Με πύρωσή του παράγεται το καθαρό παλλάδιο [7].

Μετά την απομάκρυνση του Pt και του Pd, καθώς και του Au από το αρχικό μέταλλευμα, παραμένουν σε αυτό τα αδιάλυτα χλωριούχα σύμπλοκα των μετάλλων Ru, Rh, Ir, Os και Ag. Μετά την απομάκρυνση του Ag, ακολουθεί σύντηξη του μεταλλεύματος με NaHSO_4 και διάλυση στο νερό, οπότε το Rh φέρει την υδατοδιαλυτή μορφή του άλατος $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, και απομακρύνεται. Το μέταλλευμα που έχει απομείνει αδιάλυτο, με τα υπόλοιπα μέταλλα Ru, Os, Ir, συντήκεται με υπεροξείδιο του νατρίου (Na_2O_2) και ξεπλένεται με νερό. Τα μέταλλα Ru και Os παίρνουν την υδατοδιαλυτή μορφή των ιόντων RuO_4^{2-} και OsO_4^{2-} και απομακρύνονται με την έκπλυση. Με προσθήκη αέριου χλωρίου σχηματίζονται τα πτητικά οξείδια RuO_4 και OsO_4 [7]. Γίνεται στη συνέχεια προσθήκη διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, οπότε το οξείδιο του ρουθηνίου(VIII), RuO_4 , διαλύεται και σχηματίζεται το χλωρορουθηνικό οξύ, $(\text{H}_3\text{RuCl}_6)$. Με επίδραση NH_4Cl , το Ru μετατρέπεται σε καθαρό χλωρορουθηνικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$. Το αλάτι αυτό διαβιβάζεται σε αέριο υδρογόνο στους 100 °C και παράγεται η μεταλλική μορφή του Ru, σύμφωνα με την αντίδραση :



Μετά την απομάκρυνση των μετάλλων Ru και Os, στο μέταλλευμα παραμένει μόνο το Ir με τη μορφή οξειδίου IrO_2 . Από 850.000 τόνους αρχικού μεταλλεύματος, προκύπτουν τελικά μόνο 15,5 τόνοι εξευγενισμένων PGM [9].

1.2. Φυσικές – Χημικές – Γεωχημικές ιδιότητες των PGM

Τα PGM βρίσκονται στην VIII_B ομάδα του περιοδικού πίνακα [<https://www.nist.gov/pml/periodic-table-elements>]. Ανήκουν στα στοιχεία μεταπτώσεως, που σημαίνει ότι δεν έχουν συμπληρωμένα τα d ατομικά τροχιακά της προτελευταίας ηλεκτρονιακής στιβάδας τους. Μαζί με τον Ag και τον Au ανήκουν στα ευγενή μέταλλα.

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

NIST NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY
U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Physical Measurement Laboratory www.nist.gov/pml
Standard Reference Data www.nist.gov/srd

Legend:
Solids (Blue)
Liquids (Red)
Gases (Green)
Artificially Prepared (Yellow)

Highlighted Elements (PGM): Ru, Rh, Pd, Ag, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

Έχουν μεταξύ τους παρόμοιες φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Έχουν χρώμα λευκό-ασημί, εκτός από τα Ru και Os, που έχουν χρώμα πιο σκούρο γκρι, ενώ έχουν και έντονη μεταλλική λάμψη.

Τα αυτοφυή μέταλλα Pt, Pd, Ir και Rh ανήκουν στο κυβικό σύστημα και η κρυσταλλική τους δομή περιγράφεται ως ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα [5, 10].

Οι φυσικές ιδιότητες των PGM συγκεντρώνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Φυσικές ιδιότητες των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου.

Ιδιότητες	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Ατομικός αριθμός	44	45	46	76	77	78
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]5d ⁶ 6s ²	[Xe]5d ⁷ 6s ²	[Xe]5d ⁹ 6s ¹
Ατομικό βάρος	101,1	102,9	106,4	190,2	192,2	195,1
Ατομική ακτίνα (Å)	1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,39
Πυκνότητα (g/mL)	12,4	12,4	12	22,7	22,6	21,5
Σημείο ζέσεως (° C)	4150	3877	3167	5300	4800	3827
Σημείο τήξεως (° C)	2427	1967	1555	2697	2454	1769
Ισότοπα	96,98, 99,100, 101,102, 104	103	102,104, 105,106, 108, 110	184,186, 187,188, 189,190, 192	191,193	190,192, 194,195, 196,198
Σκληρότητα (Mohs)	6,5	6		7	6,5	4,5-5
Κρυσταλλικό σύστημα	εξαγωνικό	κυβικό	κυβικό	εξαγωνικό	κυβικό	κυβικό
Μαγνητική συμπεριφορά	παραμαγνητικό	παραμαγνητικό	παραμαγνητικό	παραμαγνητικό	παραμαγνητικό	παραμαγνητικό

Οι ιδιότητές των PGM εμφανίζουν ομοιότητες με τα μέταλλα σίδηρο, κοβάλτιο και νικέλιο, δηλαδή με τα μέταλλα που βρίσκονται στις αντίστοιχες ομάδες της 4ης περιόδου του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία PGM είναι μέταλλα που είναι χημικά αδρανή. Στη φύση βρίσκονται συνήθως είτε ως αυτοφυή μέταλλα, είτε ως κράματα με σίδηρο ή μεταξύ τους, καθώς και με μορφή αλάτων θειούχων ή αρσενικούχων και ως οξειδία.

Ως μέταλλα, είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού ενώ εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά. Έχουν μεγάλη αντίσταση στην διάβρωση και οξείδωση, ενώ βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η καταλυτική συμπεριφορά τους.

Το δυναμικό οξείδωσης των μετάλλων PGM είναι αρνητικό, δηλαδή είναι μετά το υδρογόνο στη σειρά δραστηριότητας των μετάλλων, άρα δεν διαβρώνονται με τα συνήθη οξέα προς έκλυση μοριακού υδρογόνου [11].

Στις ενώσεις τους βρίσκονται στις παρακάτω βαθμίδες οξείδωσης.

Ir	Os	Rh	Ru	Pd	Pt
+3, +4	+2,+3,+4,+8	+3	+2,+3,+4,+8	+3,+4	+2,+4

Από τα στοιχεία PGM, μόνο τα Os και Ru μπορούν να βρεθούν στη οξειδωτική βαθμίδα +8, όπως συμβαίνει όταν σχηματίζονται τα οξείδια OsO_4 και RuO_4 . Το χαρακτηριστικό αυτών των οξειδίων είναι ότι είναι πολύ πτητικά με σ.ζ. περίπου 100°C . Αυτό οφείλεται στο ότι, σε τόσο υψηλή οξειδωτική βαθμίδα, ο μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων είναι πολύ ελαττωμένος. Το RuO_4 είναι μια εξαιρετικά δηλητηριώδης ουσία, με έντονη οσμή που αποσυντίθεται κατά την παραμονή της [12].

Τα ιόντα όλων των PGM εφυδατώνονται, σχηματίζοντας ένα μεγάλο αριθμό συμπλόκων ιόντων και οργανομεταλλικών ενώσεων [13].

Από όλα τα μέταλλα PGM μόνο το παλλάδιο διαλύεται στο πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3), ενώ ο λευκόχρυσος διαλύεται στο θερμό βασιλικό νερό. Τα ρόδιο και ιρίδιο δεν προσβάλλονται καν από το βασιλικό νερό. Το ιρίδιο είναι το ανθεκτικότερο στη διάβρωση από όλα τα στοιχεία PGM.

Παρόλα αυτά, όλα τα μέταλλα PGM μπορούν να αντιδράσουν με Cl_2 , σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 400°C , και να δώσουν τα αντίστοιχα χλωρίδια.

Όλα τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, όταν βρίσκονται σε στερεή, συμπαγή μορφή, χαρακτηρίζονται από μικρή τάση να δίνουν χημικές αντιδράσεις, μικρή διαλυτότητα και περιορισμένη κινητικότητα. Όταν όμως βρίσκονται σε μορφή λεπτών κόκκων, λόγω και του μεγάλου αριθμού οξειδωτικών καταστάσεων που μπορεί να πάρουν, μπορούν ευκολότερα να σχηματίσουν σύμπλοκες χημικές ενώσεις.

Σύμφωνα με τη θεωρία του Pearson για μαλακά και σκληρά οξέα κατά Lewis, τα PGM θεωρούνται μαλακά οξέα, που μπορούν να συμπλεχθούν με μαλακούς υποκαταστάτες, όπως

είναι τα κυανιούχα ιόντα, η αμμωνία (NH_3), οι αμίνες, με θειούχους υποκαταστάτες και τέλος με αλογόνα. Αντίθετα, δεν μπορούν εύκολα να συμπλέξουν σκληρούς υποκαταστάτες όπως τα νιτρικά ιόντα, τα θειούχα, τα φωσφορικά κ.α [13].

Τα PGM βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σαν καταλύτες πολλών αντιδράσεων, ενώ σχηματίζουν σύμπλοκα με CO, με καρβονυλικές ομάδες ή άλλους υποκαταστάτες. Σχηματίζουν επίσης οργανομεταλλικές ενώσεις, καθώς και ενώσεις με υδρογόνο, με χαρακτήρα κράματος.

Γενικά, τα PGM ανήκουν στην κατηγορία των σιδηρόφιλων στοιχείων, αν και κάποια από αυτά, όπως τα Pt, Pd και Rh, έχουν εν μέρει και χαλκόφιλο χαρακτήρα. Σιδηρόφιλα θεωρούνται τα μεταβατικά μέταλλα που έχουν μικρή τάση να ενωθούν με το O και το S, έχουν υψηλή πυκνότητα και είναι διαλυτά σε σιδηρούχα τήγματα. Σιδηρόφιλα μέταλλα θεωρούνται ο Au, το Co, ο Fe, το Mn, το Mo, το Ni, το Re και τα PGM. Η ιδιότητα των στοιχείων PGM να δημιουργούν μεταξύ τους μεταλλικά κράματα οφείλεται στο σιδηρόφιλο χαρακτήρα τους, καθώς και το γεγονός ότι έχουν υψηλή συγκέντρωση σε διάφορους σίδηρομετεωρίτες και αστεροειδείς, αλλά και στο εσωτερικό της γης, κυρίως στον πυρήνα της [6, 7, 14].

1.3. Στοιχεία Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας των PGM

Τα στοιχεία PGM μπορούν να αποτελούν σημαντικά μέταλλα της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περισσότερα από 100 διαφορετικά ορυκτά που περιέχουν ένα από τα PGM ως βασικό τους συστατικό [15, 16]. Αυτά περιλαμβάνουν αυτοφυή μεταλλικά ορυκτά και ενώσεις τους με:

- στοιχεία μεταπτώσεως (Cu, Fe, Ni, Ag, Hg κ.α.), όπως το ορυκτό μπραγκίτης (braggite, $\text{Pt, Pd, Ni}_3\text{S}$), που περιέχει λευκόχρυσο, παλλάδιο και νικέλιο.
- μετά – μεταβατικά μέταλλα (post transition metals: Pb, Bi, Sn, Zn),
- μεταλλοειδή (As, Te, Sb), όπως το σπερρυλίτης (Sperrylite, PtAs_2), που είναι ένα από τα πιο σημαντικά ορυκτά του λευκόχρυσου και συναντάται κυρίως σε πυρογενή πετρώματα και
- αμέταλλα (Se, S), όπως το ορυκτό κοπερίτης (cooperite, PtS, PdS), που περιέχει λευκόχρυσο και παλλάδιο, και εμφανίζεται συνήθως σε συμπλέγματα πυρογενών πετρωμάτων, και όπως τα ορυκτά λωρενσίτης (Laurentite, RuS_2), που περιέχει ρουθένιο, ερλιχμανίτης (Ehrlichmanite, OsS_2), που περιέχει όσμιο, χόλινγκγουορθίτης (hollingworthite, RhAsS) που περιέχει ρόδιο, ιριδίτης (iridsite, IrS), που περιέχει ιρίδιο κ.α.

Στα περισσότερα πετρώματα, τα ορυκτά που περιέχουν τα PGM είναι σε μορφή λεπτών κόκκων με διάμετρο 0,5 μm -500 μm [15-16]. Συνήθως βρίσκονται σε πρωτογενή κοιτάσματα μέσα σε υπερβασικά πετρώματα, κυρίως δουνίτες, ολιβίνες και χρωμιτικά πετρώματα. Μπορεί όμως να βρεθούν και σε προσχώσεις, ως προϊόντα της αποσάθρωσης των παραπάνω πετρωμάτων [16].

Ανάλογα με τον τρόπο που συμπεριφέρονται τα στοιχεία της ομάδας PGM κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης, διακρίνονται σε δύο υποομάδες [14, 17].

A. Στην υποομάδα του ιριδίου (Ir-PGM) που περιλαμβάνει τα Os, Ir και Ru, που είναι τα πιο δύστηκτα μέταλλα. Κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης μεταφέρονται πρώτα στη στερεή φάση, όπου κρυσταλλώνονται. Τα μέταλλα αυτά συνδέονται με χρωμίτες και σχηματίζουν κράματα.

B. Στην υποομάδα του παλλαδίου (Pd-PGM) που περιλαμβάνει τα Pt, Pd και Rh. Είναι λιγότερο δύστηκτα από τα μέταλλα της προηγούμενης υποομάδας οπότε, κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης, περνάνε αρχικά στη ρευστή φάση και κρυσταλλώνονται σε δεύτερο χρόνο. Εμφανίζονται ως σουλφίδια (π.χ. PtS), τελλουρίδια (π.χ. PtBiTe), αντιμονίδια (π.χ. PdSb) και αρσενίδια (π.χ. PtAs₂). Συνδέονται με τα σουλφίδια του χαλκού και του νικελίου, γιατί έχουν πιο έντονο χαλκόφιλο χαρακτήρα.

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι κοιτασμάτων των PGM στο φλοιό της γης:

Υγρομαγματικά (ή ορθομαγματικά) κοιτάσματα._ Πρόκειται για τα μεγαλύτερα κοιτάσματα των μετάλλων PGM. Αυτά τα κοιτάσματα βρίσκονται σε υπερβασικά πετρώματα μαζί με κοιτάσματα χρωμίτη και αδάμαντα. Προκύπτουν από την κλασματική κρυστάλλωση ρευστού μάγματος, πλούσιου σε Mg που έχει υψηλές συγκεντρώσεις PGM. Όλα τα μέταλλα PGM γενικά, προτιμούν να βρεθούν σε ένα θειούχο τήγμα παρά σε ένα πυριτικό μάγμα. Για τη δημιουργία ενός τέτοιου θειούχου τήγματος, το μάγμα πρέπει να κορεστεί σε S. Τα οξείδια των στοιχείων PGM, επειδή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα, και επειδή δεν διαλύονται στο πυριτικό μάγμα, είναι από τα πρώτα που κρυσταλλώνονται και καταβυθίζονται, κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης. Η μορφή που θα πάρει το τελικό μέταλλευμα (συμπαγές,

ταινιωτό ή διάσπαρτο), εξαρτάται από το ιξώδες του τήγματος, και από τη διαφορά πυκνότητας ανάμεσα στο τήγμα και τα μεταλλικά ορυκτά [18].

Υδροθερμικά κοιτάσματα: Δημιουργούνται και αυτά με μαγματικές διαδικασίες όπως και τα υδρομαγματικά, κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης, αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [18].

Υδροθερμικά υγρά μπορούν να μεταφέρουν διαλυμένες ενώσεις των PGM, όπως υδροξείδια, σουλφίδια και οργανικά σύμπλοκα τους. Τα PGM μεταφέρονται και αποτίθενται μέσα σε ασυνέχειες του φλοιού δημιουργώντας πολυμεταλλικές φλέβες.

Τα μαγματικά κοιτάσματα των PGM περιέχουν πετρώματα βασικά και υπερβασικά, όπως είναι τα οφειολιθικά πετρώματα που βρίσκονται σε μεσσωκεάνιες ράχες κατά το σχηματισμό του ωκεάνιου φλοιού, σε ζώνες υποβάθμισης και σε θερμές κοιλίδες [18].

Αλουβιακά κοιτάσματα: Πρόκειται για προσχωματικά κοιτάσματα που δημιουργούνται με ιζηματογενείς διαδικασίες μηχανικής αποσάθρωσης και μεταφοράς. Τα μέταλλα PGM που βρίσκονται στα προσχωματικά κοιτάσματα μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για το μητρικό πέτρωμα.

1.4. Μεταλλεύματα των στοιχείων PGM

Τα μεταλλεύματα των PGM διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

Κυρίαρχα μεταλλεύματα PGM: Πρόκειται για μεταλλεύματα, τα οποία εξορύσσονται κυρίως για το περιεχόμενό τους στα μέταλλα PGM (π.χ. μεταλλεύματα χρωμίτη (FeCr_2O_4)). Ταυτόχρονα, ως υποπροϊόντα, παράγονται και άλλα μέταλλα όπως το νικέλιο και ο χαλκός. Αυτό συμβαίνει στην περιοχή Bushveld της Νότιας Αφρικής, γιατί η οικονομική αξία των PGM, στα μεταλλεύματα αυτά, είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των υποπροϊόντων.

Κυρίαρχα μεταλλεύματα νικελίου - χαλκού (Ni-Cu): Πρόκειται για μεταλλεύματα που εξορύσσονται κυρίως για την εκμετάλλευση του χαλκού και του νικελίου. Τα PGM βρίσκονται σε αυτά σε μικρές ποσότητες, οπότε παράγονται ως υποπροϊόντα. Παρόλο που η οικονομική αξία αυτών των μεταλλευμάτων PGM είναι σχετικά μικρή, μπορεί η παρουσία τους να είναι

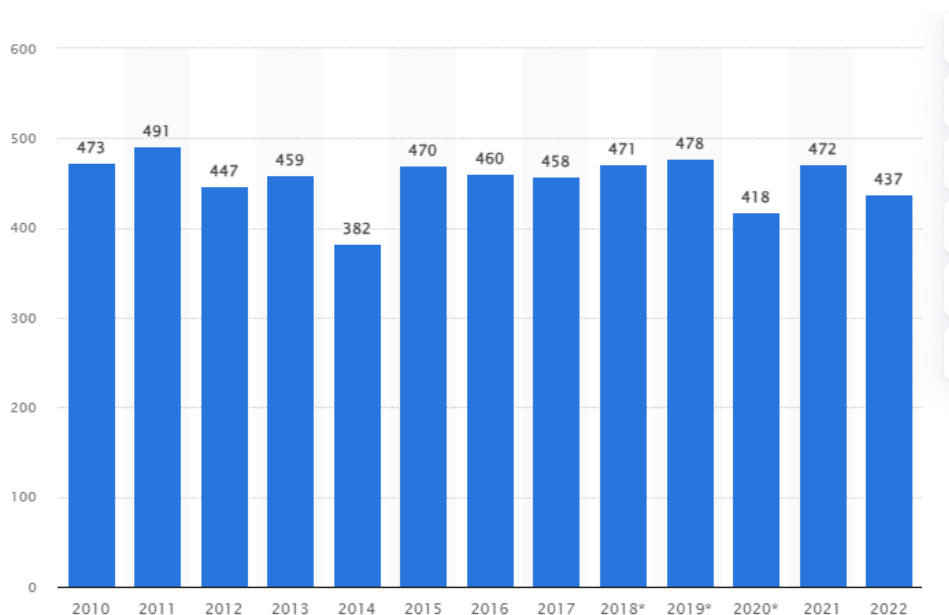
ένας παράγοντας που θα κάνει τη συνολική εκμετάλλευση του μεταλλεύματος αποδοτική. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση του Καναδά, όπου τα PGM που εξορύσσονται είναι υποπροϊόντα της εξόρυξης νικελίου-χαλκού. Η παραγωγή Ni στον Καναδά και τη Σιβηρία αυξήθηκε γιατί, λόγω της ταυτόχρονης εξόρυξης των PGM, κυρίως του Pd, σε συνδυασμό με τα Ni και Cu, η όλη διαδικασία έγινε οικονομικά αποδοτικότερη.

Μεταλλεύματα με χαμηλή συγκέντρωση PGM, σε σύγκριση με τα προηγούμενα. Η εξόρυξη των PGM από αυτά δεν έχει ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον.

Υπάρχουν και ιζηματογενή κοιτάσματα PGM, που έχουν προκύψει από την αποσάθρωση συνεκτικών πετρωμάτων. Λόγω της επίδρασης ρεμάτων και ποταμών τα υλικά τους μεταφέρονται και αποτίθενται σε άλλες θέσεις, αλλά μπορεί να είναι προσχωματικά κοιτάσματα εμπορικώς εκμεταλλεύσιμα [17].

Τα μέταλλα PGM βρίσκονται στον ανώτερο φλοιό της γης σε περιορισμένες και συγκεκριμένες περιοχές. Τα πιο υποσχόμενα κοιτάσματα, μέχρι σήμερα, βρίσκονται στη Νότια Αφρική, τη Ζιμπάμπουε, τη Ρωσία και τη Βόρεια Αμερική [8, 19].

Το 1900 η παραγωγή τους ήταν μόνο 7 τόνοι ετησίως, ενώ το 1980 η παραγωγή έφτασε τους 200 τόνους ετησίως. Τα τελευταία 15 χρόνια η παραγωγή έφτασε να είναι περίπου 400-500 τόννοι ετησίως, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 [20, 21]. Συγκεκριμένα για το έτος 2011, που η παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή PGM ήταν συνολικά 490 τόνοι, ήταν αναλυτικότερα 232 τόνοι για το λευκόχρυσο, 235 τόνοι για το παλλάδιο και 24 τόνοι για το ρόδιο.



Σχήμα 1: Παγκόσμια παραγωγή PGM από εξόρυξη [20].

Το 58% της παγκόσμιας παραγωγής PGM σήμερα πραγματοποιείται στη Νότια Αφρική, κυρίως στο Busvelt, ενώ το 26% γίνεται στη Ρωσία, σε συνδιασμό με την εξόρυξη νικελίου. Σχεδόν όλο το υπόλοιπο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής είναι από τη Ζιμπάμπουε, τον Καναδά και τις ΗΠΑ. Τα κοιτάσματα της Ρωσίας και της Βόρειας Αμερικής έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε παλλάδιο, ενώ τα κοιτάσματα της Νότιας Αφρικής και της Ζιμπάμπουε είναι πλουσιότερα σε λευκόχρυσο. Το 95% των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στη Νότια Αφρική, ενώ το 33% των PGM παράγονται ως συνπροϊόντα της εξόρυξης νικελίου[21].

Εκτός από την πρωτογενή παραγωγή PGM, η ανακύκλωση των μετάλλων PGM είναι εντατική, με απόδοση ανάκτησης έως και 95%. Έτσι, η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για τα μέταλλα PGM μπορεί να ικανοποιείται από τα υψηλά ποσοστά ανακύκλωσης τους, χωρίς να χρειάζεται να αυξηθεί υπερβολικά η πρωτογενής παραγωγή από την εξόρυξη, που είναι μια διαδικασία εξαιρετικά χρονοβόρα και κοστοβόρα [21]. Για παράδειγμα, τα κυρίαρχα μεταλλεύματα PGM της Νότιας Αφρικής, έχουν περιεκτικότητα PGM 2-6 g/tn και θα χρειαστούν έως και έξι μήνες, και μεταξύ 10-40 τόνοι μεταλλεύματος για την παραγωγή μιας ουγγιάς (31,1035 g) λευκόχρυσου[21, 22].

Τα αποθέματα των PGM στη γη υπολογίζονται περίπου 70.000 τόνοι PGM (reserves). Μόνο ένα μικρό μέρος από αυτά, που βρίσκονται στο ανώτερο στρώμα της γης σε βάθος ως 5 Km, είναι αρκετά πλούσια για εμπορική εκμετάλλευση. Για να θεωρηθεί ένα κοιτάσμα PGM εκμεταλλεύσιμο πρέπει να έχει περιεκτικότητα 5 – 15 ppm [21, 23].

Στον Πίνακα 3 καταγράφεται η ετήσια παραγωγή (σε kg) των στοιχείων PGM στις κυριότερες παραγωγές χώρες για το 2018 [24].

Στην Ελλάδα έχουν βρεθεί PGM σε μικρές συγκεντρώσεις σε κοιτάσματα χρωμίτη που συνδέονται με οφιολίθους. Το πιο συνηθισμένο ορυκτό PGE στον ελληνικό χώρο είναι ο λορίτης (Ru,Os,Ir)S₂. Έχουν επίσης βρεθεί PGM σε πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού στις Σκουριές της Χαλκιδικής [25].

Πίνακας 3: Ετήσια εξώρηξη PGM σε kg για το έτος 2018 [24].

Χώρα		2018
Ρωσία	Λευκόχρυσος	20200
	Παλλάδιο	83100
	Υπόλοιπα PGM	2100
Νότια Αφρική	Λευκόχρυσος	137053
	Παλλάδιο	80629
	Υπόλοιπα PGM	52964
Ζιμπάμπουε	Λευκόχρυσος	14703
	Παλλάδιο	12094
	Υπόλοιπα PGM	3076
Καναδάς	Λευκόχρυσος	10000
	Παλλάδιο	17400
	Υπόλοιπα PGM	1100
Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής	Λευκόχρυσος	4100
	Παλλάδιο	14000
	Υπόλοιπα PGM	100

Μεγαλύτερες ποσότητες PGM από αυτές που βρίσκονται στο φλοιό της γης έχουν εντοπιστεί τόσο στη Σελήνη, που έχει αυξημένη συγκέντρωση σε λευκόχρυσο, όσο και σε μετεωρίτες και κρατήρες που δημιουργήθηκαν από πτώση μετεωριτών, που παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση σε ιρίδιο. Είναι επίσης πιθανό η συνολική συγκέντρωση Ir στον πυρήνα της γης να είναι πολύ υψηλότερη από αυτή που παρατηρείται στο φλοιό της. Μπορεί δηλαδή, όταν ο πλανήτης δεν είχε ακόμα στερεοποιηθεί πλήρως, το μεγαλύτερο μέρος του Ir να μετατοπίστηκε προς τον πυρήνα, λόγω και του σιδηρόφιλου χαρακτήρα του.

Στο γεωλογικό «όριο K-T» στο Γουάιομινγκ των ΗΠΑ, έχει προσδιοριστεί περιεκτικότητα σε ιρίδιο, πολύ μεγαλύτερη από αυτή που υπάρχει σε άλλα σημεία του φλοιού της γης. Σε αυτή την υψηλή συγκέντρωση Ir στηρίχτηκε η θεωρία Alvarez, που ισχυρίζεται ότι η εξαφάνιση των δεινοσαύρων, πριν 65 εκατομμύρια χρόνια οφείλεται στην πτώση μετεωρίτη στο Μεξικό και την επακόλουθη δημιουργία τεράστιου κρατήρα. Βέβαια, υπάρχουν και άλλες έρευνες που

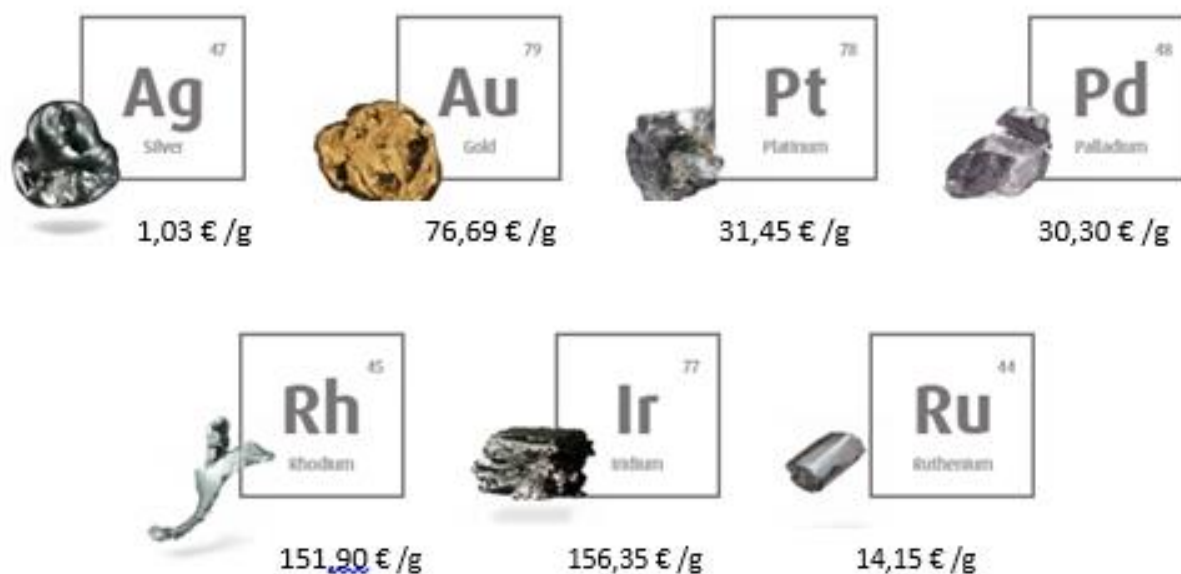
υποστηρίζουν ότι, κατά τη διάρκεια ηφαιστειακών εκρήξεων, τηγμένα υλικά από το μανδύα της γης με αυξημένες ποσότητες ιριδίου, ήρθαν στην επιφάνεια της. Επομένως μπορεί η αυξημένη συγκέντρωση ιρίδιο στο όριο K-T να οφείλεται σε ηφαιστειακή δραστηριότητα και όχι σε ξαφνική πτώση μετεωρίτη [26].

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα, ένα σημαντικό ποσοστό των μετάλλων που διατίθενται, προέρχεται πια από την ανακύκλωση των PGM. Οι μέθοδοι ανακύκλωσης που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι υδροχημικές ή και πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, όπως αυτές που χρησιμοποιούνται και στην πρωτογενή εξόρυξη. Το 1982, μόνο το 12% του διαθέσιμου λευκόχρυσου και το 8% του παλλαδίου προέρχονταν από ανακύκλωση, ενώ το 2020 το αντίστοιχο ποσοστό έχει αυξηθεί δραστικά. Η συγκέντρωση PGM στους χρησιμοποιημένους καταλυτικούς μετατροπείς είναι σήμερα 100 φορές μεγαλύτερη από ό,τι στα φυσικά μεταλλεύματα [27].

Τέλος τα τρία πιο ελαφρά στοιχεία PGM, τα Ru, Pd, Rh, παράγονται, σε κάποιο μικρό ποσοστό, ως προϊόντα σχάσης σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το ρόδιο που παράγεται κατά την πυρηνική σχάση έχει τη μορφή του σταθερού ισοτόπου ^{103}Rh . Αντιστοιχεί στο 1/3 της συνολικής ποσότητας ροδίου που εξορύσσεται [28, 29].

1.5. Οικονομικά στοιχεία

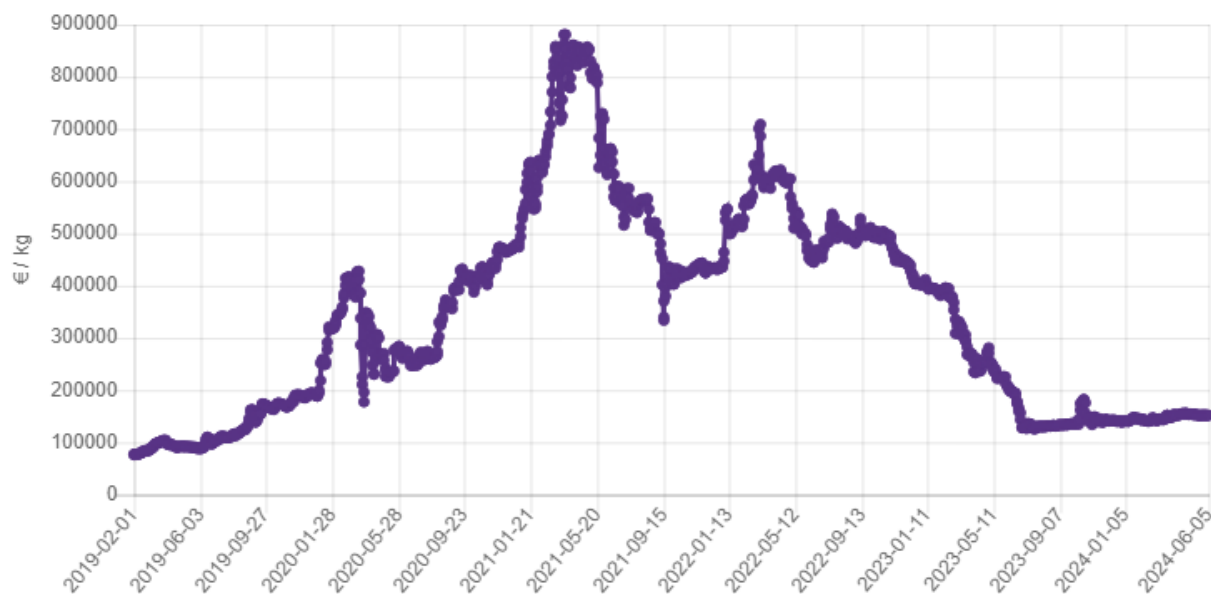
Τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου, μαζί με τον χρυσό και τον άργυρο, κατατάσσονται στα πλέον πολύτιμα μέταλλα στην φύση. Το Μάιο του 2021 η τιμή του ροδίου άγγιξε τις 900.000 ευρώ/kg, ενώ οι τιμές που κατεγράφησαν τον Ιούνιο 2024 φαίνονται στο Σχήμα 2 [30]. Στα Σχήματα 3, 4 και 5 φαίνεται αντίστοιχα η διακύμανση της τιμής των στοιχείων ρόδιο, λευκόχρυσου και ιρίδιο τα τελευταία 5 χρόνια [30].



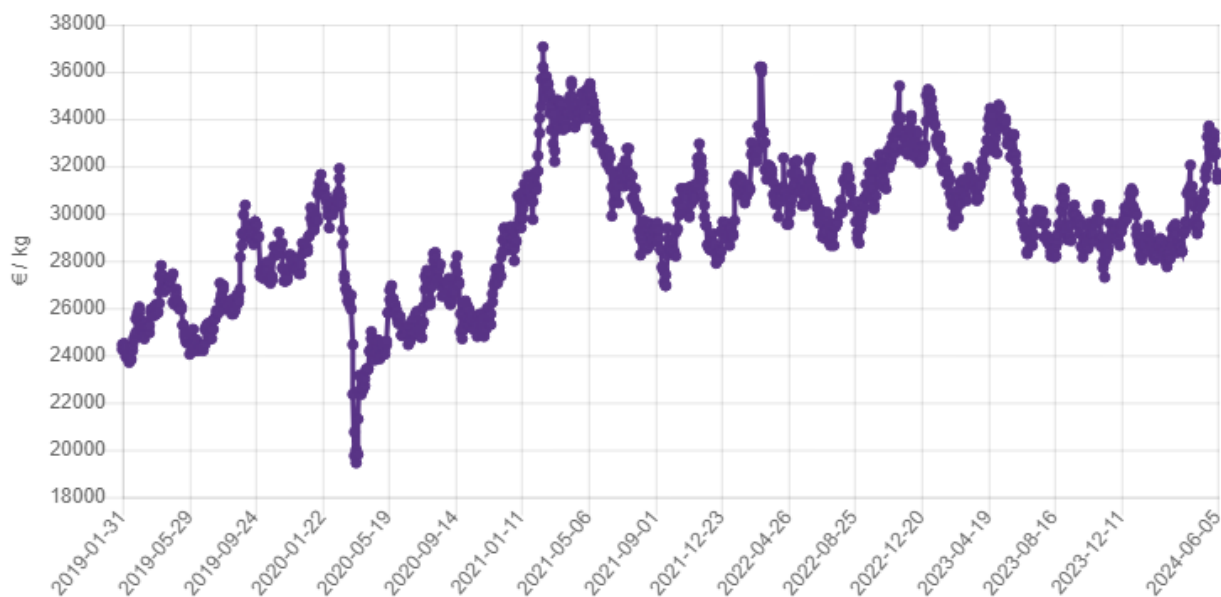
Σχήμα 2: Χρηματιστηριακή τιμή των στοιχείων Pt, Pd, Rh, Ru, Ir σε σχέση με τα Au και Ag την 5/6/2024 [30].

Οι μεγάλες διακυμάνσεις στη χρηματιστηριακή τους αξία δεν οφείλονται σε γεωλογικά θέματα ή ζητήματα εξάντλησης των διαθέσιμων πόρων. Σχετίζεται με τυχαίες συγκυρίες και κοινωνικούς, περιβαλλοντικούς, πολιτικούς και οικονομικούς παράγοντες που συμβαίνουν στις χώρες παραγωγής. Για παράδειγμα, πάνω από το 90% του ροδίου παγκοσμίως προέρχεται από την Νότια Αφρική, οπότε η τιμή του μετάλλου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κοινωνικές, πολιτικές καθώς και περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν κάθε στιγμή στη Νότια Αφρική. Κάτι αντίστοιχο ισχύει για όλα τα μέταλλα. Όταν δημιουργείται για κάποιο λόγο μια κοινωνικοπολιτική και οικονομική αστάθεια, αυτόματα προκαλούνται αναταραχές στην παραγωγή και την προμήθεια των μετάλλων.

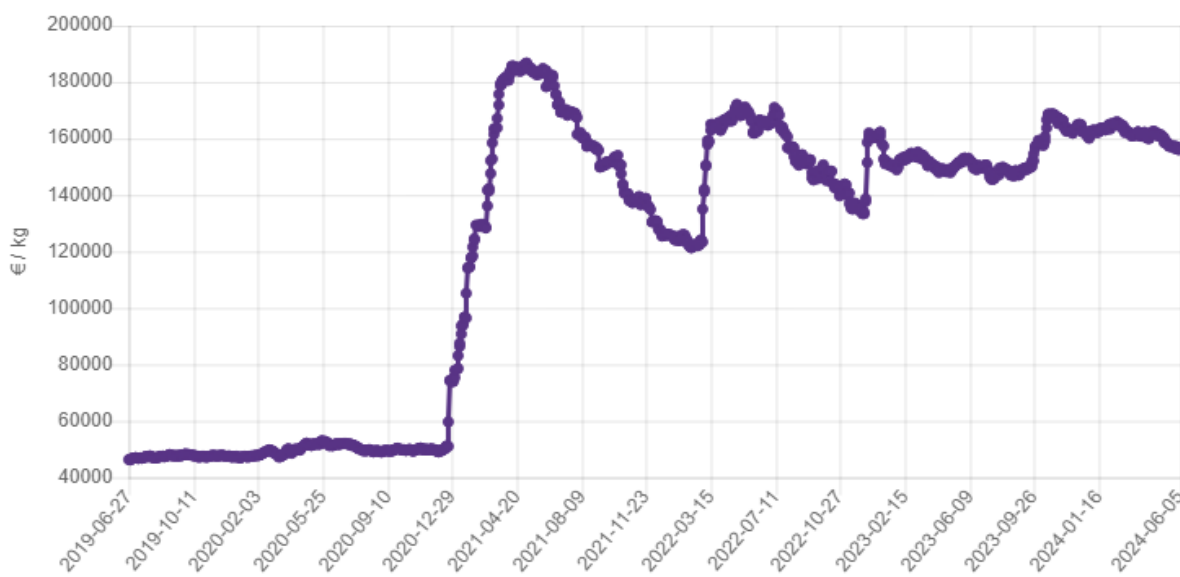
Η παγκόσμια προμήθεια ροδίου είναι λιγότερη από το 1/100 της παγκόσμιας προμήθειας λευκόχρυσου.



Σχήμα 3: Η διακύμανση της τιμής του Rh τα τελευταία 5 χρόνια [30].



Σχήμα 4: Η διακύμανση της τιμής του Pt τα τελευταία 5 χρόνια [30].

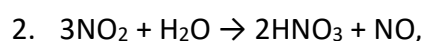
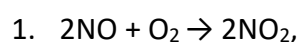


Σχήμα 5: Η διακύμανση της τιμής του Ir τα τελευταία 5 χρόνια [30].

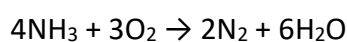
1.6. Εφαρμογές

Μέχρι το 19^ο αιώνα τα μέταλλα PGM είχαν περιορισμένες εφαρμογές. Μετά την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικό οξύ παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου και ρόδιου, μια πρωτοπόρα μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Ostwald και Brawer, η ζήτηση για τα μέταλλα αυτά αυξήθηκε ραγδαία [31].

Η μέθοδος των Ostwald και Brawer περιγράφεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Απουσία καταλύτη Pt, η οξείδωση της NH_3 οδηγεί σε N_2 , όπως φαίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί [32].



Η διαδικασία παραγωγής νιτρικού οξέος με την παραπάνω μέθοδο, είχε καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της βιομηχανίας λιπασμάτων μετά τον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο. Μπορεί να θεωρηθεί ότι συνέβαλε καθοριστικά στην αύξηση του πληθυσμού της γης, εξασφαλίζοντας την τροφή.

Μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο ο λευκόχρυσος χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στην βιομηχανία πετρελαίου. Μαζί με το οξείδιο του αργιλίου καταλύουν την παραγωγή

υδρογονανθράκων για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως το πετρέλαιο θέρμανσης και καύσιμα για μηχανές εσωτερικής καύσης.

Μετά το 1980 περίπου, τα στοιχεία Pd, Pt, Rh χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στην αυτοκινητοβιομηχανία ως καταλύτες εξάτμισης. Το 2013 η βιομηχανία καταλυτικών μετατροπών αυτοκινήτων χρησιμοποιούσε το 45, 78, and 80 % της παγκόσμιας παραγωγής των μετάλλων Pt, Pd, και Rh αντίστοιχα, που προέρχονταν τόσο από εξόρυξη όσο και από ανακύκλωση. Στον καταλύτη ενός αυτοκινήτου που έχει μέσο κυβισμό βρίσκονται περίπου 4-5 g των μετάλλων PGM [33].

Οι τριοδικοί καταλύτες έχουν ως κύρια συστατικά το λευκόχρυσο, το παλλάδιο και το ρόδιο. Πρόκειται για καταλύτες οξείδωσης και αναγωγής, και χρησιμοποιούνται σε βενζινοκίνητα αυτοκίνητα για τον έλεγχο εκπομπών αερίων. Αφενός οξειδώνουν τα επικίνδυνα παραπροϊόντα της καύσης της βενζίνης, όπως υδρογονάνθρακες που διαφεύγουν άκαυστοι (C_xH_{2x+2}) και CO προς CO_2 και αφετέρου ανάγουν τα τοξικά αέρια οξείδια του αζώτου NO_x (NO , NO_2), μετατρέποντάς τα σε άζωτο (N_2), όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν.

1. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
2. $C_xH_{2x+2} + [(3x+1)/2] O_2 \rightarrow xCO_2 + (x+1) H_2O$.
3. $2NO_x \rightarrow xO_2 + N_2$

Αντίστοιχα τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα είναι εξοπλισμένα με καταλύτες diesel, που περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα Pt και Rh και λιγότερο Pd [33].

Εκτός από τις αυτοκινητοβιομηχανίες, σήμερα τα PGM βρίσκουν πολλές εφαρμογές ως καταλύτες, τόσο στη βιομηχανία των πετροχημικών, όσο και ως καταλύτες για μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων.

Για παράδειγμα, η αντίδραση Tsuji-Trost καταλύεται από το σύμπλοκο $Pd(PPh_3)_4$, η αντίδραση Stille καταλύεται από το σύμπλοκο Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), $Pd_2(dba)_3$ ή από μεταλλικό παλλάδιο προσροφημένο πάνω σε άνθρακα, η αντίδραση Hiyama καταλύεται από ένα σύμπλοκο sandwich διμερές χλώρο(άλλυλο) παλλάδιο (II) $\eta^3-C_3H_5)_2Pd_2Cl_2$, η αντίδραση Sonogashira καταλύεται από τα σύμπλοκα $Pd(PPh_3)_4$ και $PdCl_2(PPh_3)_2$, η αντίδραση Heck καταλύεται από $Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2$ και $(CH_3COO)_2Pd$, η αντίδραση Negishi και η αντίδραση Suzuki καταλύεται από την ένωση $Pd(PPh_3)_4$, όπου Ph- φαινύλιο (C_6H_5 -) και Ph_3P - τριφαινυλοφωσφίνη [34-36].

Ο καταλύτης Lindlar, που είναι Pd προσροφημένο σε CaCO_3 , καταλύει τη μερική υδρογόνωση ακόρεστων ενώσεων με τριπλό δεσμό προς σχηματισμό διπλού δεσμού, ενώ ο καταλύτης Wilkinson είναι ένα σύμπλοκο του ροδίου, το $[\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3]$, που καταλύει την υδρογόνωση ακόρεστων ενώσεων όπως τα αλκένια και την αποκαρβονυλίωση καρβονυλικών ενώσεων. Στη μέθοδος Monsanto, το σύμπλοκο $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ καταλύει την καρβονυλίωση της μεθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέος [36].

Ενδεικτικά τα Nobel Χημείας για τα έτη 2007 και 2010 δόθηκαν για εργασίες κατάλυσης με Pt ή Pd. Το 2007 το βραβείο Nobel δόθηκε στον Γερμανό χημικό Gerhard Ertl για την εργασία του στην προσρόφηση υδρογόνου σε επιφάνειες μετάλλων όπως ο Pt, το Pd ή το Ni και τη χρήση των επιφανειών αυτών ως καταλύτες στην κλασική σύνθεση της αμμωνίας κατά Haber-Bosch αλλά και στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα από το οξυγόνο του αέρα. Το 2010 το βραβείο δόθηκε στον Ιάπωνα χημικό Akira Suzuki για την εργασία του στην οργανική σύνθεση, σχετικά με αντιδράσεις σύζευξης με καταλύτες σύμπλοκες ενώσεις του Pd [35].

Η ιατρική είναι ένας ακόμα τομέας στον οποίο τα PGM έχουν σημαντικές εφαρμογές. Αν και η εφαρμογή του λευκόχρυσου είναι πιο εκτεταμένη, τα τελευταία χρόνια αυξάνεται σημαντικά και η χρήση του ρουθηνίου και του ιριδίου. Το 1968 διαπιστώθηκε ότι το σύμπλοκο *cis*-διαμμινοδιχλωρολευκόχρυσος(II) (σισπλατίνη), *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, καθώς και κάποια άλλα σύμπλοκα του Pt(II), όπως είναι η καρβοπλατίνη και η οξαλιπλατίνη, ήταν ιδιαίτερα τοξικά σε καρκινικά κύτταρα, και γι' αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε σχήματα χημειοθεραπείας για την αντιμετώπιση διαφόρων μορφών κακοήθων όγκων [37].

Σήμερα τα PGM χρησιμοποιούνται συστηματικά στη σύνθεση ενεργών φαρμακευτικών συστατικών (API). Τα φαρμακευτικά σκευάσματα λευκοχρύσου χρησιμοποιούνται ευρέως στη θεραπεία του καρκίνου, και αποτελούν περίπου το 5 % του συνόλου των εφαρμογών του λευκόχρυσου.

Τα τελευταία χρόνια, για την καταπολέμηση καρκινικών όγκων δοκιμάζονται, και βρίσκονται στο στάδιο των κλινικών δοκιμών, οργανομεταλλικά σύμπλοκα του Ru που δίνουν πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα. Το ισότοπο ^{192}Ir είναι ένα ραδιενεργό ισότοπο, με χρόνο ημιζωής 74 ημέρες, και εκπέμπει γ ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται ευρύτατα, με τη μορφή ακτινοθεραπείας για την καταπολέμηση καρκινικών κυττάρων. Παράλληλα, τα τελευταία χρόνια και τα σύμπλοκα του ιριδίου εξετάζονται για την κυτοτοξική τους δράση [38].

Σε χειρουργικά εμφυτεύματα, όπως βηματοδότες, χρησιμοποιούνται κράματα που περιέχουν κυρίως λευκόχρυσο και σε μικρότερο ποσοστό ιρίδιο ή όσμιο. Επίσης το παλλάδιο και λιγότερο ο λευκόχρυσος, χρησιμοποιούνται για διάφορες οδοντιατρικές αποκαταστάσεις. Για το σκοπό αυτό, συνήθως αναμιγνύονται με άλλα μέταλλα, όπως Au, Ag, Cu, Zn με προθήκη μικρής ποσότητας Ru και Ir, σε διάφορες αναλογίες.

Τα PGM χρησιμοποιούνται επίσης ως πρόσθετα σε διάφορα κράματα, βελτιώνοντας τις ιδιότητές τους. Για παράδειγμα, κατά την προσθήκη 0,1 % ρουθίνιο στο τιτάνιο, η αντοχή του τιτανίου βελτιώνεται 100 φορές. Τέτοια κράματα Ti-Ru βρίσκουν εφαρμογές σε συνθήκες πολύ υψηλής διάβρωσης.

Για την κατασκευή ηλεκτρικών επαφών, ηλεκτροδίων, και κυκλωμάτων χρησιμοποιούνται κράματα των μετάλλων PGM. Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής Ru και Ir χρησιμοποιείται στα ηλεκτρονικά και τις ηλεκτρολογικές εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας.

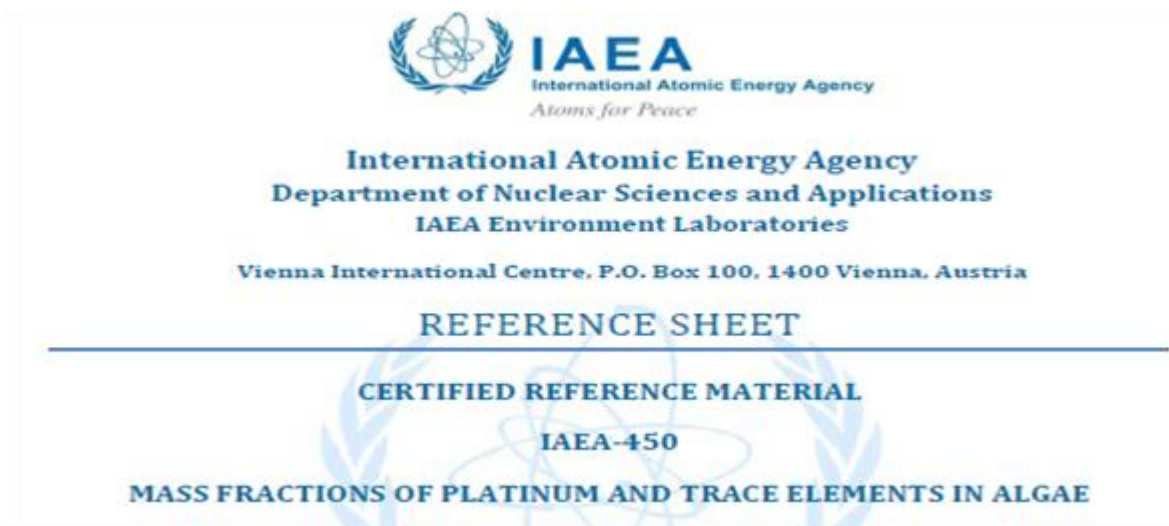
Το Ir και ειδικά τα κράματα με Os και Pt χρησιμοποιούνται για κατασκευές που πρόκειται να εφαρμοστούν σε ακραίες συνθήκες διάβρωσης, σε μεγάλα βάθη στη θάλασσα, ή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες [10].

Τέλος, λόγω της πολύ μεγάλης δύναμης και αντοχής που έχει ο λευκόχρυσος στην αμαύρωση και στον εφελκυσμό, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή κοσμημάτων. Ο Pt έχει την ικανότητα να θερμαίνεται και να ψύχεται πολλές φορές χωρίς να σκληραίνει. Ακόμα και ένα πολύ λεπτό τμήμα του μπορεί να διατηρεί το σχήμα του, και για αυτό το λόγο, είναι το μέταλλο που κατεξοχήν χρησιμοποιείται στην κοσμηματοποιεία για τη συγκράτηση των διαμαντιών και άλλων πολύτιμων λίθων.

1.7. Περιβαλλοντικές επιδράσεις - Επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς

Η σχεδόν καθολική εφαρμογή των καταλυτών στα αυτοκίνητα τις προηγούμενες δεκαετίες, οδήγησε στην εξάλειψη ή τη σημαντική μείωση τοξικών ουσιών από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, όπως τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και άκαυστους υδρογονάνθρακες. Βελτιώθηκε έτσι, πέρα από κάθε αμφιβολία, η ποιότητα του αέρα στα αστικά κέντρα. Παρόλα αυτά, οι ίδιοι οι καταλυτικοί μετατροπείς, η στοιχειακή μορφή των μετάλλων, καθώς και τα οξείδια και τα καρβονυλικά σύμπλοκα τους, εκπέμπονται στο

περιβάλλον, στη σκόνη και το έδαφος κοντά σε αυτοκινητόδρομους. Η δραστηριότητά τους αυξάνεται στα όξινα εδάφη, οπότε αυξάνεται αντίστοιχα και η πρόσληψη τους από τα φυτά. Η βιοσυσσώρευση και η τοξικότητα του λευκόχρυσου στα φύκια αυξάνεται παρουσία χουμικών οξέων. Ενδεικτικό είναι ότι ο Διεθνής οργανισμός Ατομικής Ενέργειας διαθέτει πιστοποιημένο πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου στην άλγη.



Η εκπομπή PGM από τα καταλυτικά αυτοκίνητα είναι 0,001 – 0,002 mg PGM/km, ενώ από τις αδιάλυτες αναθυμιάσεις των αυτοκινήτων εκπέμπονται στο περιβάλλον 0,001 – 0,002 mg/m³. Αυτό αντιστοιχεί σε απώλεια 0,1 – 0,2 g PGM στα 80.000 km, που θεωρείται ο χρόνος ζωής ενός καταλύτη αυτοκινήτου.

Αν και η ποσότητα του λευκόχρυσου που εντοπίστηκε κοντά σε αυτοκινητόδρομους και σήραγγες ήταν πολλαπλά αυξημένη σε σχέση με περιοχές μακριά από αυτοκινητόδρομους, παρατηρήθηκε διάχυση του λευκόχρυσου σε σημεία που δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή με αυτόν [39].

Σε δείγματα χιονιού στη Γροιλανδία καταγράφηκαν 40-120 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις στο φρέσκο χιόνι σε σχέση με τον πάγο που είχε δημιουργηθεί πριν από 7000 χρόνια. Αν και οι συγκεντρώσεις είναι μικρές, η αύξηση είναι τόσο μεγάλη που δείχνει ότι η διάχυση των PGM στο περιβάλλον είναι ευρέως διαδεδομένη [40].

Εκτός από τους καταλύτες των αυτοκινήτων, τα αντικαρκινικά φάρμακα και οι μεταβολίτες τους μπορούν εύκολα να εισέλθουν στο υδάτινο περιβάλλον κατά την απόρριψη αχρησιμοποίητων ή ληγμένων σκευασμάτων, από οικιακά απορρίμματα και νοσοκομειακά απόβλητα [41, 42]. Αυτή μπορεί να είναι μια μη αμελητέα πηγή διάδοσης των στοιχείων PGM

στο περιβάλλον, καθώς η χρήση των αντικαρκινικών φαρμάκων αναμένεται να αυξηθεί στα επόμενα χρόνια.

Παρά την ευρεία εφαρμογή των κυτταροτοξικών φαρμάκων, οι χρόνιες ή οι συνεργιστικές επιδράσεις τους στον ανθρώπινο οργανισμό είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξερεύνητες, ενώ τα δεδομένα που υπάρχουν είναι ανησυχητικά. Αν και ο λευκόχρυσος είναι αδρανής όταν βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή, η μορφή των σύνθετων αλάτων του έχει συσχετιστεί με σοβαρά συμπτώματα άσθματος, καθώς και έντονες αλλεργίες [43]. Σύνθετες ενώσεις του Pt(II) παράγονται όταν συμπλέκεται με οργανικές ενώσεις, όπως αλκένια και αλκίνια, ενώ ο Pt(IV) είναι ένας ισχυρός παράγοντας οξείδωσης [44–46].

Σε υδατικά διαλύματα, όλα τα PGM βρίσκονται στη μορφή ανιοντικών αλογονοσυμπλόκων. Στη μορφή αυτή, τα μέταλλα μπορεί να αντιδράσουν με συμπλοκοποιητικούς παράγοντες, συστατικά που υπάρχουν συχνά στο περιβάλλον, και έτσι μπορεί εύκολα να κινητοποιηθούν, να διαλυτοποιηθούν και να δεσμευτούν στην επιφάνεια κάποιου ροφητή.

Σημαντικές είναι επίσης οι επιδράσεις των αλάτων του λευκόχρυσου σε κυτταρικό επίπεδο. Τα άλατα $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ και PtCl_4 έχουν σημαντική επίδραση στα επιθηλιακά κύτταρα του πνεύμονα. Το PtCl_4 έχει περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη ικανότητα να παράγει δραστικές ρίζες οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) σε σχέση με το $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$. Οι ρίζες αυτές (ROS) αποτελούν βιοδείκτες της οξειδωτικής ισχύος των κυττάρων. Είναι μόρια ή ελεύθερες ρίζες που έχουν πολύ αρνητική επίδραση σε όλους τους αερόβιους οργανισμούς, και προέρχονται από το μοριακό οξυγόνο [6].

Όταν ο λευκόχρυσος βρίσκεται στις βαθμίδες οξείδωσης Pt(II) και Pt(IV), σχηματίζει ενώσεις που μπορεί να ξεπεράσουν σε τοξικές επιδράσεις, σε κυτταρικό επίπεδο, ακόμα και τις γνωστές τοξικές ενώσεις του καδμίου και του χρωμίου [45, 46]. Σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε ποντίκια για τις τοξικολογικές και γονοτοξικές επιδράσεις του λευκόχρυσου, διαπιστώθηκε ότι μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα νεφρά, τη σπλήνα και τα επινεφρίδια, καθώς και να επηρεάσει το DNA [46].

Η νέα γενιά φαρμάκων για τη αντιμετώπιση καρκινικών κυττάρων στον πνεύμονα, το μαστό, το ορθό, το στομάχι και το ήπαρ, που εμφανίζουν αντίσταση στη σισπλατίνη, είναι φάρμακα με υψηλές θεραπευτικές δυνατότητες. Πρόκειται για ενώσεις πολλαπλών στόχων, πρόδρομα φάρμακα σύμπλοκα του Pt(IV), τα οποία είναι υδατοδιαλυτές ενώσεις που μπορούν να μεταφερθούν ευκολότερα σε υδατικά συστήματα [47].

Επίσης αυτά τα κυτταροτοξικά φάρμακα μπορεί να είναι πολύ τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς, επειδή αναστέλλουν την κυτταρική αναπαραγωγή αλληλεπιδρώντας άμεσα ή έμμεσα με το DNA. Έχουν χαμηλά βιοαποδομησιμότητα και είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνα [41, 42].

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως ενεργά συστατικά φαρμακευτικών προϊόντων (Active Pharmaceutical Ingredient, API), προφανώς παραμένουν στο τελικό φαρμακευτικό προϊόν. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο των PGM στα API είναι 10 mg/kg [42], σύμφωνα με τον Οργανισμό Φαρμακευτικών Συμβάσεων των ΗΠΑ, (United States Pharmaceutical Convention Organization), και κατατάσσονται στην κατηγορία 2. Σημαντική παράμετρος επικινδυνότητας αποτελεί το φαινόμενο ευαισθητοποίησης. Η ευαισθητοποίηση (το αντίθετο της ανοχής) στις δραστικές ουσίες ορίζεται ως η αυξημένη επίδραση της ουσίας μετά από επαναλαμβανόμενες δόσεις.

Όσον αφορά τα όρια που έχουν τεθεί στην συγκέντρωση των PGM στα αερολύματα, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση των ενώσεων του λευκόχρυσου στο χώρο εργασίας ορίστηκε 0,002 mg/m³ για το μεταλλικό λευκόχρυσο ενώ του οξειδίου του οσμίου 0,0002 mg/m³. Μέγιστη συγκέντρωση στο χώρο εργασίας ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας (ως αέριο ή σωματίδια) στον αέρα του χώρου εργασίας που γενικά δεν έχει γνωστές δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του εργαζομένου, ούτε προκαλεί αδικαιολόγητη ενόχληση (π.χ. ναυτία) ακόμη και όταν το άτομο εκτίθεται επανειλημμένα για μεγάλες περιόδους, συνήθως για 8 ώρες ημερησίως, και μέσο όρο 40 ώρες εργασίας την εβδομάδα [48-49].

Στα αερολύματα του ροδίου τέθηκε ανώτατο επιτρεπόμενο όριο 0,1 mg/m³ ενώ για τα άλατά του το όριο ορίστηκε στο 0,001 mg/m³ [50].

Τέλος, για τα υδατικά λύματα το ανώτερο όριο για το λευκόχρυσο και το όσμιο τέθηκε στην τιμή 3 mg/L (3 ppm) [49, 51].

Είναι έτσι προφανές ότι όλα τα μέρη του περιβάλλοντος, έμβια και άβια, μπορούν να επηρεαστούν και να μολυνθούν από την παρουσία των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου. Η σκόνη, η αερομεταφερόμενη σκόνη, το χώμα, τα λύματα, το νερό των ποταμών, οι υδρόβιοι οργανισμοί, τα ζώα, τα φυτά και οι άνθρωποι. Παρόλα αυτά, για την τοξικότητα του λευκόχρυσου και των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας του, για την επίδρασή τους στην ανθρώπινη υγεία και για την πιθανή βιοσυσσώρευσή τους στο περιβάλλον στην πραγματικότητα δεν έχουμε ακόμα αρκετές πληροφορίες [52-54]. Για να εκτιμηθεί ο πιθανός κίνδυνος που προκύπτει από ανθρωπογενείς εκπομπές του λευκόχρυσου και των υπόλοιπων στοιχείων, είναι απαραίτητο να μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους σε όλα τα

περιβαλλοντικά είδη, όπως η συγκέντρωση τους στον αέρα, τα φυτά, τα ζώα, τους ανθρώπους, το νερό, το έδαφος κλπ.

Η ανάπτυξη τεχνικών για συστηματική καταγραφή της συγκέντρωσης των στοιχείων PGM είναι σημαντική για να διερευνήσουμε τη διανομή, συμπεριφορά και επίδραση τους σε όλα τα μέρη του περιβάλλοντος και των οργανισμών [52-53].

1.8. Μέθοδοι ανίχνευσης των στοιχείων PGM -Τεχνικές ανάλυσης

Οι τεχνικές ανίχνευσης υπολειμμάτων των μετάλλων PGM, κυρίως του λευκόχρυσου, του παλλαδίου και του ροδίου σε χώμα ή σκόνη, νερά ή φυτά κοντά σε δρόμους, τα τελευταία χρόνια, περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η ICP-MS, ICP-AES, ICP-OES, FAAS, ETAAS, βολταμετρία κ.α. Παρόλα αυτά, οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές ανίχνευσης παρουσιάζουν δυσκολία να εφαρμοστούν σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα, και έτσι ο αξιόπιστος προσδιορισμός των μετάλλων αποτελεί συχνά μια πρόκληση. Σε κάθε περίπτωση, πριν την ανίχνευση τους, είναι απαραίτητη η προσυγκέντρωση καθώς και η απομάκρυνση στοιχείων που δημιουργούν παρεμβολές, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων των PGM στα περιβαλλοντικά δείγματα σε συνδυασμό με την παρουσία στοιχείων που βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια [1, 54].

Είναι γνωστό ότι η φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) θεωρείται σήμερα η πιο δημοφιλής τεχνική για ανάλυση ιχνοστοιχείων μετάλλων. Εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζει, μπορεί να ανιχνεύσει τα στοιχεία PGM σε όρια της τάξης λίγων pg/L, σε συνδυασμό βέβαια με την κατάλληλη διαδικασία προσυγκέντρωσης ώστε να διαχωριστούν τα μέταλλα από την περιβαλλοντική μήτρα στην οποία βρίσκονται και να περιοριστούν οι παρεμβολές. Για την ανίχνευση Pt και Pd σε περιβαλλοντικά δείγματα οι παρεμβολές μπορεί να είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό πρόβλημα [55].

Η τεχνική παρουσιάζει μικρή ανοχή σε πολύπλοκες μήτρες, ενώ η υψηλή αλατότητα των δειγμάτων θαλασσινού νερού μπορεί να προκαλέσει καθίζηση και συσσώρευση αλάτων. Λόγω προβλημάτων που προκαλούνται από την υψηλή αλατότητα του θαλασσινού νερού, η πιο κοινή διαδικασία για την επεξεργασία τέτοιων δειγμάτων με ICP-MS είναι η αραίωση (επιδείνωση των ελάχιστων ορίων ανίχνευσης). Εκτός από την περιορισμένη ανοχή στη μήτρα, μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το υψηλό κόστος τόσο του εξοπλισμού όσο και της συντήρησης του οργάνου [1, 56-59]. Ιδιαίτερα για την ανάλυση του λευκόχρυσου, παρεμβολές

παρατηρούνται από το άφνιο (Hf), και ειδικότερα το οξειδίου του αφνίου (HfO⁺), που παράγεται στο πλάσμα του ICP-MS [60].

Η φασματομετρία ατομικών εκπομπών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) είναι μια τεχνική που μπορεί να εφαρμοστεί με όρια ανίχνευσης περίπου 0,1-1 μg/L. Αν και, για την αύξηση της ευαισθησίας της μεθόδου, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη τεχνικών προσυγκέντρωσης, ωστόσο η μέθοδος παρουσιάζει μεγαλύτερη ανοχή στα διάφορα στοιχεία – παρεμποδιστές που βρίσκονται συνήθως σε περιβαλλοντικά δείγματα, σε σχέση με την ICP-MS. Για την ανίχνευση των στοιχείων PGM σε υδατικά δείγματα έχει επίσης χρησιμοποιηθεί η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES), με όριο ανίχνευσης περίπου 1 μg/L ή μικρότερο [1, 61-63].

Η φασματομετρία ηλεκτροθερμικής ατομικής απορρόφησης (ET-AAS) έχει όριο ανίχνευσης περίπου 1 μg/L [1, 64], και μπορεί να εφαρμοστεί κυρίως σε υγρά δείγματα. Στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων, θα πρέπει πρώτα να αντιμετωπιστούν οι πολύ μεγάλες παρεμβολές που εμφανίζονται. Τα όρια ανίχνευσης είναι σαφώς υποδεέστερα σε σχέση με την ICP-MS και ο διαχωρισμός των στοιχείων μπορεί να είναι λιγότερο εκλεκτικός. Η τεχνική παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με την ICP-AES ή την FAAS, ενώ πριν την ανάλυση με την ETAAS είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των στοιχείων και η προσυγκέντρωση του υγρού δείγματος [65].

Η τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS) παρουσιάζει παρόμοια ευαισθησία με την ICP-AES [67]. Απαραίτητος είναι ο διαχωρισμός των μεταλλικών στοιχείων από την περιβαλλοντική μήτρα και η εφαρμογή μεθόδων υψηλής προσυγκέντρωσης. Το όριο ανίχνευσης είναι περίπου 0,3 μg/L.

Οι βολταμετρικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται γενικά για την ανίχνευση των στοιχείων Pt, Pd και Rh σε υδατικά δείγματα. Η διμέθυλογλυοξίμη χρησιμοποιείται ως συμπλοκοποιητής του παλλαδίου, η φορμαλδεύδη ως συμπλοκοποιητής του Pt και η υδραζίνη ως συμπλοκοποιητής του ροδίου. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,021 μg/L [57, 67-69].

Η τεχνική της NAA έχει εφαρμοστεί πολύ αποτελεσματικά για την ιχνοστοιχειακή ανάλυση, τόσο στερεών όσο και υγρών δειγμάτων. Στηρίζεται στη διέγερση του δείγματος με νετρόνια και εκπομπή ακτίνων γ. Απαιτείται οργανολογία μεγάλου κόστους και η διαθεσιμότητα ερευνητικού πυρηνικού αντιδραστήρα [70] η οποία περιορίζεται όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια, λόγω του τερματισμού λειτουργίας της μεγάλης πλειοψηφίας εξ αυτών [<https://nucleus.iaea.org/rpdb/#/home>]. Αν και έχουν αναπτυχθεί και κάποιες εναλλακτικές

τεχνολογίες NAA (χωρίς την ανάγκη ερευνητικού πυρηνικού αντιδραστήρα) αυτές δίνουν πολύ χαμηλότερες ροές νετρονίων (άρα και υποδεέστερα αποτελέσματα).

Η φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDXRF) μπορεί να εφαρμοστεί για την ιχνοστοιχειακή ανίχνευση των PGM, δεδομένου ότι η ενεργειακή περιοχή που εκπέμπουν βρίσκεται εντός των δυνατοτήτων της μεθόδου. Ο λευκόχρυσος, το ιρίδιο και το όσμιο ανιχνεύονται από τις La κορυφές τους, ενώ τα παλλάδιο, ρόδιο και ρουθίνιο από τις Kα κορυφές τους. Η EDXRF μπορεί να αναλύσει δείγματα, με ελάχιστο όριο ανίχνευσης στην περιοχή των mg/L (ppm). Για τη βελτίωση του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης είναι απαραίτητη η διαδικασία προσυγκέντρωσης [71]. Ιδιαίτερα, η TXRF έχει χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση Pd σε φαρμακευτικά σκευάσματα [72]. Τα τελευταία 15 χρόνια, σε μια προσπάθεια εφαρμογής των απαιτήσεων της Πράσινης Αναλυτικής Χημείας, η εφαρμογή τεχνικών φθορισμομετρίας ακτίνων Χ έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με άλλες τεχνικές. Ένα ποσοστό 27% του συνόλου των περιβαλλοντικών μελετών πραγματοποιούνται με XRF, σε σχέση με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές [73].

Η X-ray photoelectron-spectroscopy (XPS) έχει εφαρμοστεί για την ανίχνευση στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου που βρίσκονται προσδεμένα σε σωματίδια Al_2O_3 πάνω σε καταλυτικούς μετατροπείς [74].

Τέλος, ειδικές τεχνικές για τον προσδιορισμό των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου έχουν εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε υδατικά δείγματα, όπως η αντίδραση χημειοφωταύγειας της λουσιγενίνης με βιοπροσρόφηση [56, 75].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

2.1. Εισαγωγή

Σύμφωνα με τον ορισμό της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής (θεωρητικής) και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) μεμβράνη καλείται μια δομή με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της, και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητηρίων δυνάμεων, μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας. [76]. Μεμβράνες και ιοντοεκλεκτικά ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάλυση και ανίχνευση ιχνοστοιχείων ιόντων, αερίων, ακόμα και οργανικών μορίων. Στον τομέα του διαχωρισμού των υγρών ή αερίων μιγμάτων, ο διαχωρισμός μέσω εκλεκτικών μεμβρανών πραγματοποιείται υπό ηπιότερες συνθήκες σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες. Αυτή είναι μια σημαντική παράμετρος στην περίπτωση βιοϊατρικών εφαρμογών, ενώ γενικά οι μεμβράνες ρυπαίνουν λιγότερο, λειτουργούν με μεγαλύτερη ασφάλεια, συμβάλλουν στην εξοικονόμηση ενέργειας, στη μείωση του αποτυπώματος διοξειδίου του άνθρακα, προκρίνοντας τη βιωσιμότητα, που είναι μια παράμετρος για την οποία, τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον [77].

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα αναφέρθηκαν οι πρώτοι διαχωρισμοί κολλοειδών με βάση μεμβράνες. Το 1944 δημοσιεύθηκε η εργασία των Kolff και Berk για τις σωληνοειδείς μεμβράνες κυτταροφαίνης (αναγεννημένης κυτταρίνης) ως τεχνητό νεφρό, και από τότε η αιμοκάθαρση έγινε μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της τεχνολογίας των μεμβρανών [78]. Οι πρώτες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν τεχνικά ήταν πορώδεις μεμβράνες κυτταρίνης, όπως η νιτροκυτταρίνη ή η οξική κυτταρίνη, με περιορισμένη χημική και θερμική σταθερότητα. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά πολυμερείς μεμβράνες, με κυριότερες τις πολυσουλφόνες και το πολυακρυλονιτρίλιο [77]. Αυτά τα πολυμερή εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στη μικροδιήθηση όσο και στην υπερδιήθηση.

Οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων (Ion Selective Membranes, ISM) έχουν πληθώρα εφαρμογών όπως είναι οι κλινικές εφαρμογές, οι περιβαλλοντικές, διατροφικές και εφαρμογές

βιοτεχνολογίας, στην επεξεργασία τροφίμων, τη χημική βιομηχανία και άλλα [79]. Οι περιβαλλοντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν διαδικασίες καθαρισμού του νερού και του αέρα, ενώ οι κλινικές περιλαμβάνουν την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση αερίων όπως τα CO₂ και O₂, μεταβολιτών όπως η ουρία, η γλυκόζη, το ουρικό και το γαλακτικό οξύ και ηλεκτρολυτών, όπως τα ιόντα Na⁺, Ca²⁺, K⁺ σε βιολογικά υγρά. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να γίνει διάγνωση ασθενειών όπως διατροφικές ελλείψεις, καρδιακές παθήσεις, πνευμονοπάθειες και νεφρική ανεπάρκεια [79]. Έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μικροβίων και ιών που βρίσκονται συχνά στα τρόφιμα, και προκαλούν γαστρεντερίτιδα. Τέλος έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο ποιότητας των υδάτων, σε τοξικολογικές μελέτες και σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων [79].

Έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ειδών που προέρχονται από διάφορες πηγές, όπως χρησιμοποιημένων οξέων σε διεργασίες ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, για τον εκλεκτικό διαχωρισμό τους, και για την ανάκτηση τους και την αποφυγή περιβαλλοντικής ρύπανσης. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν ιόντα βιομηχανικών μετάλλων, όπως είναι τα Ag⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ και Fe³⁺, ή θαλασσινό νερό, που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια και σε αλκαλικές γαίες [80]. Στο παρελθόν, για την επιλεκτική ανάκτηση μεταλλικών ιόντων από απόβλητα είχαν εφαρμοστεί τεχνολογίες, όπως η προσρόφηση, η καθίζηση και η εκχύλιση, που είχαν σοβαρά μειονεκτήματα σε σχέση με την τεχνολογία μεμβρανών. Μεταξύ άλλων μειονεκτημάτων είναι η χρήση επικίνδυνων και τοξικών χημικών, η παραγωγή μεγάλης ποσότητας λάσπης, η περιορισμένη απομάκρυνση των μετάλλων και η καθίζησή τους. Δεδομένων των αυστηρών περιβαλλοντικών προτύπων που αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία μεμβρανών κερδίζει συνεχώς έδαφος [80]. Οι ιοντοεκλεκτικές μεμβράνες θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογές ακόμα και σε νανοϋλικά, έξυπνα υλικά και ηλεκτρονικά [79].

Κατάλληλες μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί και σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού με αντίστροφη ώσμωση, ο εμπλουτισμός οξυγόνου στον αέρα, και ο καθαρισμός του φυσικού αερίου [77]. Λόγω των αυξανόμενων αναγκών σε πόσιμο νερό και νερό βιομηχανικής χρήσης, σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και βιώσιμες διεργασίες, η εφαρμογή των μεμβρανών με βάση τα πολυμερή αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά στο άμεσο μέλλον, καθώς είναι φθηνές στην παραγωγή, απλές στο χειρισμό τους και συμβατές με τις αρχές της Πράσινης Χημείας [77].

Υπάρχουν ωστόσο σημαντικές προκλήσεις για την τεχνολογία των πολυμερών μεμβρανών, όπως είναι η γήρανση και η ρύπανση τους, η πιθανά υψηλή διαμεμβρανική πίεση και η έκπλυση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, που οδηγούν στη βαθμιαία υποβάθμιση των δυνατοτήτων τους με το χρόνο. Τα προβλήματα αυτά σχετίζονται με το υλικό και τη δομή της μεμβράνης, καθώς και τις συνθήκες της διαδικασίας διαχωρισμού.

Άλλη σημαντική πρόκληση για την τεχνολογία των πολυμερών μεμβρανών είναι η εκλεκτικότητα στην ανάλυση ιχνοστοιχείων σε πολύπλοκες μήτρες δειγμάτων, όπως το θαλασσινό νερό και το αίμα. Για παράδειγμα, η ανάλυση του Ca^{2+} στο αίμα παρεμποδίζεται σημαντικά από τα ιόντα Na^+ , και αυτό σημαίνει ότι πρέπει να αυξηθεί, με κάποιο τρόπο, η εκλεκτικότητα της μεθόδου.

Τέλος σημαντική πρόκληση στο σχεδιασμό πορωδών πολυμερικών μεμβρανών είναι η παρασκευή μεμβρανών που να μπορούν να έχουν ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα αλλά και υψηλή ροή ουσίας μέσω αυτών [79].

2.2. Τύποι μεμβρανών

Στις τεχνολογίες διαχωρισμού με βάση τις μεμβράνες χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι μεμβρανών που διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες, με βάση συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τους:

A. Με βάση το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες, διακρίνονται σε ανόργανες ή πολυμερείς.

A1. Ανόργανες μεμβράνες

Οι ανόργανες μεμβράνες αποτελούνται από κεραμικά υλικά ή ζεόλιθους. Είναι μικροπορώδεις μεμβράνες και η εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων με πολύ μικρές διαστάσεις (<10 nm). Επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από συγκεκριμένες διαστάσεις. Πλεονεκτούν από τις πολυμερείς ως προς τη θερμική αντοχή, αλλά μειονεκτούν ως προς τη μηχανική τους σταθερότητα.

A2. Πολυμερείς μεμβράνες

Πρόκειται για μεμβράνες που έχουν πόρους διαφόρων διαστάσεων, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε ήπιες θερμικά συνθήκες. Είναι συστήματα πολλαπλών συστατικών, και οι παράγοντες που καθορίζουν τη δομή τους είναι κυρίως η θερμοδυναμική ισορροπία των συστατικών τους, καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας τους [77]. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις πολυμερών μεμβρανών που, ενώ είναι κατασκευασμένες από το ίδιο πολυμερές, έχουν σημαντικές διαφορές ως προς τη δομή τους και ως προς τις λειτουργικές τους ιδιότητες [77].

Αυτό αποδεικνύει ότι τα πολυμερή υλικά δεν βρίσκονται σε μια μοναδική κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας αλλά είναι συνεχώς σε μια κατάσταση μη ισορροπίας, μια μετασταθή κατάσταση. Έτσι, το σύστημα για να ισορροπήσει πλήρως, είτε πρέπει να ξεπεράσει μεγάλα φράγματα ελεύθερης ενέργειας μέσω μιας θερμικά ενεργοποιημένης διαδικασίας, είτε υπάρχουν εναλλακτικά φαινόμενα που εμποδίζουν κινητικά την ισορροπία, όπως είναι η υαλοποίηση, η κρυστάλλωση, η ζελατινοποίηση ή συνδυασμοί αυτών [77].

B. Με βάση τη συνολική γεωμετρία τους οι μεμβράνες μπορούν να διακριθούν σε επίπεδες, σε σπειροειδώς τυλιγμένες, και σε σωληνοειδείς, κοίλες, νανοειδείς μεμβράνες.

Γ. Οι μεμβράνες μπορούν να χαρακτηριστούν από τις διαχωριστικές τους ιδιότητες και το μέγεθος των πόρων τους. Έτσι, οι πορώδεις μεμβράνες χαρακτηρίζονται ως:

Μεμβράνες νανοδιήθησης με μέγεθος πόρων 1-10 nm,

Μεμβράνες υπερδιήθησης με μέγεθος πόρων 10-100 nm και

Μεμβράνες μικροδιήθησης με μέγεθος πόρων 0,1-10 μm .

Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης για αφαλάτωση και οι πυκνές μεμβράνες για διαχωρισμό αερίων έχουν μέγεθος πόρων κάτω από 1 nm [77, 81].

Οι πόροι, σύμφωνα με την IUPAC, μπορούν ακόμα να διακριθούν σε μικροπόρους (<2 nm), μεσοπόρους (2-50 nm) ή μακροπόρους (>50 nm).

Δ. Οι μεμβράνες μπορούν να διακριθούν σε συμμετρικές ή ασύμμετρες, με βάση τη δομή που έχει η διατομή τους. Στις συμμετρικές μεμβράνες, ο επιλεκτικός διαχωρισμός μπορεί να συμβαίνει σε όλη τη διατομή τους, ενώ στις ασύμμετρες μεμβράνες συμβαίνει μόνο στην επιφάνειά τους.

Οι ασύμμετρες μεμβράνες αποτελούνται από δύο στρώματα με διαφορετικό χαρακτήρα. Το ένα είναι ένα πολύ λεπτό στρώμα από ελαστομερές πολυμερές με πάχος μικρότερο από 1 μm , ελαστικότητα παρόμοια με ένα ελαστικό και δεν διαθέτει πόρους, είναι δηλαδή μια συνεχής φάση. Περιέχει διαφορετικές αλυσίδες πολυμερούς που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, πρόκειται δηλαδή για διασταυρούμενη σύνδεση (cross-linked). Αυτό το στρώμα είναι σε επαφή με ένα δεύτερο, πιο παχύ, πορώδες στρώμα που προσδίδει στη μεμβράνη μηχανική αντοχή, και σταθερότητα μειώνοντας το ιζώδες του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι ασύμμετρες, μη πορώδεις, πυκνές μεμβράνες, που έχουν πολύ μικρότερο συντελεστή διαπερατότητας από τις μικροπορώδεις [77].

Η παρασκευή ολοκληρωμένων, ασύμμετρων μεμβρανών, οι οποίες αποτελούνται από ένα λεπτό επιλεκτικό στρώμα πάνω σε μια πιο ανοικτή, πορώδη δομή στήριξης ίδιου υλικού μπορεί να γίνει με τη διαδικασία μετατροπής φάσης (nonsolvent-induced phase separation, NIPS) γνωστή ως "διαδικασία αναστροφής φάσης". Οι μεμβράνες παρασκευάζονται από διάλυμα μέσω μιας πολύπλοκης διαδικασίας συνδυασμού θερμοδυναμικής και κινητικής. Οι ολοκληρωμένες, ασύμμετρες μεμβράνες έχουν το πλεονέκτημα ότι συνδυάζουν υψηλή εκλεκτικότητα, εξαιτίας του ανώτερου στρώματος, και υψηλή ροή (flux), επειδή το ανώτερο στρώμα τους διατηρείται λεπτό και η πιο ανοικτή, πορώδης υποδομή δεν συμβάλλει σημαντικά στην ειδική αντίσταση της ροής [77].

Οι μεμβράνες που αποτελούνται από ομάδες συμπολυμερών, αποτελούν μια ειδική κατηγορία πολυμερών μεμβρανών. Καθώς το μέγεθος των πόρων τους είναι σε μια ευρεία κλίμακα, από λίγα νανόμετρα έως μερικές δεκάδες νανόμετρα, τα συμπολυμερή μπορεί να συμμετέχουν στην παρασκευή μιας νέας γενιάς μεμβρανών υπερδιήθησης και νανοδιήθησης με βάση τη διαδικασία αναστροφής φάσης, NIPS. Αυτές οι ομάδες συμπολυμερών μπορούν να αυτοσυναρμολογούνται σε πολλές διαφορετικές δομές, ανάλογα με τη χημική σύνθεση και τον βαθμό πολυμερισμού των μορίων. Αυτό επιτρέπει την παρασκευή μεμβρανών που συνδυάζουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως οι μηχανικές ιδιότητες ή οι ιδιότητες διαπερατότητας.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι παρασκευής μεμβρανών από ομάδες συμπολυμερών. Μπορούν να παρασκευαστούν με απόχυση του διαλύματος της ομάδας των συμπολυμερών σε κατάλληλο υπόστρωμα, και εξάτμιση του διαλύτη αρκετά γρήγορα, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ευθυγράμμιση των μικροδομών στην κάθετη κατεύθυνση. Η ευθυγράμμιση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Στη συνέχεια η στερεοποιημένη μεμβράνη μπορεί να μεταφερθεί από το στερεό υπόστρωμα σε μια πορώδη βάση.

Η διαδικασία της ανάστροφης φάσης NIPS εξαρτάται από την ποικιλία τόσο των υλικών όσο και των παραμέτρων της διαδικασίας, και είναι αυτή που οδηγεί στη δομή μη ισορροπίας. Αν και το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των ομοπολυμερών μεμβρανών, στην περίπτωση των αυτοσυναρμολογούμενων συμπολυμερών οι διάφορες παράμετροι στη διαδικασία κατασκευής τους αυξάνει κατά πολύ την πολυπλοκότητά τους και μπορεί να δώσει μεμβράνες με μεγάλη ποικιλία στη δομή [77].

2.3. Συστατικά των ιοντοεκλεκτικών μεμβρανών

Κάποια πολυμερή μπορεί να δρουν ως ιοντοεκλεκτικές μεμβράνες, δεσμεύοντας και ακινητοποιώντας ιόντα χωρίς την προσθήκη άλλων χημικών ειδών. Παρόλα αυτά οι περισσότερες εκλεκτικές μεμβράνες είναι πιο αποτελεσματικές παρουσία βελτιωτικών συστατικών.

Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- Πολυμερική Μήτρα Στήριξης, που παρέχει δομική υποστήριξη στη μεμβράνη,
- Λιπόφιλο πρόσθετο – Πλαστικοποιητής, που βελτιώνει την ευκαμψία της μεμβράνης και την κινητικότητα των ιόντων,
- Ιοντοφόρο ή ιονοφόρο, που διευκολύνει τη μεταφορά ιόντων στη μεμβράνη,
- Ενεργές ιονανταλλακτικές ομάδες (φορείς), που είναι υπεύθυνες για την ανταλλαγή των ιόντων,
- Διαλύτης, που είναι απαραίτητος για την παρασκευή της μεμβράνης, όπως το τετραϋδροφουράνιο (THF).

Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί ακόμα να προστεθούν ενισχυτικά υλικά, που θα ενισχύσουν τη μηχανική αντοχή μιας μεμβράνης, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης ή θερμοκρασίας. Επιπλέον, μπορεί να προστεθούν σταθεροποιητές ή αντιοξειδωτικές ενώσεις,

προκειμένου να προστατεύσουν τη μεμβράνη από υποβάθμιση που προκαλείται από οξείδωση ή υπεριώδη ακτινοβολία.

Από την ποσότητα και τη φύση των συστατικών αυτών, εξαρτώνται διάφορα χαρακτηριστικά και παράμετροι των ιοντοεκλεκτικών μεμβρανών. Έτσι, διερευνώντας τη σύνθεση της μεμβράνης, και λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως τις ιδιότητες της πολυμερούς μήτρας, τη φύση διαφόρων πλαστικοποιητών, την παρουσία λιπόφιλου πρόσθετου, την ποσότητα του ιοντοφόρου και την ποσότητα του πλαστικοποιητή, μπορεί να επιτύχουμε τη βέλτιστη συμπεριφορά των ιοντοεκλεκτικών μεμβρανών όσον αφορά το εύρος της συγκέντρωσης των ιόντων που δεσμεύει, την ευαισθησία, την εκλεκτικότητα και την δυναμική τους σταθερότητα [79, 82].

2.3.1. Μήτρα πολυμερούς /υλικό στήριξης

Η πολυμερική μήτρα στήριξης αποτελεί τη βασική δομή μιας μεμβράνης γιατί της παρέχει σταθερότητα και μηχανική αντοχή. Ρυθμίζει τη διαπερατότητα της, επιτρέποντας τη εκλεκτική δέσμευση ορισμένων ιόντων, ενώ εμποδίζει άλλα.

Σαν πολυμερείς μήτρες μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί το πολυ(αιθυλενο-συν-οξικό) βινύλιο ή οξικό αιθύλενο-βινύλιο (EVA), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), η τριοξική κυτταρίνη (CTA) ή παράγωγα κυτταρίνης. Παρέχουν ζελατινώδη μορφή στη μεμβράνη που μπορεί να παγιδεύει τα φέροντα ιόντα ή μόρια, αυξάνοντας το ιξώδες και παρεμποδίζοντας την έκπλυση τους σε υδατικό διάλυμα [83].

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) έχει υψηλό μοριακό βάρος, και χρησιμοποιείται λόγω της χαμηλής τοξικότητας του, της οξειδοανγωγικής και χημικής αδράνειας και της αντοχής του [79].

Το οξικό αιθύλενο-βινύλιο (EVA) είναι ένα συμπολυμερές πολυαιθυλενίου (PE) και πολυβινυλοακετυλενίου (PVA). Το συμπολυμερές έχει διαφορετική σύσταση στις ομάδες βινυλακετυλενίου (VA). Το ποσοστό του VA μπορεί να κυμαίνεται από 1% έως 70% w/w, ενώ το υπόλοιπο είναι αιθυλένιο. Αντίστοιχα, οι ιδιότητές του βρίσκονται μεταξύ των ιδιοτήτων του πολυαιθυλενίου (PE) και του πολυ(οξικού βινυλεστέρα) (PVAc). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του EVA εξαρτώνται από το περιεχόμενο κάθε επαναλαμβανόμενης μονάδας. Σε

γενικές γραμμές όμως πρόκειται για ένα ελαστομερές πολυμερές που διαθέτει απαλότητα, ευκαμψία, διαύγεια, στυλπνότητα, ανθεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε ρωγμές λόγω τάσεων, αδιάβροχες ιδιότητες και αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία. Διαθέτει επίσης σκληρότητα, χημική αντοχή, ευελιξία, μεγάλη δυνατότητα επεξεργασίας, γι' αυτό χρησιμοποιείται στη μόνωση συρμάτων και καλωδίων, σε κόλλες/επικαλύψεις χαρτιού και στην τεχνολογία διαχωρισμού μεμβρανών [84].

Όταν αυξάνεται το ποσοστό των ομάδων VA στο EVA διαταράσσεται η κρυσταλλική του δομή, και μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Όταν η περιεκτικότητα του σε ομάδες VA είναι υψηλότερη από 50 % w/w, το πολυμερές EVA είναι εντελώς άμορφο. Η πλευρική ομάδα VA καταστρέφει τη ζώνη κρυστάλλωσης που σχηματίζεται από το τμήμα αλυσίδας πολυαιθυλενίου.

Επίσης, η τιμή Tg του πολυμερούς EVA, που είναι η χαρακτηριστική θερμοκρασία στην οποία ένα πολυμερές αλλάζει υφή και από σκληρή – υαλώδη μορφή παίρνει ελαστική μορφή, επηρεάζεται επίσης από το περιεχόμενο των ομάδων VA. Έτσι, όταν η περιεκτικότητά του EVA σε ομάδες VA αυξάνονται από 40 σε 70 % w/w, η τιμή Tg του συμπολυμερούς αυξάνεται από περίπου - 40 °C στους - 20 °C.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα του EVA σε βινύλακετυλένιο (VA) προκύπτουν υλικά με διαφορετικές ιδιότητες και διαφορετικές εφαρμογές. Η ομάδα VA είναι μια πολική ομάδα, οπότε με την αύξηση της περιεκτικότητας του EVA σε VA, η πολικότητα του πολυμερούς γίνεται μεγαλύτερη, έτσι ώστε πολλές από τις ιδιότητές του να αλλάζουν. Η αντοχή σε εφελκυσμό, η ικανότητα θερμικής παραμόρφωσης, και η αντοχή του πολυμερούς στη χημική διάβρωση μειώνονται, ενώ ο συντελεστής διαπερατότητας και άλλες ιδιότητες βελτιώνονται.

Η πολυμερής μήτρα μιας μεμβράνης μπορεί να περιέχει μίγμα των πολυμερών EVA και PVC, ειδικά όταν η περιεκτικότητα του EVA σε ομάδες VA είναι υψηλή. Σε αυτή την περίπτωση, το EVA μπορεί να βελτιώσει, τόσο τη διαπερατότητα όσο και τη σταθερότητα της μεμβράνης, γιατί παρεμποδίζει την έκπλυση του πλαστικοποιητή από τη μεμβράνη, όταν αυτή βυθίζεται σε μια υδατική φάση. Το EVA εξασφαλίζει ευελιξία στη μεμβράνη και διευκολύνει σημαντικά τη μεταφορά μεταλλικών ιόντων σε όλο το πάχος της μεμβράνης.

Επιπλέον, σε εκλεκτικές μεμβράνες ανιόντων το EVA μπορεί να αναμιγνύεται και είναι συμβατό με το Aliquat 336, που χρησιμοποιείται ως φορέας ανιόντων [84-86].

2.3.2. Λιπόφιλο πρόσθετο - Πλαστικοποιητής

Πρόκειται για ουσία που αυξάνει την ικανότητά μιας ιονανταλλακτικής μεμβράνης να διαλύεται σε μια λιπαρή φάση ή να αλληλεπιδρά με μη πολικά μόρια. Το ιοντοφόρο, που είναι απαραίτητο συστατικό μιας μεμβράνης, συχνά είναι λιπόφιλο μόριο. Έτσι, η παρουσία λιπόφιλων συστατικών στη μεμβράνη βοηθά στη διατήρηση και την ομοιόμορφη κατανομή των ιοντοφόρων σε αυτήν.

Στην κατηγορία του λιπόφιλου πρόσθετου ανήκει ο πλαστικοποιητής, που είναι μια αδρανής οργανική ουσία, η οποία βελτιώνει τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών στις οποίες προστίθεται και τους προσδίδει ευκαμψία, επεξεργασιμότητα και αντοχή. Διευκολύνει τη μετακίνηση των ιόντων μέσω της μεμβράνης, και βελτιώνει τη συνολική της αγωγιμότητα. Κάνει τη μεμβράνη ανθεκτική στις μηχανικές καταπονήσεις, και αυξάνει τη διάρκεια ζωής της.

Οι πλαστικοποιητές είναι συνθετικά υλικά, κυρίως εστέρες δικαρβοξυλικών οξέων, αλλά και του φωσφορικού οξέος, με διάφορες αλκοόλες. Είναι μόρια λιπόφιλα, αδιάλυτα στο νερό με πολύ μικρή τάση ατμών και υψηλό σημείο ζέσεως [82].

Δεν επηρεάζουν καθόλου την εκλεκτικότητα των ιόντων, αλλά έχουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία μιας μεμβράνης ή ενός ηλεκτροδίου. Η προσθήκη τους αυξάνει την ευκαμψία της μεμβράνης σχηματίζοντας ένα ομοιογενές σύμπλεγμα [82]. Αυτή η ευκαμψία οφείλεται, είτε στη μείωση του ιξώδους του πολυμερούς της μεμβράνης, είτε στη μείωση της ελαστικότητας του πολυμερούς που προκύπτει [82].

Η παρουσία πλαστικοποιητή στις περισσότερες μεμβράνες είναι σημαντική για τη διάλυση του ιοντοφόρου στην πολυμερική μήτρα, γιατί επηρεάζει τη συμπεριφορά προσρόφησης ή απορρόφησης της μεμβράνης και επομένως και τη συνολική οξειδοαναγωγική της συμπεριφορά. Ο πλαστικοποιητής είναι υπεύθυνος για την ομοιόμορφη κατανομή του ιοντοφόρου στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητικότητα του ηλεκτρενεργού κατιόντος στη μεμβράνη. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά της μεγάλης πλειοψηφίας των ιοντοφόρων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στη χημεία και τη συγκέντρωση του πλαστικοποιητή [82, 87].

Οι πλαστικοποιητές επηρεάζουν και βελτιώνουν σημαντικά τα όρια ανίχνευσης των μεμβρανών, την ευαισθησία και την εκλεκτικότητά τους. Επιπλέον τις σταθεροποιούν και αυξάνουν τη διάρκεια ζωής τους [82].

Για να συμβάλει η παρουσία του πλαστικοποιητή, στην αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης ο πλαστικοποιητής που χρησιμοποιείται θα πρέπει να έχει αρκετά υψηλή λιποφιλικότητα, υψηλό μοριακό βάρος, να μην κρυσταλλώνεται στη μεμβράνη, να μην εκπλύνεται από αυτήν κατά την επαφή της μεμβράνης με υδατικά διαλύματα, να έχει χαμηλή τάση ατμών και υψηλή ικανότητα να διαλύει το υπόστρωμα και τα άλλα πρόσθετα της μεμβράνης. Ένα συχνό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η τεχνολογία των μεμβρανών είναι ότι μετά την πάροδο κάποιου χρόνου, μπορεί να παρουσιάζουν μείωση στην απόκριση τους, λόγω της έκπλυσης του πλαστικοποιητή.

Η ποσότητα του πλαστικοποιητή στη μεμβράνη μπορεί να επηρεάσει τον χρόνο απόκρισής της. Έτσι, στις μεμβράνες που υπάρχει περίσσεια πλαστικοποιητή, μειώνεται η ενεργότητα του ιοντοφόρου, άρα και η ικανότητα του να αντιλαμβάνεται εκλεκτικά το προς δέσμευση ιόν. Το αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα συνολικά της μεμβράνης. Επιπλέον, η αύξηση της ποσότητας του πλαστικοποιητή μέσα στη μεμβράνη οδηγεί σε δραστική μείωση του χρόνου απόκρισής της, λόγω των γρήγορων αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών ιόντων με το ιοντοφόρο, καθώς αυτά εισάγονται σε μια μήτρα από πολύ χαλαρές πολυμερικές αλυσίδες.

Αντίθετα, μειώνοντας την ποσότητα του πλαστικοποιητή, οι πολυμερικές αλυσίδες είναι λιγότερο ευέλικτες με αποτέλεσμα να υπάρχει ανεπαρκής και αργή διάχυση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική φάση στη φάση του πολυμερούς. Ο αργός ρυθμός διάχυσης των ιόντων αυξάνει το χρόνο του δυναμικού ισορροπίας, αυξάνοντας έτσι το χρόνο απόκρισης της μεμβράνης. Επιπλέον, όταν η ποσότητα του πλαστικοποιητή είναι μικρή, δεν είναι όλες οι ενεργές θέσεις του ιοντοφόρου διαθέσιμες για αλληλεπίδραση με τα μεταλλικά ιόντα.

Όταν η ποσότητα του πλαστικοποιητή είναι η ενδεδειγμένη, επιτυγχάνεται το μέγιστο δυναμικό ισορροπίας και όλες οι ενεργές θέσεις του ιοντοφόρου μπορούν να αλληλεπιδράσουν και να δεσμεύσουν τα μεταλλικά ιόντα. Σε αυτή την ποσότητα πλαστικοποιητή, ο χρόνος απόκρισης είναι επίσης μικρότερος αφού όλα τα ιόντα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το ιοντοφόρο μέσα στον ελάχιστο χρόνο [81, 82, 87].

Ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό είναι οι: 1-χλωροναφθαλένιο, 2-νιτροφαινυλοκυλαιθέρας (o-NPOE), 2-φθοροφαινυλο-2-νιτροφαινυλαιθέρας (FPNPE), σμηγματικός δι-οκτυλεστέρας (DOS), φωσφορικός διβουτυλεστέρας (dibutylphthalate DBP), φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP), tris(2-φωσφορικό αιθυλεξυλικό άλας (TEHP), βορικό τετραφαινυλικό νάτριο (NaTPB), 2-νιτροφαινυλ-οκτυλαιθέρας (NPOE) και άλλα [79, 82].

2.3.3. Ιοντοφόρο

Το Ιοντοφόρο (ή ιονοφόρο) είναι ένα οργανικό μόριο που διευκολύνει τη μεταφορά ιόντων και διαθέτει λιπόφιλο περίβλημα και πολικές εσωτερικές ομάδες. Αυτές μπορεί να περιβάλουν υδρόφιλα ιόντα και να τα εισαγάγουν σε υδρόφοβη φάση. Συνήθως είναι μόριο μικρού μοριακού βάρους, που μπορεί να κινηθεί γρήγορα, διευκολύνοντας τη μεταφορά ιόντων. Δεν πρέπει να είναι υδρόφιλο μόριο ώστε να μην εκπλύνεται από τη μεμβράνη όταν βυθίζεται σε υδατικά διαλύματα.

Το ιοντοφόρο είναι απαραίτητο και κυρίαρχο συστατικό της μεμβράνης, και είναι υπεύθυνο για την δέσμευση των ιόντων. Η δέσμευση μπορεί να γίνει είτε μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων είτε με αποκλεισμό μεγέθους, που αν και φαίνεται ότι είναι διαφορετικοί τρόποι δέσμευσης μετάλλων, όμως συνδέονται μεταξύ τους. Το ιοντοφόρο μπορεί να λειτουργεί, είτε ως φορέας (carrier) που δεσμεύει το ιόν από τη μία πλευρά της μεμβράνης, το μεταφέρει και το απελευθερώνει στην άλλη πλευρά της μεμβράνης, είτε ως κανάλι (channel) που δημιουργεί στη μεμβράνη ένα πόρο, μέσω του οποίου τα ιόντα περνούν ελεύθερα. [4, 79].

Τα πιο κοινά ιοντοφόρα είναι οι ομάδες φωσφορικών και τμήματα φωσφορικών οξέων, οι αιθέρες στεφάνης, οι αμίνες και τα πυριτικά άλατα. Οι αιθέρες στεφάνης είναι κυκλικές ενώσεις, ικανές να συμπλέξουν ιόντα διαφόρων μεγεθών στις κοιλότητές τους, επιλέγουν δηλαδή ιόντα με βάση το μέγεθός τους [79, 80, 82].

Η ποσότητα του ιοντοφόρου επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά της μεμβράνης. Αύξηση της ποσότητας του ιοντοφόρου στη μεμβράνη αυξάνει την χωρητικότητα της μεμβράνης ως ένα ορισμένο όριο. Αύξηση της ποσότητας του ιοντοφόρου πάνω από αυτό το όριο έχει ως αποτέλεσμα τον κορεσμό και τη μείωση της απόκρισης της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την απώλεια της εκλεκτικότητας και την αύξηση των παρεμβολών από τα αντισταθμιστικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα [82].

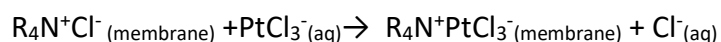
Σε κάποιες περιπτώσεις μεταλλικών ιόντων, η παρουσία του ιοντοφόρου στη μεμβράνη δεν επαρκεί για τη δέσμευση κάποιων ιόντων. Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση των ιόντων των μετάλλων της ομάδας του λευκοχρύσου, που εξετάζονται στα πλαίσια αυτής της διατριβής, και δεν μπορούν να συμπλεχθούν αποτελεσματικά από μεμβράνες που περιέχουν μόνο ιοντοφόρο. Σε αυτή την περίπτωση το ρόλο αυτό τον έχει ένας συμπλοκοποιητής, που μπορεί να προστεθεί στην πολυμερική μεμβράνη, και εκλεκτικά μπορεί να δεσμεύει τα μεταλλικά ιόντα. Όπως φαίνεται και στα πειραματικά δεδομένα, απουσία κατάλληλου συμπλοκοποιητή, οι μεμβράνες που εξετάστηκαν δεν κατάφεραν να δεσμεύσουν καθόλου ή ελάχιστα τα μεταλλικά αυτά ιόντα. Έτσι οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής ανήκουν στην κατηγορία των συμπλοκοποιητικών μεμβρανών.

2.3.4. Ενεργές ιονανταλλακτικές ομάδες- φορείς ιόντων.

Πρόκειται για ομάδες που ενσωματώνονται σταθερά στην πολυμερική μήτρα, με σκοπό να δεσμεύουν επιλεκτικά συγκεκριμένα ιόντα από ένα διάλυμα, και στη συνέχεια να τα μεταφέρουν μέσω μιας ιονανταλλακτικής μεμβράνης. Ο φορέας μπορεί στη συνέχεια να απελευθερώσει τα ανιόντα σε μια νέα φάση, επιτρέποντας έτσι τον διαχωρισμό και την απομόνωση των ιόντων.

Οι πιο κοινές κατιονανταλλακτικές ομάδες είναι οι σουλφονικές ομάδες, που ανταλλάσσουν κατιόντα, ενώ οι πιο κοινές ανιονανταλλακτικές ομάδες είναι οι ομάδες του τεταρτοταγούς αμμωνίου, όπως το Aliquat-336, που είναι ένα τεταρτοταγές αμμωνιακό αλάτι, με όνομα τρι-οκτυλο-μεθυλαμμώνιο χλωρίδιο.

Για τη μεταφορά ανιόντων συμπλόκων των στοιχείων Au, Pd, Pt, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχημένα το Aliquat-336, που δεσμεύει ανιόντα λόγω της δομής του. Διαθέτει θετικά φορτισμένα κέντρα που μπορούν να δεσμεύουν ανιόντα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Λειτουργεί ως εναλλακτικός διαλύτης που βοηθά στη δέσμευση και μεταφορά ανιόντων μέσω της μεμβράνης [83].



Το Aliquat 336 δεν είναι κρυσταλλικό σε συνήθεις πειραματικές συνθήκες. Η συγκέντρωσή του είναι μια σημαντική παράμετρος για το ρυθμό μεταφοράς του μετάλλου [83, 88].

2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των πολυμερικών μεμβρανών.

Οι παράγοντες που προσδίδουν σταθερότητα στις πολυμερικές μεμβράνες είναι κυρίως ο φορέας και ο πλαστικοποιητής. Απώλεια των παραπάνω συστατικών μέσω της έκπλυσής τους στο υδατικό διάλυμα συνδέεται με απώλεια της υγρής φάσης της μεμβράνης. Ο βαθμός έκπλυσης αυτών των συστατικών εξαρτάται τόσο από τη σύνθεση της μεμβράνης όσο και από το υδατικό διάλυμα στο οποίο εμβαπτίζονται οι μεμβράνες.

Η απώλεια της υγρής φάσης από την πολυμερική μεμβράνη μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ή ακόμα και να εξαλειφθεί αυξάνοντας την ιοντική ισχύ των υδατικών διαλυμάτων. Η απώλεια μάζας της μεμβράνης εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του υδατικού διαλύματος στο οποίο βυθίζεται, καθώς μικρότερη απώλεια της υγρής φάσης της μεμβράνης καταγράφεται όταν χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα με μεγαλύτερη ιοντική ισχύ [84].

Σημαντικές παράμετροι για τη σταθερότητα των μεμβρανών είναι η αναμειξιμότητα των συστατικών τους και η διαλυτότητα της υγρής φάσης της μεμβράνης στο νερό. Στην περίπτωση που στα συστατικά της μεμβράνης συμπεριλαμβάνεται φορέας με υψηλή υδατοδιαλυτότητα, όπως ο φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP), είναι απαραίτητος ο κορεσμός της υδατικής φάσης από τον φορέα για την ελαχιστοποίηση της διαρροή στο υδατικό διάλυμα [84]. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα της μεμβράνης είναι η ισορροπία ανάμεσα στον υδρόφιλο και τον υδρόφοβο χαρακτήρα. Η υδρόφιλη φύση της μεμβράνης είναι πολύ ευνοϊκή για τη διαβρεξιμότητά της και τη μεταφορά ιόντων, ενώ η υδρόφοβη φύση της μεμβράνης αυξάνει τη σταθερότητά της [84].

Τέλος το πολυμερές βάσης μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα της πολυμερικής μεμβράνης. Για παράδειγμα, το CTA, μπορεί να υδρολυθεί σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Το PVC μπορεί να αφυδροχλωριωθεί σε αλκαλικές συνθήκες. Το πολυ(βινυλοδινοφθορίδιο-συν-εξαφθοροπροπυλένιο (PVDF-co-HFP) έχει καλή χημική αντοχή σε όξινο περιβάλλον, όμως σε συνδυασμό με τον φορέα Aliquat-336, χάνει σταδιακά την απόδοσή του λόγω της έκπλυσης του φορέα στο υδατικό διάλυμα [84].

2.5. Μηχανισμοί και παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα των ιόντων μέσα από μια ιοντοεκλεκτική μεμβράνη

2.5.1. Μηχανισμοί

Παρουσία δύο ή περισσότερων ανταγωνιστικών αντισταθμιστικών ιόντων, διάφοροι μηχανισμοί καθορίζουν την τελική εκλεκτικότητα των ιόντων δια μέσου μιας ιοντοεκλεκτικής μεμβράνης.

Ένας μηχανισμός σχετίζεται με τις διαφορές ηλεκτροστατικής συγγένειας που μπορεί να εμφανίζονται ανάμεσα στα αντισταθμιστικά ιόντα με την επιφάνεια της μεμβράνης. Γενικά, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των ιόντων με τη μεμβράνη είναι μεγαλύτερη για τα αντισταθμιστικά ιόντα που έχουν μεγαλύτερο φορτίο [80].

Άλλος μηχανισμός σχετίζεται με την υδροφοβικότητα των ιόντων και καθορίζεται από την ενέργεια ενυδάτωσης Gibbs. Η ενέργεια ενυδάτωσης Gibbs είναι η ελεύθερη ενέργεια που απελευθερώνεται ή απαιτείται κατά την ενυδάτωση των ιόντων στο νερό. Επηρεάζει την ικανότητα των ιόντων να διαλύονται και να αλληλοεπιδρούν με τις ιονανταλλακτικές ομάδες. Η υδροφοβικότητα της επιφάνειας της μεμβράνης, επηρεάζει με τη σειρά της την εκλεκτικότητα των ιόντων που εισέρχονται σε αυτήν. Ιόντα μικρότερης ενέργειας ενυδάτωσης αποβάλλουν πιο εύκολα μόρια νερού, επιτρέποντας στο ιόν να μεταφέρεται μέσω της υδρόφοβης πλευράς της μεμβράνης [83].

Επόμενος μηχανισμός που μπορεί να επηρεάζει την εκλεκτικότητα των αντισταθμιστικών ιόντων είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση. Έτσι, όταν η δομή μιας μεμβράνης είναι πολύ πυκνή μειώνεται η ικανότητα της να δεσμεύει μεγαλύτερα ιόντα. Οι διαστάσεις των πόρων της υδρόφιλης φάσης της ιοντοεκλεκτικής μεμβράνης είναι της τάξεως μερικών νανομέτρων, οπότε τα μικρότερα ιόντα μπορεί να περάσουν σε αυτήν πολύ πιο γρήγορα από τα μεγαλύτερα. Η φύση του πολυμερούς που σχηματίζει τη μεμβράνη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη μορφολογία της και την ικανότητά της να διογκώνεται στο νερό ή να αντιστέκεται στη διόγκωση στο νερό [80].

Έτσι, οι μηχανισμοί που καθορίζουν τη μεταφορά ιόντων, και επομένως την εκλεκτικότητα μιας μεμβράνης, σχετίζονται με την ευκολία με την οποία τα αντισταθμιστικά ιόντα

κατανέμονται στη μεμβράνη, το μέγεθος τους, το σθένος τους, την κινητικότητά τους στη μεμβράνη και την ενέργεια ενυδάτωσης τους [80, 83, 88].

2.5.2. Παράγοντες

Η εκλεκτικότητα των αντισταθμιστικών ιόντων μέσω μιας ιονανταλλακτικής μεμβράνης καθορίζεται από δεδομένα που επηρεάζονται από τα ειδικά χαρακτηριστικά των ιόντων. Αυτά είναι θερμοδυναμικά δεδομένα, όπως η συγγένεια της μεμβράνης με το ιόν, και από κινητικά δεδομένα, όπως η κινητικότητα των ιόντων μέσα στη μεμβράνη [80].

Το νερό είναι πολωμένο μόριο, οπότε όταν τα άλατα διαλύονται, τα μόρια του νερού αλληλεπιδρούν και ευθυγραμμίζονται γύρω από τα ιόντα που προκύπτουν. Σχηματίζεται έτσι ένα κέλυφος ενυδάτωσης γύρω από τα ιόντα. Έτσι, η κινητικότητα και μεταφορά των ιόντων στο διάλυμα δεν επηρεάζεται ακριβώς από τις ακτίνες των γυμνών ιόντων, αλλά από τις ακτίνες των ενυδατωμένων ιόντων [80, 81, 89-91]. Η πυκνότητα φορτίου του ιόντος ισοδυναμεί με την κατανομή φορτίου σε όλο τον όγκο του ιόντος (C/mm^3). Ιόντα με μικρότερες ιοντικές ακτίνες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου, και οδηγούνται σε ενυδατωμένα ιόντα μεγαλύτερων ακτίνων. Δηλαδή, όσο μικρότερη είναι η ιοντική ακτίνα των γυμνών ιόντων, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων [80].

Άλλο χαρακτηριστικό των ιόντων, που επηρεάζει σημαντικά την μετακίνησή τους δια μέσου μιας μεμβράνης και επομένως τον εκλεκτικό τους διαχωρισμό, είναι το σθένος. Γενικά αντισταθμιστικά ιόντα με μεγάλο σθένος μεταφέρονται ευκολότερα στο δίκτυο της μεμβράνης, σαν αποτέλεσμα της ισχυρής ηλεκτροστατικής έλξης των ειδών από τις αντίθετα φορτισμένες λειτουργικές ομάδες της μεμβράνης. Έτσι η διαπερατότητά τους ευνοείται, σε σχέση με αντισταθμιστικά ιόντα χαμηλότερους σθένους [80].

Η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης ιόντων, που είναι μέτρο τις δύναμης με την οποία τα μόρια του νερού αλληλεπιδρούν με αυτά, είναι μια παράμετρος που επηρεάζει επίσης την εκλεκτικότητα των ιόντων. Το αντίθετο, δηλαδή ο βαθμός αφυδάτωσης, δείχνει την ευκολία με την οποία, ένα ενυδατωμένο ιόν χάνει μόρια νερού [80]. Όσο μικρότερη είναι η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης τόσο πιο εύκολο είναι για τα ιόντα να αποβάλλουν μόρια νερού από το κέλυφος ενυδάτωσης. Έτσι, τα ιόντα των αλκαλίων, που έχουν σθένος ίσο με ένα, όταν διαλύονται στο νερό ενυδατώνονται και έχουν μικρή πυκνότητα φορτίου, μικρή ενυδατωμένη

ακτίνα και μικρή ενέργεια ενυδάτωσης. Στις αλκαλικές γαίες με σθένος δύο, αν και μειώνεται η ακτίνα των ιόντων, η ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων είναι σαφώς μεγαλύτερη, όπως επίσης και η ενέργεια ενυδάτωσής τους [80].

Για τα ιόντα που δεν αποβάλλουν καθόλου μόρια νερού, η διαδικασία διείσδυσης και αλληλεπίδρασης με τη μεμβράνη καθορίζεται από την υδροφοβικότητα της ιονανταλλακτικής μεμβράνης [80].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (EDXRF)

3.1. Εισαγωγή

Η φθορισμομετρία ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) είναι μια μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης, που βασίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού των στοιχείων του δείγματος (εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων Χ), που προκαλείται μετά την ακτινοβόλησή του με άλλες «πρωτογενείς» ακτίνες Χ, ταχεία ηλεκτρόνια, ιόντα ή και ακτίνες γ. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι XRF, η φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) και η φθορισμομετρία ακτίνων Χ διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF).

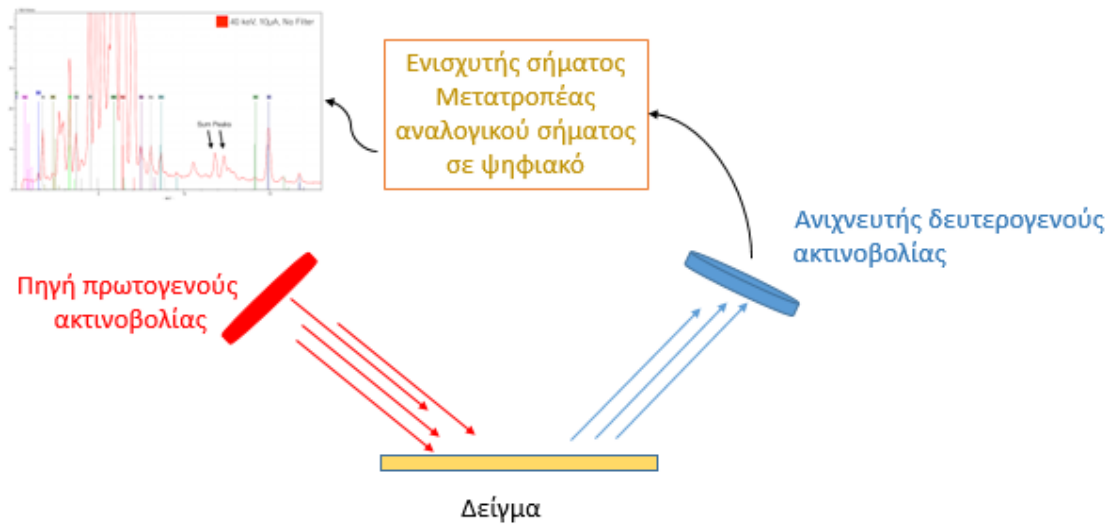
Ένας ανιχνευτής ενεργειακής διασποράς (EDXRF) καταγράφει την ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα, μετά τη διέγερση- ακτινοβόλησή του από πρωτογενή ακτινοβολία Χ ή ταχεία σωματίδια.

Ένας ανιχνευτής διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) διαχωρίζει τις δευτερογενείς ακτίνες Χ που εκπέμπονται από το δείγμα ως προς το μήκος κύματος τους, με τη βοήθεια ενός κρυστάλλου που τις περιθλά σε διαφορετικές κατευθύνσεις, ανάλογα με το μήκος κύματος τους. Ένας ανιχνευτής τοποθετείται σε συγκεκριμένη σταθερή θέση, ενώ ο κρύσταλλος περιστρέφεται έτσι ώστε ο ανιχνευτής να μπορεί να συλλέγει τα διαφορετικά μήκη κύματος.

Μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τύπων XRF είναι ότι η διακριτική ικανότητα ενός φθορισμομέτρου WDXRF είναι 5-20 eV, ενώ ενός συστήματος EDXRF είναι 150-300 eV. Όμως, λόγω του πολύπλοκου οπτικού συστήματος, ένα φθορισμόμετρο WDXRF, έχει σαφώς μεγαλύτερο κόστος σε σχέση με ένα φθορισμόμετρο EDXRF. Τέλος με ένα φθορισμόμετρο EDXRF σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να ανιχνευθούν ταυτόχρονα, δυνατότητα που δεν είναι εφικτή με ένα WDXRF [92, 93].

Σε ένα σύστημα EDXRF, υπάρχει μια πηγή ακτίνων Χ, που προκαλεί την διέγερση των ατόμων του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Τα διεγερμένα άτομα εκπέμπουν χαρακτηριστικές δευτερογενείς ακτίνες Χ που ανιχνεύονται από κατάλληλο ανιχνευτή. Σε παλιότερα συστήματα EDXRF χρησιμοποιούνταν αναλογικοί ανιχνευτές (proportional counters) ή ανιχνευτές

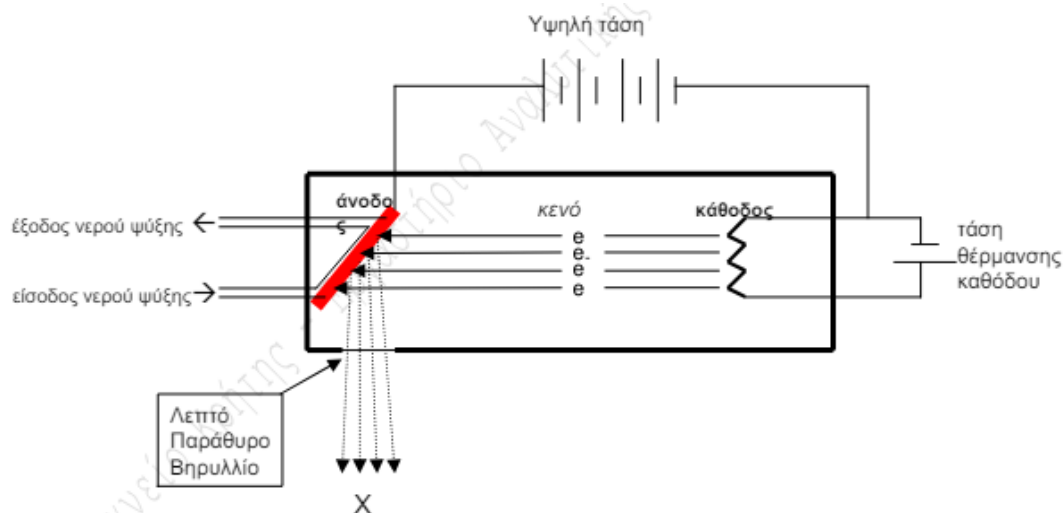
σπινθηριστών (scintillator counters), οι οποίοι είχαν μικρή διακριτική ικανότητα. Τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει η χρήση ημιαγωγών ανιχνευτών (semiconductor detectors) γιατί έχουν μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, αν και εξακολουθούν να υστερούν, σε αυτή την παράμετρο, από ένα σύστημα WDXRF.



Σχήμα 1: Βασικά μέρη φθορισμομετρίας ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς.

3.2. Πηγή Ακτίνων Χ

Η πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων Χ μπορεί να είναι μια ραδιοϊσοτοπική πηγή, μια λυχνία ακτίνων Χ, ένας επιταχυντής φορτισμένων σωματιδίων ή μια πηγή σύγχροτρου (synchrotron). Στα πλαίσια αυτής της διατριβής χρησιμοποιήθηκαν συστήματα με λυχνία ακτίνων Χ. Η πιο συνηθισμένη λυχνία ακτίνων Χ είναι η λυχνία Coolidge, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 [94]. Διαθέτει μια θερμαινόμενη κάθοδο από την οποία εκπέμπονται ηλεκτρόνια, που επιταχύνονται προς την άνοδο, υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού V (συνήθως 5-60 kV). Το κύκλωμα θέρμανσης της καθόδου ρυθμίζει την ένταση I των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται, και είναι περίπου 10-1000 μA , ενώ η τιμή του δυναμικού V καθορίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσκρούουν στην άνοδο με μεγάλη ταχύτητα [95-96].



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση Λυχνία ακτίνων X Coolidge

Τα ηλεκτρόνια που φτάνουν στην άνοδο αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του υλικού της, μεταφέροντας σε αυτά σχεδόν όλη την ενέργειάς τους μέσω δύο κύριων μηχανισμών:

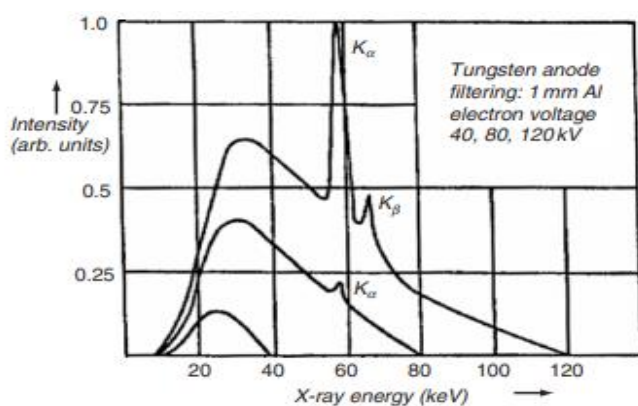
1. Τα ηλεκτρόνια κατά την πρόσκρουσή τους στην άνοδο συγκρούονται αλληπάλλληλα με ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων των ατόμων της ανόδου, μεταφέροντας τους την ενέργειά τους. Όταν η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσκρούουν στην άνοδο είναι μεγαλύτερη από τις ενέργειες σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονίων των ατόμων της ανόδου, τότε υπάρχει μια μικρή πιθανότητα να ιονιστούν, δημιουργώντας σε εσωτερικές στοιβάδες οπές, που θα καλυφθούν με ηλεκτρόνια ανώτερης στοιβάδας. Με αυτή τη διαδικασία παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X (ή και ηλεκτρόνια Auger) των ατόμων του υλικού της ανόδου. Η παραγωγή ακτίνων X με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων είναι μια διαδικασία με πολύ χαμηλή απόδοση. Λιγότερο από το 1% της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ενώ το υπόλοιπο διασκορπίζεται ως θερμότητα [93, 96].

2. Τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στην άνοδο μπορούν να υποστούν ελαστική ή ανελαστική σκέδαση κατά τη σύγκρουσή τους με τα άτομα της ανόδου. Με τον τρόπο αυτό παράγεται συνεχής ακτινοβολία (bremsstrahlung), ή ακτινοβολία παραγόμενη από επιβράδυνση σωματιδίων. Η σκέδαση που συμβαίνει σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό είναι ελαστική στην οποία δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας [95-96].

Το υλικό της καθόδου είναι συνήθως βολφράμιο, ενώ η άνοδος συνήθως είναι ένα συμπαγές κομμάτι χαλκού, στην επιφάνεια του οποίου ηλεκτροαποτίθεται ή προσαρμόζεται το μέταλλο στόχος, που συνήθως είναι ένα από τα στοιχεία Rh, Pd, Ag, αλλά μπορεί να είναι και W, Cr, Cu,

Mo, Fe, Co. Συνήθως στην κάθοδο εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό και η άνοδος γειώνεται. Απαραίτητη είναι η ψύξη της ανόδου, ώστε να αποφευχθεί η υπερθέρμανσή της, που με κυκλοφορητή νερού μπορεί να μείνει κάτω από 50-60°C. Επιπλέον όλο το σύστημα πρέπει να βρίσκεται σε θάλαμο υψηλού κενού, για να μην επιβραδύνονται τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο, πριν την άφιξή τους στην άνοδο [93, 95, 96]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί λυχνίες ακτίνων X που χρησιμοποιούν ηλεκτρικό ρεύμα αρκετά μικρότερης έντασης (της τάξης λίγων μA), άρα και μικρότερης ισχύος, και έτσι μπορούν να είναι αερόψυκτες και να μην απαιτείται η κατανάλωση νερού.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται το φάσμα ακτίνων X λυχνίας με άνοδο βολφραμίου, για διαφορετικές τάσεις ανόδου V. Η τιμή της τάσης V καθορίζει τη μορφή, την ένταση και τη μέγιστη ενέργεια του συνεχούς φάσματος, ενώ το υλικό της ανόδου καθορίζει τη θέση των χαρακτηριστικών ακτίνων X. Για να εμφανιστεί μια χαρακτηριστική κορυφή πρέπει η τάση V να είναι μεγαλύτερη από κάποια συγκεκριμένη τιμή [93, 95].



Σχήμα 3: Φάσμα ακτίνων X λυχνίας με άνοδο W για διάφορες τιμές τάσης [93].

Οι ακτίνες X εκπέμπονται από την άνοδο προς όλες τις κατευθύνσεις, όμως μόνο ένα μικρό μέρος από αυτές μπορεί να βγει έξω από το θάλαμο, μέσω ενός «παραθύρου», το οποίο τοποθετείται κάθετα προς τον άξονα της λυχνίας (side window geometry). Το παράθυρο συνήθως είναι ένα λεπτό φύλλο βηρυλλίου, οπότε ελαχιστοποιείται η απορρόφηση των ακτίνων X χαμηλής ενέργειας που διέρχονται από το παράθυρο. Όταν η άνοδος στη λυχνία είναι τοποθετημένη κοντά στο παράθυρο, αυξάνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, αλλά δεν πρέπει να πλησιάσει πάρα πολύ για να αποφύγουμε υπερθέρμανση του παραθύρου, λόγω και της τοξικότητας του βηρυλλίου. Στη διάταξη της συσκευής Coolidge, η γωνία που

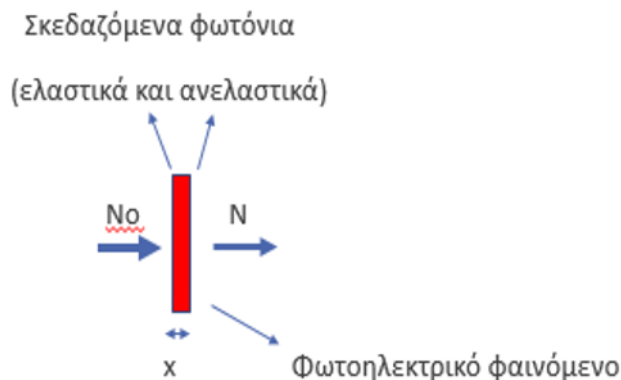
σχηματίζεται ανάμεσα στην επιφάνεια της ανόδου και την κάθετη στον άξονα της λυχνίας είναι περίπου 15-20 ° [95].

Συχνά ανάμεσα στη λυχνία και το δείγμα τοποθετείται ένα φίλτρο (π.χ. Al) που απορροφά τις ακτίνες X χαμηλής ενέργειας με σκοπό να μειωθεί το υπόβαθρο στην ενεργειακή περιοχή που ενδιαφέρει.

3.3. Ανιχνευτές Ακτίνων X

3.3.1. Βασικές Αρχές των Ανιχνευτών Ακτίνων X

Ο ανιχνευτής μετατρέπει την ενέργεια των ακτίνων X, που προσπίπτουν στην επιφάνειά του, σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο στη συνέχεια ενισχύεται, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό και καταγράφεται. Από την ενέργεια των ακτίνων μπορεί να προσδιοριστεί το είδος των στοιχείων του δείγματος, ενώ από την έντασή τους μπορεί να προσδιοριστεί η ποσοτική τους σύσταση στο δείγμα.



Σχήμα 4: Πορεία φωτονίων που προσπίπτουν σε υλικό πάχους x.

Όταν οι ακτίνες X που παράγονται από το δείγμα, προσπίπτουν στο υλικό του ανιχνευτή, ένα μέρος τους αλληλοεπιδρά με τα άτομα του υλικού, ενώ το υπόλοιπο διέρχεται χωρίς να αλληλοεπιδράσει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.

Αν N_0 είναι ο αρχικός αριθμός φωτονίων ακτίνων X που παράγονται από το δείγμα και προσπίπτουν στο υλικό του ανιχνευτή, ο αριθμός των φωτονίων των ακτίνων (N), που δεν αλληλοεπιδρά αλλά διέρχονται μέσα από το υλικό του ανιχνευτή, δίνεται από τη σχέση:

$$N_{\text{διερχ. ακτ.}} = N_0 e^{-\mu \rho x}, \text{ όπου}$$

μ : ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης,

ρ : η πυκνότητα του υλικού του ανιχνευτή και

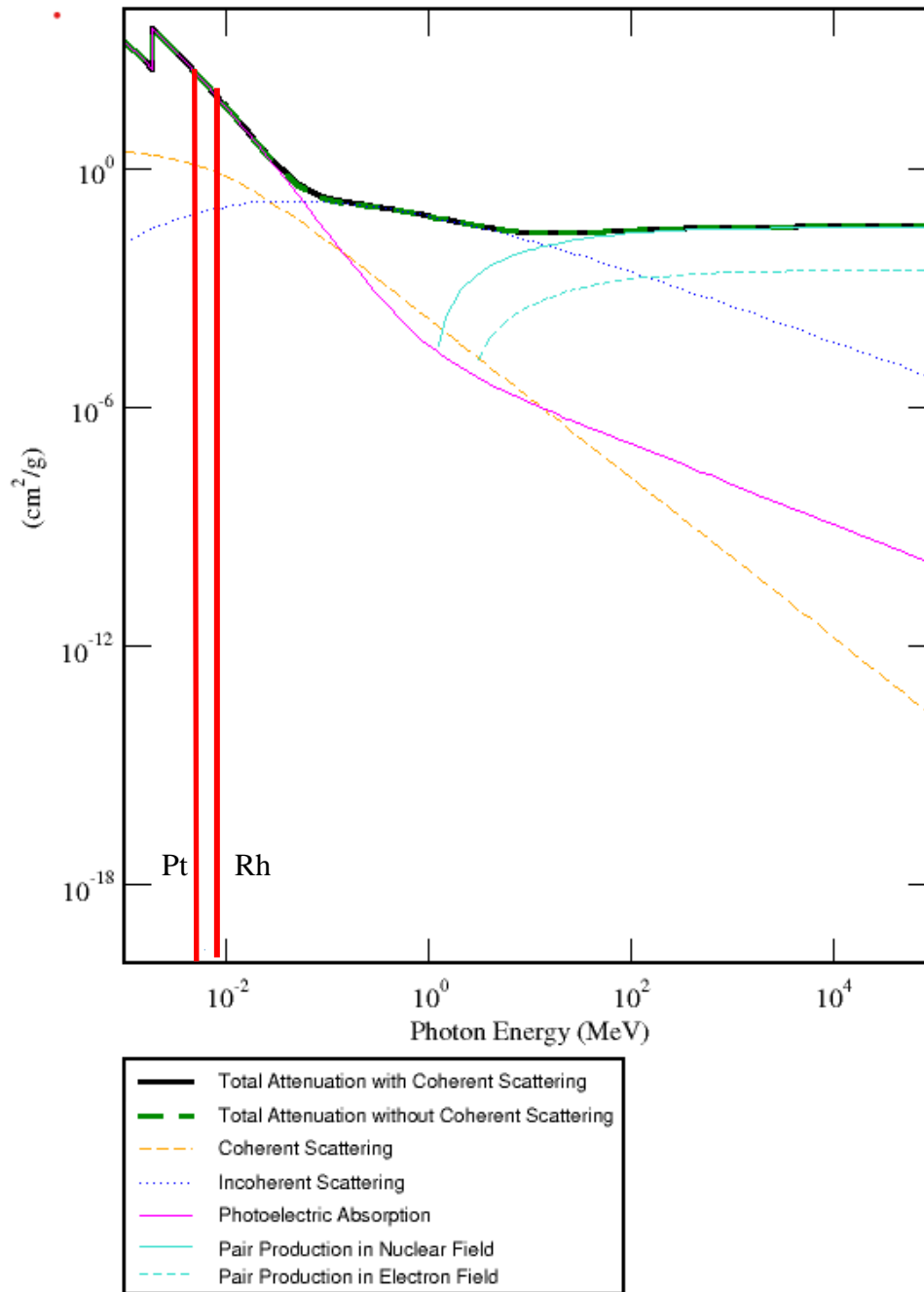
μ : το πάχος του υλικού.

Ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης μ , αποτελεί γενικά μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να απορροφά ακτινοβολία, ενώ το γινόμενο $\rho \cdot \mu$ καθορίζει την επιφανειακή του πυκνότητα.

Το αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης φωτονίων ακτίνων Χ με τα άτομα του υλικού του ανιχνευτή είναι, είτε η απορρόφησή τους είτε η σκέδασή τους, μέσω των επόμενων μηχανισμών:

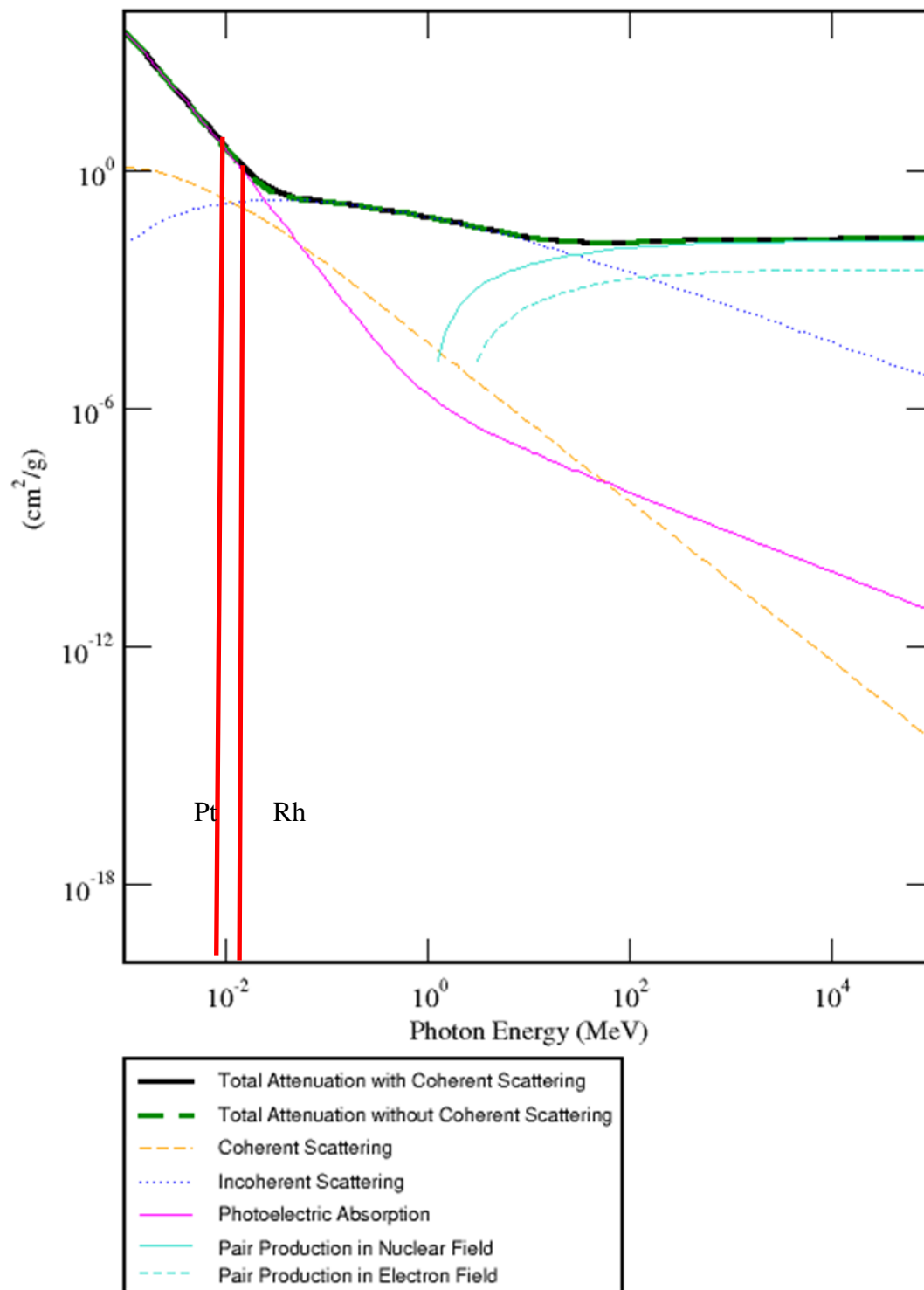
- Φωτοηλεκτρική απορρόφηση: είναι ο κυριότερος μηχανισμός, για τα περισσότερα υλικά ανιχνευτή και για ενέργεια φωτονίων έως 100 keV. Ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού απορροφούν φωτόνια, με αποτέλεσμα τον ιοντισμό τους.
- Ελαστική σκέδαση (Rayleigh scattering), που είναι μεγαλύτερη από την ανελαστική σκέδαση σε χαμηλές ενέργειες (< 10 keV). Τα φωτόνια σκεδάζονται χωρίς μεταβολή της ενέργειάς τους. Σε αυτό το φαινόμενο στηρίζεται η περίθλαση ακτίνων Χ.
- Ανελαστική σκέδαση (Compton scattering), η οποία γίνεται πιο σημαντική για ενέργεια μεγαλύτερη από 100 keV. Τα φωτόνια χάνουν ένα μέρος της ενέργειάς τους, και τη μεταφέρουν σε ηλεκτρόνια που εκπέμπονται. Οι κορυφές που οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση είναι συνήθως πιο πλατιές (μεγαλύτερη τιμή FWHM), ως αποτέλεσμα της κίνησης των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων [93, 97-99].

Η σχετική συνεισφορά των παραπάνω μηχανισμών φαίνεται στο Σχήμα 5 για το στοιχείο πυρίτιο, που είναι το υλικό του ανιχνευτή, και στο Σχήμα 6 για το υλικό της μεμβράνης, όπως προσδιορίστηκαν από την εφαρμογή που διατίθεται στην ιστοσελίδα του Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων και Τεχνολογίας (NIST) των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής [100]. Στα σχήματα αυτά απεικονίζονται δύο από τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου.



Σχήμα 5: Διάγραμμα συντελεστή μαζικής απορρόφησης (μ) σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων για το πυρίτιο (Si), που είναι το πιο συχνό υλικό ανιχνευτή στην EDXRF.

(NIST, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>, Xcom, Element/Compound/ Mixture Selection).



Σχήμα 6: Διάγραμμα συντελεστή μαζικής απορρόφησης (μ) σε συνάρτηση με την ενέργεια των φωτονίων για το υλικό της μεμβράνης Ethylene-vinyl acetate (EVA).

(NIST, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>, Xcom, Element/Compound/Mixture Selection).

Τα στοιχεία Rh, Ru και Pd ανιχνεύονται από τις K ακτίνες X, που βρίσκονται στην ενεργειακή περιοχή 19-22 keV. Αντίστοιχα τα στοιχεία Os, Ir και Pt ανιχνεύονται από τις L ακτίνες X, που βρίσκονται στην ενεργειακή περιοχή 9-10 keV.

Στην υψηλότερη ενεργειακή περιοχή 19-22 keV η απόδοση της XRF σε ακτίνες X είναι αισθητά μειωμένη, επειδή, μεγάλο μέρος από τις ακτίνες X, διαπερνούν τον κρύσταλλο Si, χωρίς να απορροφηθούν από αυτόν, άρα και χωρίς να δώσουν φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, που αποτελεί τη βάση της δημιουργίας ελεύθερων ηλεκτρονίων, που ανιχνεύονται από το σύστημα. Ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης για τα στοιχεία Ru, Rh και Pd είναι αρκετά μικρός, οπότε η διαπερατότητα των ακτίνων X αυτών των μετάλλων από το πυρίτιο, που είναι το υλικό του ανιχνευτή, είναι σημαντική.

Αντίθετα στην χαμηλότερη ενεργειακή περιοχή 9-10 keV η απόδοση του ανιχνευτή στην ανίχνευση των ακτίνων X είναι σημαντικά υψηλότερη, επειδή, το μεγαλύτερο μέρος από τις ακτίνες X, δεν καταφέρνουν να διαπεράσουν τον κρύσταλλο Si, απορροφώνται στο εσωτερικό του ανιχνευτή, και καταγράφονται από το σύστημά του. Ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης για τις La ακτίνες X των στοιχείων Os, Ir και Pt είναι πολύ μεγαλύτερος.

Στον Πίνακα 2, έχουν υπολογιστεί οι διαπερατότητες (N/N_0) όλων των στοιχείων PGM. Φαίνεται, πιο συγκεκριμένα, ότι οι τιμές διαπερατότητας για τα στοιχεία Os, Ir και Pd είναι αμελητέες ($<0,01$), οπότε όλη η ποσότητα των ακτίνων των μετάλλων αυτών απορροφάται στη επιφάνεια και το εσωτερικό του ανιχνευτή. Αντίθετα τα στοιχεία Ru, Rh και Pd έχουν τιμές διαπερατότητας 56%-64%. Αυτό σημαίνει ότι το μεγαλύτερο μέρος των ακτίνων των στοιχείων αυτών διαπερνούν τον ανιχνευτή, ενώ ένα μικρό μέρος τους (36%-44%) απορροφάται και δίνει αντίστοιχο σήμα στον ανιχνευτή. Αυτή η θεωρητική διαπίστωση αποτυπώνεται και στα πειραματικά αποτελέσματα για τις αποδόσεις των στοιχείων Rh, Ru και Pd, όπως φαίνεται στο Κεφάλαιο 7.

Πίνακας 2: Υπολογισμός της διαπερατότητας (N/No) των χαρακτηριστικών ακτίνων X καθενός από τα στοιχεία PGM μέσα από το πυρίτιο. Η τιμή της επιφανειακής πυκνότητας του πυριτίου προσδιορίστηκε από το πάχος του ανιχνευτή Si-PIN που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής και την πυκνότητα του πυριτίου.

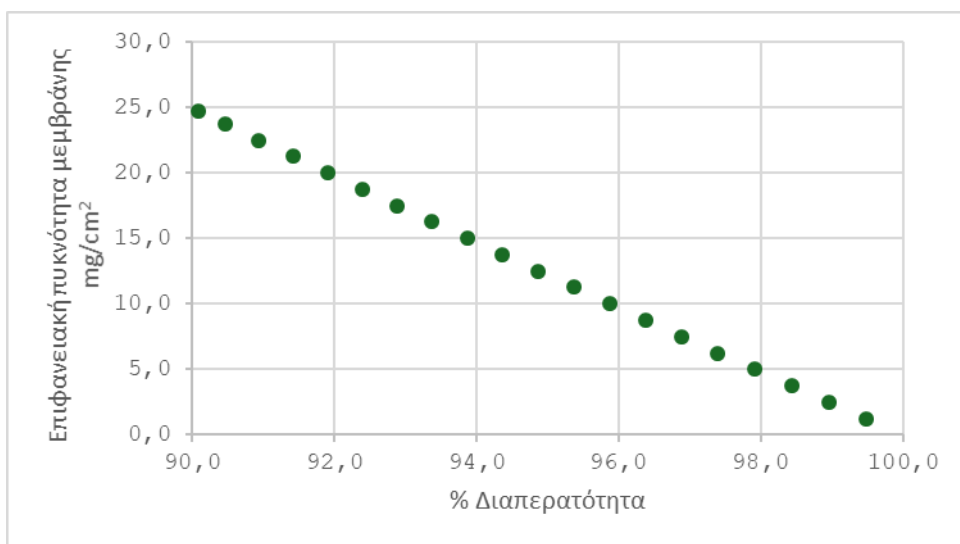
Αποροφητής	Εκπομπός	Συντελεστής μαζικής απορόφησης	Επιφανειακή πυκνότητα	N/No
		cm ² /g	g/cm ²	
Si	Os-La	47,38	0,1165	0,0040
Si	Ir-La	43,31	0,1165	0,0065
Si	Pt-La	40,07	0,1165	0,0094
Si	Ru-Kα	4,96	0,1165	0,5611
Si	Rh-Kα	4,33	0,1165	0,6039
Si	Pd-Kα	3,78	0,1165	0,6436

Αντίστοιχα υπολογίστηκε στον Πίνακα 3 η διαπερατότητα των στοιχείων PGM από το υλικό της μεμβράνης για συγκεκριμένη τιμή επιφανειακής πυκνότητας. Φαίνεται ότι όλα τα στοιχεία μπορούν να διαπερνούν σχεδόν εξολοκλήρου το υλικό της μεμβράνης, καθώς οι τιμές διαπερατότητά τους είναι 97-99%.

Πίνακας 3: Υπολογισμός της διαπερατότητας (N/No) των χαρακτηριστικών ακτίνων X καθενός από τα στοιχεία PGM μέσα από το υλικό της μεμβράνης. Ως τιμή επιφανειακής πυκνότητας της μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε αυτή που προσδιορίστηκε στην Ενότητα 6.1 με βάση τη μάζα της μεμβράνης και την επιφάνειά της.

Αποροφητής	Εκπομπός	Συντελεστής μαζικής απορόφησης	Επιφανειακή πυκνότητα	N/No
		cm ² /g	g/cm ²	
Μεμβράνη	Os-La	5,01	0,0053	0,9736
Μεμβράνη	Ir-La	4,57	0,0053	0,9759
Μεμβράνη	Pt-La	4,22	0,0053	0,9777
Μεμβράνη	Ru-Kα	0,64	0,0053	0,9966
Μεμβράνη	Rh-Kα	0,58	0,0053	0,9969
Μεμβράνη	Pd-Kα	0,53	0,0053	0,9972

Τέλος μελετήθηκε η επίδραση που θα έχει η πιθανή αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας της μεμβράνης στην απορρόφηση των ακτίνων του λευκόχρυσου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7. Βλέπουμε ότι ακόμα και αν αυξηθεί το πάχος της μεμβράνης κατά ένα πολύ μεγάλο παράγοντα (ακόμα και 5 φορές μεγαλύτερο) η διαπερατότητα των ακτίνων Χ του λευκόχρυσου παραμένει μεγαλύτερη από 90%.



Σχήμα 7: Μείωση της διαπερατότητας, με αντίστοιχη αύξηση της απορρόφησης του λευκόχρυσου με την αύξηση του πάχους, δηλαδή της επιφανειακής πυκνότητας της μεμβράνης.

Η διαφορά της απόδοσης του ανιχνευτή στις δύο περιοχές ακτίνων Χ (περιοχή Pt και περιοχή Rh) μπορεί να προσεγγιστεί με δύο τρόπους:

A. Θεωρητικά: Εφόσον γνωρίζουμε τα γεωμετρικά στοιχεία του κρυστάλλου Si, μπορούμε να υπολογίσουμε τις απορροφήσεις στις δύο περιπτώσεις, από το νόμο της απορρόφησης των ακτίνων Χ ($N = N_0 \cdot e^{-\mu x}$).

B. Πειραματικά: Ακτινοβολώντας λεπτούς στόχους γνωστής επιφανειακής πυκνότητας και βλέποντας τη διαφορά απόδοσης που προκύπτει σε κάθε ενεργειακή περιοχή.

Η μέθοδος B είναι πιο πλήρης γιατί λαμβάνει υπόψη, εκτός από τις απορροφήσεις στις δύο ενεργειακές περιοχές, το γεγονός ότι σε χαμηλότερες ενέργειες είμαστε πιο μακριά από την πηγή ιοντισμού (λυχνία), οπότε ένα πολύ μεγαλύτερο «πλήθος» ακτίνων Χ (που εκπέμπονται από τη λυχνία) έχει ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια ιοντισμού των αναλυόμενων στοιχείων, άρα μπορεί και να τα ιοντίσει.

3.3.2. Απόδοση του ανιχνευτή (efficiency)

Ως απόδοση του ανιχνευτή ορίζεται το ποσοστό του συνολικού αριθμού φωτονίων που εκπέμπονται από τα στοιχεία του δείγματος και καταφέρνουν να απορροφηθούν (άρα και να «καταγραφούν») από αυτόν. Καθορίζεται από την ενδογενή απόδοση (intrinsic efficiency), την απόδοση της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης (photopeak efficiency) και τη γεωμετρική απόδοση (geometrical efficiency).

Η ενδογενής απόδοση του ανιχνευτή είναι το ποσοστό των φωτονίων που εισάγεται στον ανιχνευτή και καταφέρνει να αλληλοεπιδράσει με το υλικό του. Εξαρτάται από την ικανότητα του υλικού να απορροφά φωτόνια και από το πάχος του σύμφωνα με την εξίσωση:

$$P_a(x) = 1 - e^{-\mu_R x}.$$

Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης μ , δίνει την πιθανότητα το υλικό του ανιχνευτή να απορροφήσει φωτοηλεκτρόνια.

Παρατηρούμε στο Σχήμα 5 ότι, σε ορισμένες ενέργειες, ο συντελεστής μ αυξάνεται απότομα, σχηματίζοντας τις λεγόμενες αιχμές απορρόφησης (absorption edges). Αυτό γίνεται όταν η ενέργεια των ακτίνων Χ αυξηθεί τόσο ώστε να είναι ικανή να ιοντίσει μια ακόμα πιο εσωτερική στοιβάδα του ατόμου [93-96].

Η απόδοση της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης είναι το ποσοστό των φωτονίων που αλληλεπιδρούν με τον ανιχνευτή και μεταφέρουν την συνολική τους ενέργεια στη μάζα του υλικού του ανιχνευτή. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, για ενέργεια ακτίνων Χ έως 100 KeV το φαινόμενο αυτό είναι κυρίαρχο σε σχέση με την ανελαστική σκέδαση Compton, ενώ είναι πολύ πιθανή η επαναπορρόφηση των φωτονίων που σκεδάστηκαν ανελαστικά [93].

Ειδικότερα, η φωτοηλεκτρική απορρόφηση ακτίνων Χ μικρής ενέργειας, μπορεί να μειωθεί από φαινόμενα διαφυγής. Όταν σε ένα άτομο, ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας καλύπτει το κενό που δημιουργείται σε εσωτερική στοιβάδα, σαν αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός φωτονίου ακτίνας Χ από την πηγή, ένα άλλο φωτόνιο με ενέργεια όση η ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων μπορεί να εκπέμφθει. Το πιθανότερο είναι ότι αυτό θα επαναπορροφηθεί από το υλικό, όμως κάποιες φορές μπορεί απλά να διαφύγει από τον ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές διαφυγής (escape peaks) με ενέργεια την ενεργειακή διαφορά του αρχικού φωτονίου και του φωτονίου που διαφεύγει [93]. Άλλος παράγοντας που μπορεί να μειώσει την φωτοηλεκτρική απορρόφηση ακτίνων Χ χαμηλής ενέργειας είναι η πιθανή απορρόφησή τους από το υλικό του παραθύρου της λυχνίας. Προτιμάται κάποιο πολύ

ελαφρύ στοιχείο, όπως το βηρύλλιο, σε πολύ μικρό πάχος, ή κάποιο ειδικό εξαιρετικά λεπτό (και ανθεκτικό) πολυμερές.

Ένας τελευταίος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του ανιχνευτή είναι η γεωμετρική απόδοση, που σχετίζεται με την πεπερασμένη ενεργή επιφάνεια του ανιχνευτή και την απόσταση του από την πηγή. Η γεωμετρική απόδοση είναι το ποσοστό των φωτονίων που εκπέμπονται από την πηγή και καταφέρνουν να εισέλθουν στη μάζα του ανιχνευτή.

Προσδιορίζεται από τη σχέση: $\eta_G = \Omega/4\pi$,

όπου Ω είναι η στερεή γωνία από την οποία ο ανιχνευτής 'βλέπει' την πηγή.

Στην περίπτωση που έχουμε λεπτό κυλινδρικό ανιχνευτή ισχύει ότι:

$$\Omega \approx S/h^2,$$

όπου S το εμβαδόν της εγκάρσιας διατομής και h η απόσταση πηγής- ανιχνευτή.

Στην φθορισμομετρία EDXRF ο ανιχνευτής μπορεί να τοποθετηθεί πολύ κοντά στο δείγμα, οπότε η τιμή Ω να είναι μεγάλη και να υπάρχει υψηλή γεωμετρική απόδοση [93].

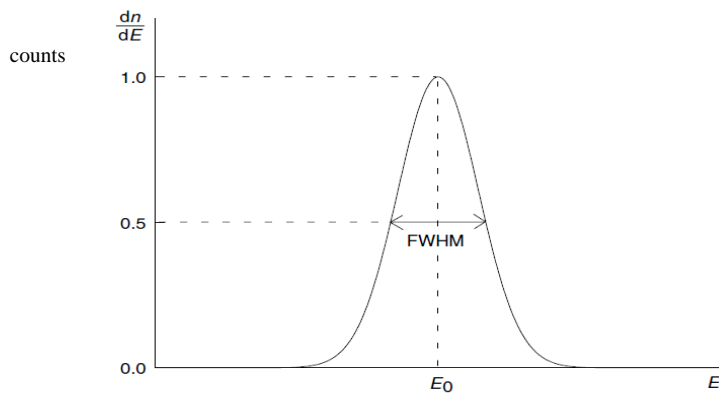
3.3.3. Διακριτική ικανότητα (energy resolution)

Η διακριτική ικανότητα ενός ανιχνευτή δείχνει την ικανότητά του να διακρίνει φωτόνια που έχουν μικρή διαφορά στην ενέργειά τους. Εκφράζεται σαν το πλάτος μιας κατανομής στο μισό της ύψος (FWHM) (Σχήμα 8). Όσο μικρότερη η τιμή FWHM μιας κορυφής τόσο καλύτερη η διάκρισή της από κορυφές παραπλήσιας ενέργειας. Συχνά χρησιμοποιείται μια χαρακτηριστική γραμμή εκπομπής γνωστής ενέργειας, όπως η γραμμή Mn-Kα που βρίσκεται περίπου στα 5,90 keV.

Εναλλακτικά, μπορεί να εκφραστεί σαν το πηλίκο R ,

$$R = \Delta E_{FWHM}/E_0 \text{ [93].}$$

Η διακριτική ικανότητα ενός ανιχνευτή επηρεάζεται και καθορίζεται από παράγοντες, όπως η ποιότητα του κρυστάλλου του ανιχνευτή, ο ηλεκτρονικός θόρυβος από τα ηλεκτρονικά μέρη του ανιχνευτή και η θερμοκρασία.



Σχήμα 8: Στατιστική κατανομή κορυφής που έχει κέντρο στο E_0 , όπως καταγράφεται από ένα ανιχνευτή. Το FWHM της κορυφής χρησιμοποιείται συνήθως ως ένδειξη της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή.

3.3.4. Πηγές θορύβου

Η διαχωριστική ικανότητα που επιτυγχάνεται από ένα σύστημα φθορισμομετρίας ακτίνων Χ επηρεάζεται άμεσα από το θόρυβο τόσο του ανιχνευτή, όσο και του προενισχυτή (FET) που είναι ενσωματωμένος στον ανιχνευτή.

Ο θόρυβος καθορίζεται κυρίως από τους παρακάτω παράγοντες:

Ηλεκτρονικός θόρυβος \propto θόρυβος βολής + $1/f$ θόρυβος + θερμικός θόρυβος

Ο θόρυβος βολής (shot noise) δημιουργείται από διαρροή ρεύματος στον ανιχνευτή και τον προενισχυτή, και είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία.

Ο $1/f$ θόρυβος, συνδέεται με τις ολισθήσεις των σημάτων και είναι ανάλογος με το τετράγωνο της χωρητικότητας του ανιχνευτή.

Ο θερμικός θόρυβος είναι ανάλογος με τη θερμοκρασία και το τετράγωνο της χωρητικότητας του ανιχνευτή και αντιστρόφως ανάλογος με το χρόνο συλλογής.

Όταν η χωρητικότητα ενός ανιχνευτή μειώνεται, όταν π.χ. ελαττώνεται, το μέγεθος της ανόδου ο ηλεκτρονικός θόρυβος καθορίζεται κυρίως από το θόρυβο βολής, που είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία. Σε αυτές τις περιπτώσεις μειώνεται η ανάγκη ψύξης του ανιχνευτή σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, καθώς και η ανάγκη πολύ μεγάλου χρόνου ακτινοβολήσης [93, 101].

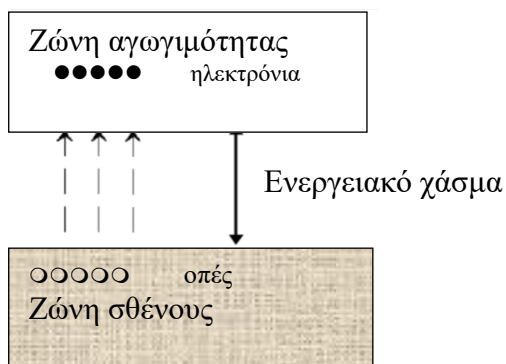
3.3.5. Νεκρός χρόνος

Ο νεκρός χρόνος (dead time) του ανιχνευτή είναι το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την καταγραφή ενός φωτονίου μέχρι να μπορεί ο ανιχνευτής να καταγράψει ένα επόμενο. Όταν ο αριθμός των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή αυξάνεται σημαντικά, υπάρχει ένας κορεσμός της δυνατότητας καταμέτρησης τους, με αποτέλεσμα η ένταση που καταγράφεται να είναι μικρότερη από την πραγματική. Ο ανιχνευτής αγνοεί την άφιξη φωτονίων για αυτό το διάστημα και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη, για να προσδιορίζουμε τον πραγματικό χρόνο καταγραφής.

3.4. Ημιαγωγοί Ανιχνευτές

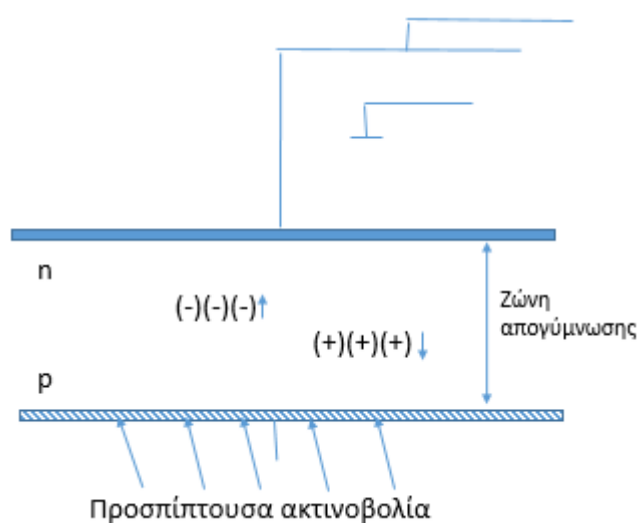
3.4.1. Ημιαγωγός Si

Στον κρύσταλλο ενός ημιαγωγίου υλικού, όπως το Si, διακρίνουμε τη ζώνη σθένους (valence band), όπου βρίσκονται τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, και την υψηλότερη ενεργειακά ζώνη αγωγιμότητας (conduction band), ενώ οι δύο ζώνες έχουν συγκεκριμένη ενεργειακή απόσταση-χάσμα (energy gap), ούτε πολύ μεγάλη, όπως συμβαίνει στους μονωτές, αλλά ούτε πολύ μικρή, όπως συμβαίνει στους αγωγούς. Για το πυρίτιο (Si) το ενεργειακό χάσμα είναι 1,12 eV. Για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, πρέπει να λάβει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή την ενεργειακή απόσταση, αφήνοντας πίσω στη ζώνη σθένους ένα κενό-οπή. Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τόσο το ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας, όσο και η οπή στη ζώνη σθένους μπορούν να μετακινηθούν σε αντίθετες κατευθύνσεις, με διαφορετικές βέβαια ταχύτητες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9 [93].



Σχήμα 9: Ζώνη σθένους και αγωγιμότητας σε ένα ημιαγωγό.

Με κατάλληλο εμπλουτισμό του υλικού, δημιουργούνται ημιαγωγοί τύπου p (φορείς πλειονότητας είναι οι οπές) και ημιαγωγοί τύπου n (φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια). Κατά την επαφή ημιαγωγού τύπου p με ημιαγωγό τύπου n δημιουργείται μια επαφή pn, που άγει το ηλεκτρικό ρεύμα προς μια μόνο κατεύθυνση (ορθή πόλωση) και επομένως δρα σαν ηλεκτρική δίοδος. Υπό την εφαρμογή κατάλληλης τάσης η δίοδος πολώνεται ανάστροφα και το μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου απεμπλουτίζεται από ελεύθερα ηλεκτρικά φορτία, δημιουργώντας την ζώνη απογύμνωσης. Το πλάτος της ζώνης απογύμνωσης κατά την ανάστροφη πόλωση σε ένα ανιχνευτή ενδογενούς διόδου πυριτίου είναι αρκετά μικρό, περίπου 0,3-1 mm.



Σχήμα 10: Ανιχνευτής ημιαγωγού Si.

Ένας ανιχνευτής φθορισμομετρίας ακτίνων X είναι μια επαφή pn υπό ανάστροφη τάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10. Αποτελείται από μια επιφάνεια επαφής (ενεργός περιοχή) που δέχεται τις ακτίνες X (ημιαγωγός τύπου p), μια περιοχή πλήρους απογύμνωσης με μεγάλη ειδική αγωγιμότητα (intrinsic zone) και μια άνοδο που είναι έναν ημιαγωγός τύπου n. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό σε ένα EDXRF ημιαγωγό ανιχνευτή είναι το πυρίτιο (Si), αν και έχουν χρησιμοποιηθεί και το γερμάνιο (Ge) ή ενώσεις ημιαγωγού, όπως HgI₂, CdTe, CdZnTe, GaAs. Σε συνθήκες ανάστροφης πόλωσης το μόνο ρεύμα που διαρρέει τον κρύσταλλο είναι μια συνεχής ροή φορτίων που παράγονται θερμικά. Για να περιοριστεί ο θερμικός θόρυβος που δημιουργείται είναι απαραίτητο ο κρύσταλλος του ανιχνευτή και ο προενισχυτής να διατηρούνται σε χαμηλή θερμοκρασία, όπως η θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) [93-94].

Όταν φωτόνια ακτίνων Χ -που εκπέμπονται από το δείγμα- προσπίπτουν στην επιφάνεια επαφής του ανιχνευτή (ενεργό περιοχή), απορροφώνται στην περιοχή απογύμνωσης και διεγείρουν ηλεκτρόνια από άτομα πυριτίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, μέσω διαδοχικών αλληπάλληλων διαδικασιών, χάνουν την κινητική τους ενέργεια και ανυψώνουν αρκετές χιλιάδες ηλεκτρόνια του Si από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ένα μεγάλο αριθμό ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. Ο αριθμός των ζευγών αυτών είναι ανάλογος με την ενέργεια των ακτίνων Χ που προσπίπτουν στον ανιχνευτή. Το συνολικό φορτίο που παράγεται, υπό την επίδραση κατάλληλου δυναμικού, οδηγείται στην άνοδο και καταγράφεται ως ηλεκτρικός παλμός. Το σήμα ενισχύεται από ένα FET προενισχυτή πριν αποθηκευτεί στα αντίστοιχα ενεργειακά κανάλια ενός πολυκάναλου αναλυτή (MCA) [93, 95, 96, 101].

3.4.2. Ημιαγωγός Si(Li) - Ημιαγωγός πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου.

Το πλάτος της ζώνης απογύμνωσης κατά την ανάστροφη πόλωση σε ένα ανιχνευτή διόδου πυριτίου με ολίσθηση λιθίου Si(Li) είναι περίπου 3-10 mm. Τα ιόντα λιθίου αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση του κρυστάλλου πυριτίου γιατί δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων. Μέσα σε κρύσταλλο πυριτίου υψηλής καθαρότητας, που είναι ημιαγωγός τύπου p και σε υψηλές θερμοκρασίες, τα ιόντα λιθίου ολισθαίνουν στη μάζα του κρυστάλλου και τον μετατρέπουν σε ημιαγωγό τύπου n. Υπό την επίδραση συνεχούς τάσης αποσπώνται, τόσο ηλεκτρόνια από τα άτομα λιθίου, όσο και οπές από το στρώμα τύπου p του κρυστάλλου. Ο ανιχνευτής περιβάλλεται από πολύ λεπτό στρώμα χρυσού που χρησιμεύει σαν p ηλεκτρόδιο για την εφαρμογή της ανάστροφης τάσης [93, 96, 102].

Το εμβαδόν της ανόδου είναι περίπου 10-80 mm², και γι' αυτό έχει αρκετά μεγάλη χωρητικότητα. Λόγω του μεγάλου όγκου του ανιχνευτή, η ενεργειακή ανάλυση επηρεάζεται από τον θόρυβο που παράγεται. Γι' αυτό ο κρύσταλλος και ο προενισχυτής πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K). Έτσι, ελαττώνεται ο ηλεκτρονικός θόρυβος, και μπορεί να περιοριστεί η διάχυση του λιθίου από τη ζώνη απογύμνωσης στις περιοχές που δεν περιέχουν λίθιο. Όταν ο κρύσταλλος ψύχεται, η ζώνη απογύμνωσης αποκτά ακόμα μεγαλύτερη ειδική αντίσταση επειδή τα ιόντα λιθίου είναι πιο δυσκίνητα από τις οπές που αντικαθιστούν. Παρά το σχετικά μικρό κόστος αυτών των ανιχνευτών, είναι πιο ευάλωτοι σε φθορές λόγω της ανάγκης για συνεχή ψύξη και η χρήση τους είναι περίπλοκη και απαιτητική.

Η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή μπορεί να είναι 150-170 eV για την ενεργειακή γραμμή Mn K α (5,90 keV).

3.4.3. Ημιαγωγός Si -PIN

Ειδική κατηγορία ημιαγωγού πυριτίου είναι ο ημιαγωγός Si-PIN. Πρόκειται για μια p-i-n δίοδο, που βασίζεται στην ίδια αρχή με τον ανιχνευτή Si(Li), αλλά έχει σαφώς μικρότερο μέγεθος από αυτόν. Η ενεργή περιοχή του ημιαγωγίμου υλικού είναι περίπου 3-10 mm², ενώ το πάχος της ζώνης απογύμνωσης είναι περίπου 0,3 mm. Αυτό έχει σαν συνέπεια να έχει μειωμένη διακριτική ικανότητα και μειωμένη ενδογενή απόδοση σε σχέση με ένα Si(Li) ανιχνευτή. Επιπλέον, ενώ για στοιχεία μικρού ατομικού αριθμού έχει παραπλήσια όρια ανίχνευσης με ένα ανιχνευτή Si(Li), για στοιχεία μεγαλύτερου ατομικού αριθμού, τα όρια ανίχνευσης γίνονται εμφανώς υποδεέστερα [93, 103].

Εξαιτίας του μικρού μεγέθους, ο ημιαγωγός Si -PIN έχει μικρή χωρητικότητα ανόδου και άρα μειωμένο θόρυβο. Πρόκειται για μια οικονομική, απλή διάταξη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φορητές συσκευές XRF και δίνει, στις περισσότερες περιπτώσεις, αξιόλογα επίπεδα ευαισθησίας και διακριτικής ικανότητας, χωρίς την ανάγκη ψύξης σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, αλλά σε θερμοκρασία που επιτυγχάνεται θερμοηλεκτρικά με το φαινόμενο Peltier (-20° C).

Η διακριτική ικανότητα ενός Si-PIN ανιχνευτή είναι 170-220 eV για την ενεργειακή γραμμή Mn K α (5,9 keV).

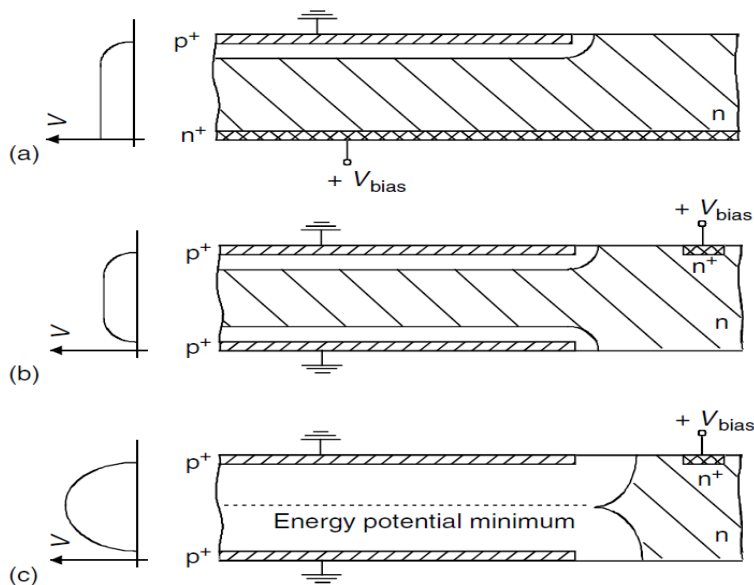
3.4.4. Ανιχνευτής ολίσθησης (εντός) πυριτίου- SDD (Silicon drift detector)

Τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει η χρήση των ανιχνευτών –ημιαγωγών με ολίσθηση πυριτίου (SDD), γιατί έχουν πολύ μικρή χωρητικότητα, χωρίς να έχουν μικρή ενεργό περιοχή επαφής [93, 101].

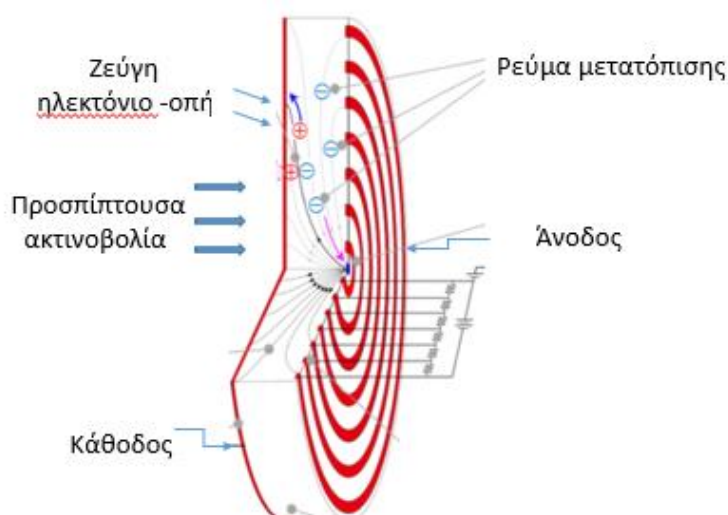
Η αρχή λειτουργίας ενός SDD ανιχνευτή μπορεί να γίνει κατανοητή με την αρχή της πλευρικής απογύμνωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Στο Σχήμα 11(a) απεικονίζεται ένας συνήθης ανιχνευτής διόδου pn, όπου η άνοδος (n) εκτείνεται σε ολόκληρη τη μια πλευρά του κυκλικού δίσκου του κρυστάλλου πυριτίου. Στο Σχήμα 11(b) φαίνεται ότι περιοχή τύπου p καλύπτει και τις 2 πλευρές του κυκλικού δίσκου και η περιοχή απογύμνωσης δημιουργείται με την εφαρμογή τάσης με μια μικρή άνοδο (τύπου n) που βρίσκεται μόνο στη μια πλευρά και στο κέντρο του δίσκου. Όταν αυτή η τάση αυξηθεί, τότε τα φορτισμένα τμήματα, γύρω από τις 2 p

πλευρές του κυκλικού δίσκου, που χωρίζονταν από την περιοχή μη-απογύμνωσης, ακουμπούν το ένα το άλλο, όπως στο Σχήμα 11(c). Έτσι δημιουργείται μια μικρή περιοχή μη-απογύμνωσης μόνο κοντά στην άνοδο. Με τη διάταξη αυτή το δυναμικό που εφαρμόζεται για την απογύμνωση είναι 4 φορές μικρότερο από το δυναμικό που θα χρειαζόταν σε μια συμβατική δίοδο του ίδιου πάχους.

Σε έναν ανιχνευτή που στηρίζεται στην αρχή της πλευρικής απογύμνωσης, χρειάζεται ένα επιπλέον ηλεκτρικό πεδίο παράλληλο με την επιφάνεια του κυκλικού δίσκου, ώστε να οδηγεί τους φορείς που παράγονται (ηλεκτρόνια και οπές) προς την άνοδο, που είναι ένας μικρός κυκλικός τομέας στο κέντρο του δίσκου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 [<https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.042859.php#gsc.tab=0>]. Στο κέντρο επίσης βρίσκεται ο προενισχυτής, που είναι ενσωματωμένος στον ανιχνευτή και είναι τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET).



Σχήμα 11: Αρχή της πλευρικής απογύμνωσης [93].



Σχήμα 12: Ανιχνευτής ολίσθησης πυριτίου-SDD (Silicon drift detector)
[<https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.042859.php#gsc.tab=0>].

Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του σχεδιασμού είναι ότι οι φορείς οδηγούνται, μέσω αλληπάλληλων ηλεκτρικών πεδίων, σε μια άνοδο, που έχει πολύ μικρό μέγεθος σε σχέση με την ενεργό περιοχή του ανιχνευτή. Το μικρό μέγεθος της ανόδου σημαίνει μικρή χωρητικότητα, άρα και μικρό θόρυβο. Αντίθετα, το μεγάλο μέγεθος της ενεργής περιοχής συνεπάγεται ικανοποιητική απόδοση του ανιχνευτή. Καθώς ο θόρυβος περιορίζεται σημαντικά, ο ανιχνευτής μπορεί να βρίσκεται σε θερμοκρασία που επιτυγχάνεται με συσκευή ψύξης Peltier (-20°C).

Η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή είναι 120-140 eV για τη γραμμή Mn Kα, ενώ η ευαισθησία του είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τον ανιχνευτή Si-PIN. Λόγω της μικρής χωρητικότητας του ανιχνευτή, τα σήματα μπορούν να ανιχνευτούν με χαμηλότερο ηλεκτρονικό θόρυβο.

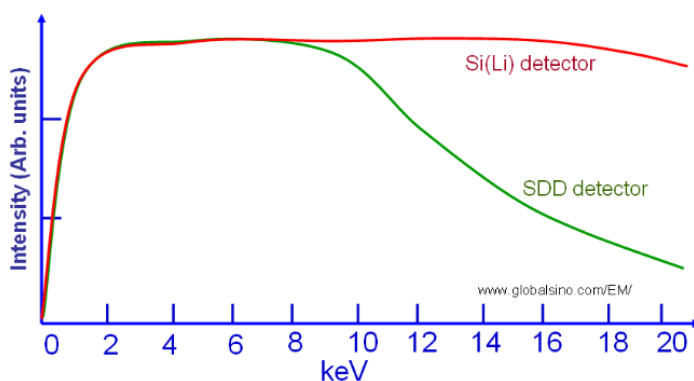
Ειδικός σχεδιασμός SDD ανιχνευτή των τελευταίων χρόνων είναι ένας ανιχνευτής σε σχήμα σταγόνας (droplet SDD) (Σχήμα 13). Ο σχεδιασμός του είναι τέτοιος που ο προενισχυτής FET δεν βρίσκεται στο κέντρο του. Όταν ο προενισχυτής βρίσκεται στο κέντρο, όπως συμβαίνει στον SDD ανιχνευτή, που φαίνεται στο Σχήμα 12 είναι εκτεθειμένος σε τυχαίες ακτίνες X, ενώ το ηλεκτροστατικό πεδίο που τον περιβάλλει επιφέρει απώλειες στις χαμηλής ενέργειας ακτίνες X. Αντίθετα, όταν ο προενισχυτής είναι αποκεντρωμένος, όπως συμβαίνει στον SDD ανιχνευτή σε σχήμα σταγόνας, δεν επηρεάζεται από εισερχόμενη ακτινοβολία.



Σχήμα 13: Ανιχνευτής ολίσθησης πυριτίου-σταγόνα (droplet SDD) [104].

Οι ανιχνευτές SDD έχουν καλύτερη διακριτική ικανότητα από τους ανιχνευτές Si-PIN και μικρότερο χρόνο συλλογής. Όμως, τόσο οι SDD όσο και οι ανιχνευτές Si-PIN έχουν μικρή χωρητικότητα, οπότε ο ηλεκτρονικός θόρυβος καθορίζεται κυρίως από το θόρυβο βολής, που είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία. Έτσι δεν είναι κρίσιμο να ψυχθεί ο ανιχνευτής σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Είναι εφικτό να έχουμε σχετικά μικρό θόρυβο και καλή διακριτική ικανότητα χωρίς να απαιτείται υγρό άζωτο για ψύξη, αλλά μόνο το σύστημα ψύξης Peltier.

Αντίθετα οι Si(Li) ανιχνευτές έχουν μεγαλύτερη ενεργό περιοχή και μεγαλύτερο πάχος στη ζώνη απογύμνωσης, με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη απόδοση από τους SDD και τους Si-PIN. Στο Σχήμα 14 φαίνεται ότι ο ανιχνευτής Si(Li) είναι πιο ευαίσθητος από τον SDD στις ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Αυτές οι ακτίνες μπορούν πιο εύκολα να διαπεράσουν τον ανιχνευτή SDD που είναι πιο λεπτός από αυτόν του Si(Li). Έτσι, οι ημιαγωγοί ανιχνευτές Si(Li) έχουν σταθερά υψηλή απόδοση στην ανίχνευση των ακτίνων X, ακόμα και σε ενέργειες μεγαλύτερες από 8 KeV, σε αντίθεση με τους ανιχνευτές SDD [104].



Σχήμα 14: Σύγκριση των ανιχνευτών Si (Li) και SDD ως προς την απόδοσή τους [104].

ΔΕΥΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το δεύτερο μέρος της παρούσας διατριβής χωρίστηκε σε τέσσερα ΚΕΦΑΛΑΙΑ.

Στο **4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** αναπτύχθηκαν οι βασικές πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν καθώς και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε.

Στο **5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** έγιναν πειραματικές δοκιμές για να προσδιοριστούν οι συνθήκες και ο τύπος των μεμβρανών που μπορούσαν να συμπλέξουν τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM). Έγινε επίσης ο προσδιορισμός λευκόχρυσου με συμπλοκοποιητική μεμβράνη και ανάλυση με φθορισμομετρία ακτίνων Χ (EDXRF Si-PIN) σε υδατικά δείγματα με ελάχιστο όριο ανίχνευσης 4 µg/L (ppb).

Μέρος αυτών των αποτελεσμάτων δημοσιεύθηκαν στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό με κριτές X-Ray Spectrometry (Wiley).

Platinum determination by membrane complexation and energy dispersive x-ray fluorescence analysis—A preliminary study, G. P. Vlamaki, N. G. Kallithrakas-Kontos, I. Queralt, M. Hidalgo, X-Ray Spectrometry 2023, 1. <https://doi.org/10.1002/xrs.3368>.

Στο **6^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** εξετάστηκαν βελτιώσεις που έγιναν με συμπλοκοποιητικές μεμβράνες για ανάλυση λευκόχρυσου με ελεύθερες μεμβράνες, χρήση εσωτερικού προτύπου (internal standard) και φθορισμομετρία ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς, πολωμένη δέσμη και Silicon Drift Detector (EDXRF-SDD) σε επίπεδα μικρότερα από 100 ng/L (ppt).

Αυτά τα αποτελέσματα δημοσιεύθηκαν στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό με κριτές Analytica Chimica Acta.

Optimization of complexing membranes for platinum analysis in water at part per trillion levels by X-ray fluorescence, Vlamaki, G. P., & Kallithrakas-Kontos, N. G., Analytica Chimica Acta, 2024, 1331, 343306. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343306>.

Στο **7^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** εξετάστηκαν τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM), τα ιρίδιο (Ir), όσμιο (Os), παλλάδιο (Pd), ρόδιο (Rh) και ρουθίνιο (Ru), σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των προηγούμενων κεφαλαίων για το λευκόχρυσο.

Επιπλέον, μέρος των αποτελεσμάτων που αναπτύσσονται στα παραπάνω κεφάλαια αυτής της διδακτορικής διατριβής ανακοινώθηκε σε τρία διεθνή συνέδρια Αναλυτικής Χημείας και Φθορισμομετρίας ακτίνων Χ ως ακολούθως:

1. Analysis of Platinum Group Elements after Membrane Complexing and X-Ray Analysis, Georgia Vlamaki and Nikolaos Kallithrakas-Kontos, European Conference on X-ray Spectrometry 26th June - 01st July 2022, EXRS-2022, Bruges, Belgium.

2. Analysis of Platinum Group Elements in Water Samples by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, G. Vlamaki and N. Kallithrakas-Kontos- Instrumental methods of Analysis, IMA 17-20 September 2023 Chania, Greece.

Η παρουσίαση αυτή κέρδισε τη διάκριση “Best poster presentation” της EXSA –European X-ray Spectrometry Association.

3. “Platinum analysis in seawater at sub-ppb levels by X-Ray Fluorescence, after complexing membrane extraction”, Georgia Vlamaki and Nikolaos Kallithrakas-Kontos, - European Conference on X-ray Spectrometry 24-28 June 2024, EXRS-2024, Athens, Greece.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μεμβράνες διαφόρων ειδών έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχημένα από το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Χημείας Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη δέσμευση ιόντων από υδατικά διαλύματα, όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, τα υπερχλωρικά, τα βρωμικά κλπ. [85, 105-111].

Παρ' όλα αυτά, τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM), έγινε γρήγορα αντιληπτό μετά τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, ότι εμφάνιζαν αυξημένες δυσκολίες στη δέσμευσή τους από συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, πράγμα που έκανε επιτακτική την ανάγκη διερεύνησης ενός μεγάλου αριθμού παραμέτρων που θα μπορούσαν να αυξήσουν την απόδοση της διαδικασίας. Καθώς τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου έχουν σημαντικές ομοιότητες μεταξύ τους στη χημική συμπεριφορά τους, μεγάλο μέρος της διερεύνησης έγινε αναφορικά με την πρόσδεση λευκόχρυσου πάνω σε αυτές τις μεμβράνες, σαν πρότυπο-παράδειγμα και για τα υπόλοιπα στοιχεία, δεδομένης μάλιστα και της καταλληλότητας της ενεργειακής περιοχής όπου εκπέμπονται οι L ακτίνες X του λευκόχρυσου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν οδήγησαν στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας πρόσδεσής του πάνω σε συμπλοκοποιητικές μεμβράνες και εφαρμόστηκαν στη συνέχεια και για την πρόσδεση των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM) σε ανάλογες μεμβράνες, με όποιες τυχόν προσαρμογές κρίθηκαν απαραίτητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

4.1. Παρασκευή πρόδρομου διαλύματος μεμβράνης («υγρή μεμβράνη»).

Το διάλυμα του πρόδρομου διαλύματος μεμβράνης (precursor membrane solution), θα αναφέρεται για συντομία και ως «υγρή μεμβράνη», παρασκευάστηκε με διάλυση κάποιων από τα συστατικά που φαίνονται στον Πίνακα 1 σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF).

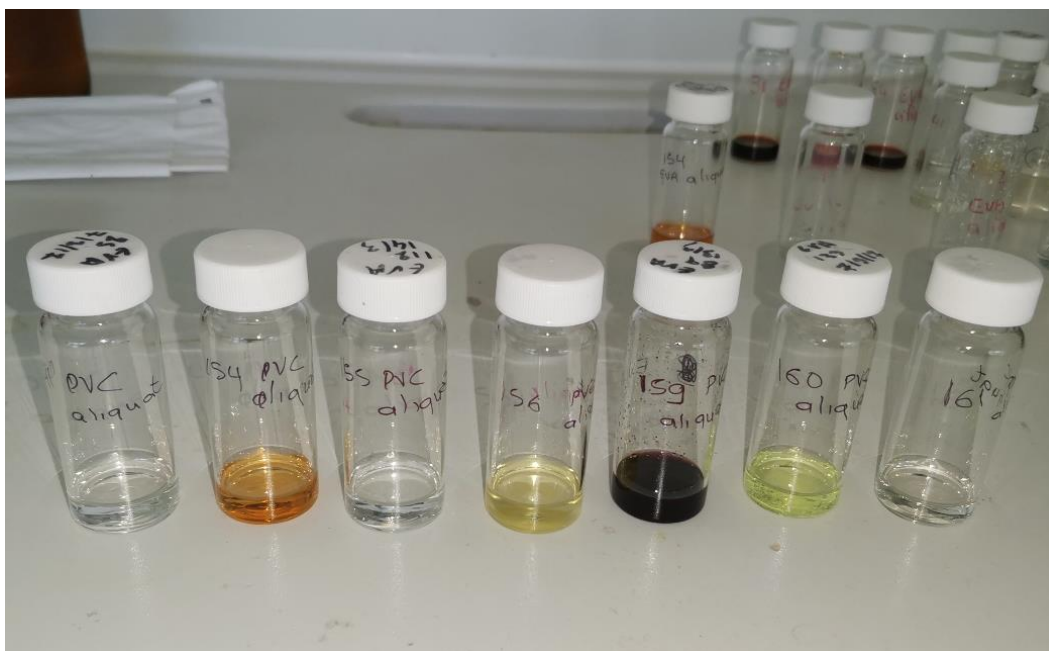
Πίνακας 1: Συστατικά υγρών μεμβρανών

Πολυβίνυλοχλωρίδιο (PVC)	Sigma-Aldrich No. 9002-86-2
Οξικός αιθύλενο-βινυλεστέρας (EVA)	Fluka Chemika No. 81387
Aliquat-336	205613 Sigma-Aldrich
5, 5-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) DTNB	Fluka No. 43760, Ellman's reagent
Τετραϋδροφουράνιο (THF)	Sigma-Aldrich No. 401757
Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP)	Riedel-de Haën, No 36736, Pestanal

Ο οξικός αιθύλενο-βινυλεστέρας (EVA) υψηλού μοριακού βάρους, ή το πολυβίνυλοχλωρίδιο (PVC) είχαν το ρόλο της βασικής πολυμερικής μήτρας (matrix) της μεμβράνης. Παρασκευάστηκαν διαφορετικές μεμβράνες που είχαν το ένα ή το άλλο πολυμερές. Ο πλαστικοποιητής ήταν ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) και το ιοντοφόρο ήταν το 5, 5-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB). Το Aliquat -336 είναι ένα ανιοντικό εκχυλιστικό αντιδραστήριο που προσδίδει στη μεμβράνη ισχυρό κατιοντικό χαρακτήρα, που σημαίνει ότι μπορεί να δεσμεύει ισχυρά ανιόντα.

Τα διαλύματα υγρής μεμβράνης αφήνονταν για 4-5 ώρες υπό έντονη ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή τους.

Οι περισσότερες από τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν ήταν συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, οι οποίες εκτός από τα παραπάνω συστατικά περιείχαν και ποσότητα κάποιας συμπλοκοποιητικής ουσίας, και παρουσιάζονται στη φωτογραφία που ακολουθεί.



4.2. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν- Πρότυπες ουσίες.

Οι συμπλοκοποιητικές ουσίες που εξετάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 2. Κάποιες από τις ουσίες αυτές διαλύονται στο THF, ενώ κάποιες άλλες, που δεν μπορούν να διαλυθούν χρησιμοποιήθηκαν αφού διαλύθηκαν σε ποσότητα απιοντισμένου νερού υπό τη μορφή δύο διαφορετικών στρωμάτων, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

Πίνακας 2: Οι συμπλοκοποιητικοί παράγοντες που εξετάστηκαν.

Συμπλοκοποιητής	Εταιρεία/Αριθμός αναφοράς
Nitroso-R-Salt	Fluka 1271407
N-Allylthiourea	Fluka 06064
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat	Fluka 32750
2-Mercaptobenzimidazole	Aldrich S10488-127
5- Sulfosalicylic acid	Aldrich 390275
di- Ammonium hydrogen citrate	Fluka 09831
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	Fluka 91508
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	Fluka 39090
2,5 - Dimercapto - 1,3,4 -thiadiazole	Fluka 09831
8-aminoquinoline	TCI 578-66-5
Triphenylphosphine oxide	Thermo scientific 791-28-6
meso - Tetraphenyl porphyrin	Acros organics 917-23-7
2,2':6',2'' - Terpyridine	Sigma-Aldrich No.148-79-4
triphenyl phosphate	Aldrich 241288
Triphenylphosphine	Aldrich T84409
Bis (2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine	Acros organics 23582-02-7
Triphenyl phosphine sulphide	Acros organics 3878-45-3
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	Fluka 82970
4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol	Aldrich 127345
Dithizone	Fluka 416806
syn-2-Dyridinealdoxime	P 58200
2- Mercaptopyrimidine	Fluka 63851
a- Benzoin oxime	Fluka 12530
Dimethylglyoxim	Fluka 40390
Trioctylphosphine oxide	Fluka 00676
4-Nitro-o-phenyldiamine	Fluka 416806
2,2' - Dipyridyl	Sigma-Aldrich No. 166-18-7
4 - Nitrocatechol	Aldrich No. 3316-09-4

hexaethyl phosphorous triamide	Thermo scientific 10230741
(DHQD)2PHAL	Sigma-Aldrich No. 140853-10-7
29H, 31H - Phthalocyanine	Aldrich No. 574-93-6
2,9,16,23 -Tetra-tert-butyl-29H, 31H - Phthalocyanine	Sigma-Aldrich No. 35984-93-1
5,5 -Dimethylhydantoin	Sigma-Aldrich No. 77-71-4
5,10,15,20 - Tetraphenyl- 21 H, 23H- porphine	Sigma-Aldrich No. 917-23-7
1-Nitroso-2-Naphthol	Fluka 73910
2- Aminothiazol	Fluka 09480
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine	Fluka 93285
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	Fluka 09480
Dibenzoylmethane	Fluka 33570
Dithiooxamid	Fluka 43800
Tris(dimethylamino) phosphine	Thermo scientific 10222594
1,5-Diphenylcarbazine	Sigma D7766
1,10 Phenanthroline monohydrate	Fluka 77500
1-Benzylimidazole	Fluka 13479
Nicotinic Acid	Fluka 72309
Pyridine 2,6 dicarboxylic acid	Aldrich 27907-061
Rhodizonic acid disodium salt	Sigma R-160
Thiourea	Riedel 33717
Toluene-3,4-dithiol	Fluka 00663

Τα πρότυπα διαλύματα των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM), που εισάγονταν κάθε φορά στο υδατικό διάλυμα σε κατάλληλη ποσότητα, φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Πρότυπα διαλύματα των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM).

Πρότυπα διαλύματα	Εταιρεία/Αριθμός αναφοράς
Λευκόχρυσος (Pt)	1000 mg/L (AAS, Fluka 80964)
Παλλάδιο (Pd)	1000 mg/L (AAS, Fluka BCBH9504V)
Ιρίδιο (Ir)	1000 mg/L (AAS, Thermo scientific 196041000)
Όσμιο (Os)	1000 mg/L (AAS, Thermo scientific 287094)
Ρόδιο (Rh)	1000 mg/L (AAS, Sigma-Aldrich No. 1002832483)
Ρουθήνιο (Ru)	1000 mg/L (AAS, Sigma-Aldrich No. 102227074)

4.3. Παρασκευή στερεάς μεμβράνης και δέσμευση ιόντων των στοιχείων PGM

Ως υπόστρωμα για την εναπόθεση του διαλύματος υγρής μεμβράνης, χρησιμοποιήθηκε λεπτό φιλμ από Mylar® (2,5 μm , Chemplex Cat. No. 107) που ακινητοποιήθηκε-σφραγίστηκε σε ειδικά κυλινδρικά πλαστικά κύπελλα δειγματοφορέων (cup) για XRF αναλύσεις (Chemplex Cat. No. 1540), που θα αναφέρονται για συντομία ως «κύπελλα». Τα κύπελλα τοποθετούνταν στην επιφάνεια χαρτιού με εκτυπωμένους ομόκεντρους κύκλους, ώστε να μπορεί η σταγόνα να εναποτίθεται στο κέντρο του, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Αρχικά, αφήνονταν στην επιφάνειά του φιλμ 1-2 σταγόνες διαλύματος σιλικόνης (silicon solution 35130 Serva) ώστε να κάνει την επιφάνεια λιγότερο πολική και να μικρύνει τη

διάμετρο της σταγόνας που θα ακολουθούσε. Αφού το διάλυμα σιλικόνης στέγνωσε, τοποθετούνταν στο κέντρο του κυπέλλου μικρή ποσότητα της υγρής μεμβράνης. Η μεμβράνη αφήνονταν να στεγνώσει, είτε με τη βοήθεια λάμπας IR για περίπου 10 λεπτά, είτε στον αέρα για περίπου 30 λεπτά και να σταθεροποιηθεί. Ο μικρός όγκος της μεμβράνης, σε συνδυασμό με το διάλυμα σιλικόνης που είχε επικαλύψει προηγούμενα την επιφάνεια του φιλμ, συνέβαλαν στο να δημιουργείται ένα αποτύπωμα με διάμετρο μικρότερη από 0,7 cm, ώστε να είναι ορατό από τη στερεή γωνία ανίχνευσης του ανιχνευτή XRF.

Η μεμβράνη στη συνέχεια εισάγονταν σε ποτήρια με τα υδατικά διαλύματα, στα οποία είχε εισαχθεί κατάλληλη ποσότητα προτύπων διαλυμάτων των PGM. Τα υδατικά διαλύματα, παρουσία της μεμβράνης, έπρεπε να βρίσκονται σε συνεχή ανάδευση ή ανακίνηση ώστε να διευκολύνεται η επαφή των μεταλλικών ιόντων με τη μεμβράνη. Η ανάδευση είναι ο μόνος τρόπος στις περιπτώσεις που το δοχείο με τη μεμβράνη τοποθετείται στον πάτο του ποτηριού, οπότε η χρήση μαγνήτη και μαγνητικού αναδευτήρα δεν είναι δυνατή για πρακτικούς λόγους. Πάντως σε συνθήκες χωρίς ανάδευση ή ανακίνηση καταγράφονταν πολύ χαμηλές αποδόσεις.

Η ανακίνηση πραγματοποιούνταν σε ταχύτητα 200 rpm με αναδευτήρα Vibromatic D-Selecta, 8 θέσεων, που φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ανάδευση γίνεται με μαγνητικούς αναδευτήρες, που φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί.



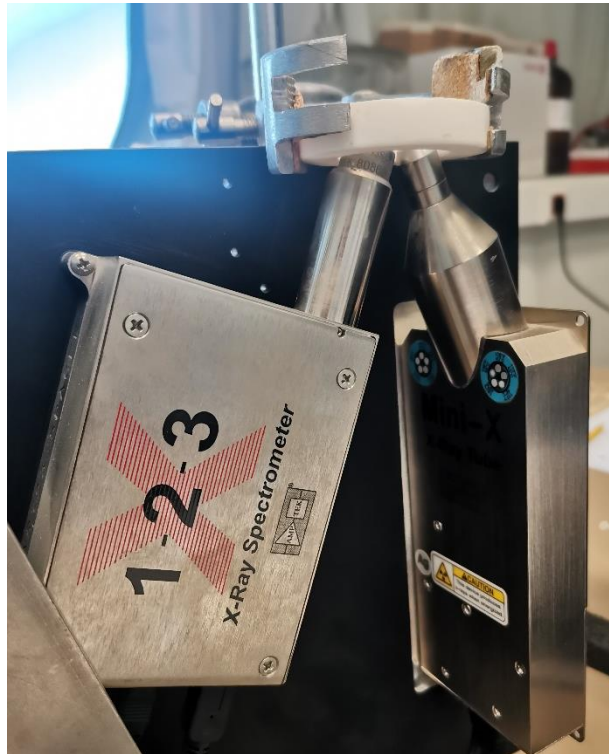
Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



4.4. Ανάλυση EDXRF με EDXRF-Si-PIN

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν από λυχνία ακτίνων Χ αργύρου (mini-X Amptek στα 30 kV και 40 μ A, με υλικό παραθύρου από βηρύλλιο). Η διάμετρος του εστιακού σημείου ήταν περίπου 2 mm, η ψύξη έγινε στον αέρα με μεγάλη σταθερότητα υψηλής τάσης <0,03% RSD. Η ανίχνευση ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε από φασματόμετρο ακτίνων Χ Amptek X-123 με

ανιχνευτή ακτίνων X Si-PIN. Η επιφάνεια του ανιχνευτή ήταν 6 mm^2 , το πάχος $500 \text{ }\mu\text{m}$ και η επέκταση ανιχνευτή $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η διάταξη της λυχνίας με τον ανιχνευτή.



Η ψύξη έγινε με ψύξη Peltier στους 213 K . Η διαχωριστική ικανότητα του ανιχνευτή (FWHM) ήταν 160 eV στα $5,9 \text{ keV}$ (Mn-K α). Η λυχνία ακτίνων X και το φασματόμετρο ακτίνων X Amptek X-123 τοποθετήθηκαν σε πλάκα στήριξης MP1 Amptek, σε γωνία ακτινοβολήσης 45° και γωνία ανίχνευσης 45° . Το κάθε κύπελλο ακτινοβολήθηκε από το κάτω μέρος, δηλαδή από την αντίθετη πλευρά του φιλμ από αυτή που βρίσκεται η μεμβράνη. Η ανίχνευση του λευκόχρυσου έγινε χρησιμοποιώντας τις ακτίνες X λευκόχρυσου L α με αρκετά υψηλή ενέργεια (L α = $9,44 \text{ keV}$), για αυτό και η απορρόφηση ακτίνων X είτε από την ίδια τη μεμβράνη είτε από το λεπτό υπόστρωμα φιλμ Mylar, ήταν αμελητέα. Η συλλογή δεδομένων και η ολοκλήρωση της κορυφής πραγματοποιήθηκαν από το λογισμικό Amptek ADMCA, και όπου κρίθηκε απαραίτητο από το λογισμικό AXIL, που διανέμεται από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (IAEA) [112].

Χρησιμοποιήθηκαν 4096 κανάλια και ο χρόνος ακτινοβολήσης ήταν συνήθως $300\text{-}600 \text{ s}$, ανάλογα με την απόδοση ακτίνων X του μετάλλου. Ο νεκρός χρόνος μέτρησης (dead time) ήταν περίπου 2% ή λιγότερο.

4.5. Ανάλυση EDXRF με EDXRF-SDD.

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με το Spectro Xepos επιτραπέζιο (benchtop) XRF Spectrometer (με λογισμικό X-Lab Pro 4.0 και μέθοδο επεξεργασίας φάσματος Turbo Quant), όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Η ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε με λυχνία ακτίνων Χ ανόδου παλλαδίου (Pd). Η λυχνία του φασματόμετρου έχει μέγιστη ισχύ 50 W, και μέγιστη τάση 50 kV και ψύχεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το σύστημα περιλαμβάνει επίσης έναν αυτόματο δειγματολήπτη 12 θέσεων. Οι δυνατότητες του φασματόμετρου είναι να ακτινοβολεί το δείγμα με τρεις τρόπους ακτινοβολήσης, - την σκέδαση Compton με δευτερογενή στόχο μολυβδαίνιο, την σκέδαση Barkla με οξείδιο αλουμινίου και τον κρύσταλλο Bragg/υψηλά προσανατολισμένο πυρολιτικό γραφίτη (HOPG). Παρόλα αυτά, όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μόνο με τη λειτουργία του δευτερογενούς στόχου μολυβδαίνιου στα 40 kV και 0,9 mA σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος αέρα, που έδινε τα καλύτερα αποτελέσματα.

Το φασματόμετρο διαθέτει ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (SDD), με ψύξη Peltier 213 K, χωρίς υγρό άζωτο) και παράθυρο Moxtek Dura-Be 8 μm . Η διαχωριστική ικανότητα του ανιχνευτή είναι 160 eV στα 5,9 keV (Mn K α), ενώ η σταθερότητα είναι μέχρι 120 kcounts/s και η αναλογία κορυφής προς υπόβαθρο είναι ίση με 5000:1 (για Mn K α). Ο χρόνος ακτινοβολήσης ήταν συνήθως 300 s (5 λεπτά), εκτός από μετρήσεις με αυξημένες απαιτήσεις, που έγιναν για 1000 s.

4.6. Ανάλυση & χαρτογράφηση με Micro-EDXRF-SDD.

Η ανάλυση των μεμβρανών και η στοιχειακή κατανομή στην επιφάνεια του φιλμ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματόμετρου EDXRF μικρής κηλίδας (μοντέλο XDV-SDD, Helmut Fischer GmbH, Γερμανία), που βρίσκεται στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Girona στην Ισπανία (Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Girona, Girona, Spain). Οι σχετικές αναλύσεις έγιναν μετά από ολιγοήμερη μετάβαση και συνεργασία στο συγκεκριμένο πανεπιστήμιο της Ισπανίας. Το φασματόμετρο διαθέτει λυχνία ακτίνων Χ ανόδου βολφραμίου μικροεστίασης, με τέσσερις ρυθμιστές (0,1, 0,3, 1 και 3 mm) για την ακτινοβολήση επιλεγμένων περιοχών δειγμάτων, και επιπλέον προγραμματιζόμενο στάδιο XYZ για ανάλυση μεμονωμένων σημείων, σάρωση γραμμής ή χαρτογράφηση. Το φασματόμετρο μπορεί να λειτουργήσει σε τάση 50 kV για ψευδάργυρο και λευκόχρυσο και σε τάση 10 kV για θείο και χλώριο, χρησιμοποιώντας ρεύμα 1 mA. Διαθέτει ανιχνευτή ημιαγωγών SDD (ψύξη Peltier στους 213 K, ενώ η διαχωριστική ικανότητα του ανιχνευτή ήταν 145 eV FWHM στη γραμμή Mn K α). Για τον λευκόχρυσο και τον ψευδάργυρο, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο αλουμινίου 1 mm για τη μείωση του φασματικού φόντου και την εξάλειψη των ανεπιθύμητων σημάτων σωλήνα βολφραμίου.

Τα φασματικά δεδομένα από την ανάλυση micro EDXRF αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό WinFTM™ (από Helmut Fischer GmbH, Γερμανία). Αυτό το λογισμικό σχεδιάστηκε για την ταυτόχρονη ανάλυση του πάχους και της σύνθεσης του στρώματος με εφαρμογή σε μεμονωμένες στρώσεις ή πολυστρωματικά υλικά. Διαφορετικές ενότητες του πακέτου λογισμικού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσαρμογή της αξιολόγησης στη φύση του προβλήματος που πρέπει να επιλυθεί, όπως ανάλυση της στοιχειακής σύστασης και της ετερογένειας της επιφάνειας, ανάλυση του πάχους επιφανειακών στοιβάδων και σύστασης επικαλύψεων καθώς και πολυστρωματικών δειγμάτων.

Οι βασικές αρχές αυτού του λογισμικού περιγράφονται λεπτομερώς στην εργασία των Roessiger και Nensel [113]. Αυτό το πρόγραμμα λογισμικού χρησιμοποιεί, για την αξιολόγηση του μετρούμενου φάσματος, την προσέγγιση των Θεμελιωδών Παραμέτρων (FP), με την υποστήριξη φασματικών δεδομένων καθαρών στοιχείων, σε μια πρώτη προσέγγιση.

4.7. Μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού.

Οι μετρήσεις UV-Visible πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο Varian UV Cary 1E UV-Visible, σε λειτουργία διπλής δέσμης. Ελήφθησαν φάσματα από υγρή μεμβράνη σε διαλύτη THF, φρέσκια παρασκευασμένη καθώς και από υγρή μεμβράνη που έχει διατηρηθεί στο ψυγείο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για ορισμένο χρόνο. Ως δείγμα αναφοράς για τα φάσματα χρησιμοποιήθηκε καθαρός διαλύτης THF.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ PGM ΣΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ,

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΜΕ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΚΑΙ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Οι αναλύσεις που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα EDXRF-Si-PIN με εξαίρεση τα πειράματα που περιγράφονται στην Ενότητα 5.6 τα οποία πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα EDXRF-SDD.

5.1. Παρουσία συμπλοκοποιητή στη μεμβράνη.

Παρασκευάστηκαν διαλύματα 2 μεμβρανών, με διάλυση των συστατικών που αναφέρονται στον Πίνακα 1 και στις αντίστοιχες ποσότητες, σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Τα διαλύματα αφέθηκαν υπό έντονη ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση όλων των συστατικών στο διαλύτη.

Πίνακας 1: Μεμβράνες διαφορετικής σύστασης.

	Μεμβράνη 1	Μεμβράνη 2
EVA	0,41 g	0,41 g
Aliquat		0,32 g
DTNB	0,05 g	0,05 g
THF	9,20 g	9,4 g
DBP	0,23 g	0,23 g

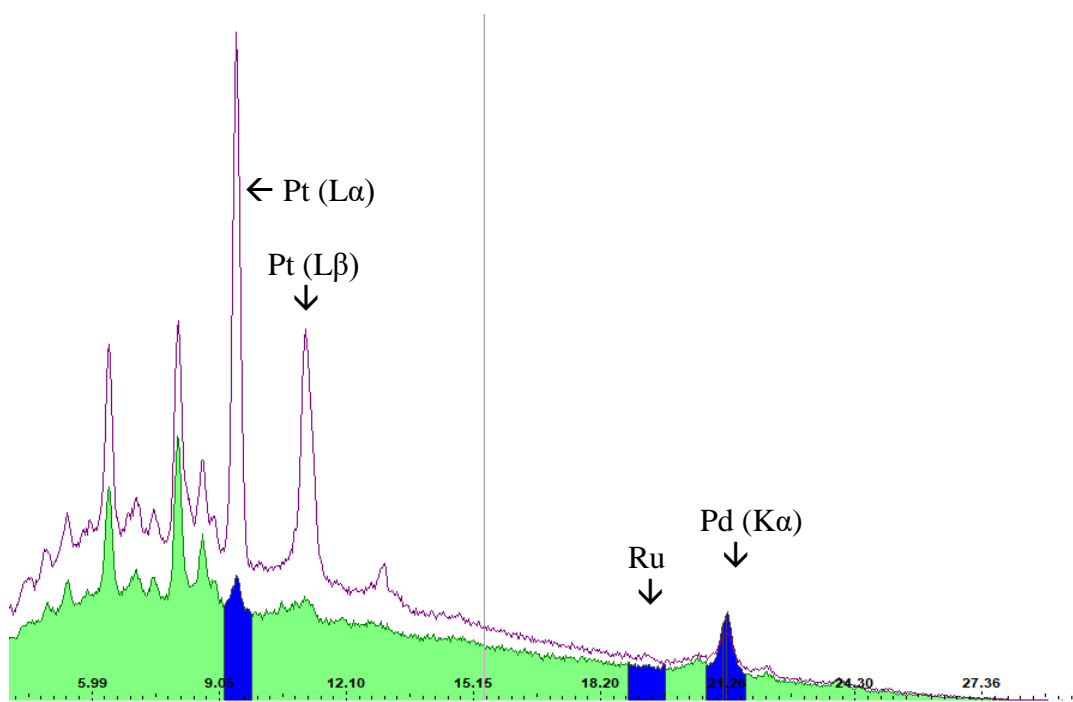
Στην επιφάνεια του φιλμ που είχε ακινητοποιηθεί σε κύπελλο δειγματοληψίας XRF, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 4.3 και αφού είχε στεγνώσει το διάλυμα σιλικόνης, τοποθετήθηκαν 6 mL της μεμβράνης 1 ή της μεμβράνης 2. Στο υδατικό δείγμα, που ήταν νερό της βρύσης του εργαστηρίου, εισήχθη ποσότητα πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου ώστε να

έχει περιεκτικότητα 2 mg/L, πρότυπου διαλύματος παλλαδίου σε περιεκτικότητα 20 mg/L και πρότυπου διαλύματος ρουθηνίου σε περιεκτικότητα 2 mg/L. Τα κύπελα-δειγματοφορείς τοποθετήθηκαν στον πυθμένα του ποτηριού με το υδατικό δείγμα για 18 ώρες, παρέμειναν εκεί υπό συνεχή ανακίνηση, και στη συνέχεια απομακρύνθηκαν από το διάλυμα, ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si_PIN.

Παρασκευάστηκε επίσης υδατικό διάλυμα του συμπλοκοποιητή Nitroso-R-Salt, που μετά από κάποιες πειραματικές δοκιμές φάνηκε ότι είναι ένωση που μπορεί να συμπλέκει το λευκόχρυσο. Διαλύθηκαν 0,20 g του συμπλοκοποιητή σε 23,72 g απιοντισμένου νερού.

Στην επιφάνεια του φιλμ, αφού είχε στεγνώσει το διάλυμα σιλικόνης, τοποθετήθηκαν 6 mL του υδατικού διαλύματος του συμπλοκοποιητή (Nitroso-R-Salt). Όταν στέγνωσε και αυτό, επικαλύφτηκε σταδιακά από 6 mL της μεμβράνης 1 ή της μεμβράνης 2. Τα κύπελα αυτά εισήχθησαν στα προηγούμενα υδατικά διαλύματα, μετά την απομάκρυνση των πρώτων κυπέλων.

Στο Σχήμα 1 φαίνονται τα φάσματα της μεμβράνης 2, η οποία είναι μια ανιονανταλακτική μεμβράνη. Με την πράσινη γραμμή είναι το φάσμα που λαμβάνεται όταν η μεμβράνη χωρίς συμπλοκοποιητή (πρώτο κύπελο) βυθίζεται στο υδατικό δείγμα με τα πρότυπα διαλύματα λευκόχρυσου, παλλαδίου και ρουθηνίου. Με τη μωβ γραμμή είναι το φάσμα που λαμβάνεται όταν, στο ίδιο υδατικό διάλυμα βυθίζεται το κύπελο που έχει την ίδια μεμβράνη 2, μαζί με τον συμπλοκοποιητή (δεύτερο κύπελο).



Σχήμα 1: Φάσματα από μεμβράνες που έχουν εισαχθεί σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν τα στοιχεία λευκόχρυσο, ρουθίνιο και παλλάδιο, σε περιεκτικότητα 2 mg/L για τα δύο πρώτα μέταλλα, και 20 mg/L για το τελευταίο. Με πράσινο χρώμα είναι το φάσμα που προκύπτει όταν στο υδατικό διάλυμα προστέθηκε μεμβράνη χωρίς συμπλοκοποιητή, ενώ με τη μωβ γραμμή είναι το φάσμα που προκύπτει όταν στο ίδιο υδατικό διάλυμα προστέθηκε η μεμβράνη με το συμπλοκοποιητή.

Φαίνεται ότι ο λευκόχρυσος μπορεί να δεσμευτεί μόνο παρουσία του συμπλοκοποιητή (και ελάχιστα απουσία του), ενώ τα άλλα δύο μέταλλα έχουν πολύ μικρή ή μηδενική απόδοση.

5.2. Κατιονανταλλακτική ή Ανιονανταλλακτική μεμβράνη

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν τα στοιχεία PGM μπορούν να δεσμευτούν από κατιονανταλλακτικές μεμβράνες, που δεσμεύουν κατιόντα, όπως έχει δημοσιευτεί σε προηγούμενη εργασία του εργαστηρίου [106] ή ανιονανταλλακτικές μεμβράνες, όπως συμβαίνει με κάποια μέταλλα που δεσμεύονται υπό τη μορφή ανιόντων [85, 86] παρασκευάστηκαν τόσο ανιονανταλλακτικές όσο και κατιονανταλλακτικές μεμβράνες, με τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1, και εξετάστηκαν παρουσία διαφορετικών συμπλοκοποιητών, που φαίνονται στον Πίνακα 2. Πρόκειται για υδατοδιαλυτές ενώσεις, οπότε

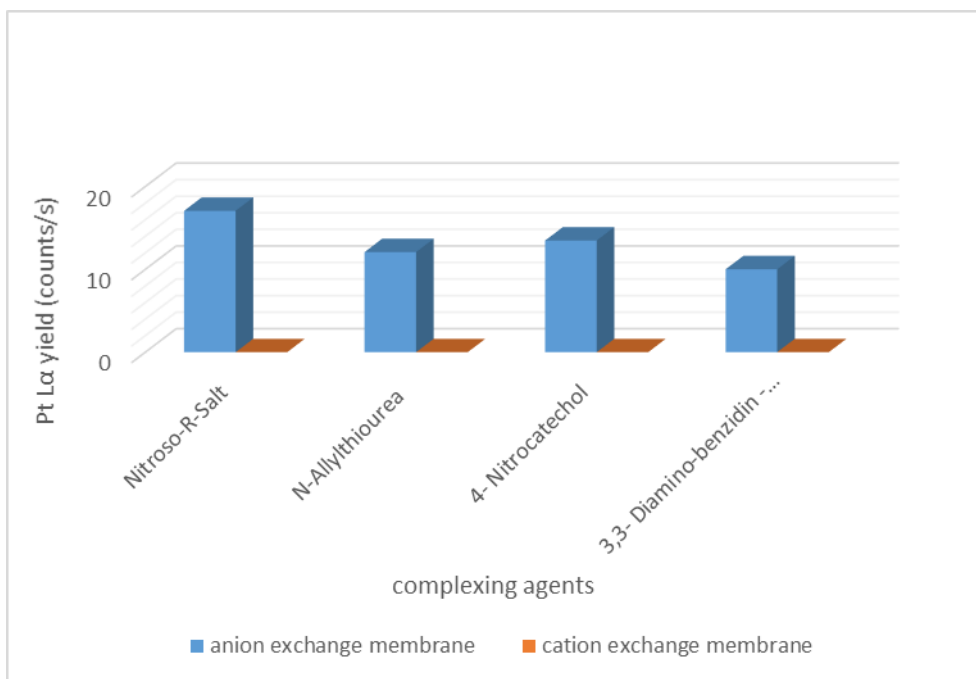
εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια του φιλμ δύο διαδοχικά στρώματα, όπως περιεγράφηκε στην Ενότητα 5.1.

Πίνακας 2: Συμπλοκοποιητές, τα υδατικά διαλύματα των οποίων, εναποτέθηκαν σε φιλμ σε συνδυασμό με ανιονανταλλακτικές και κατιονανταλλακτικές μεμβράνες.

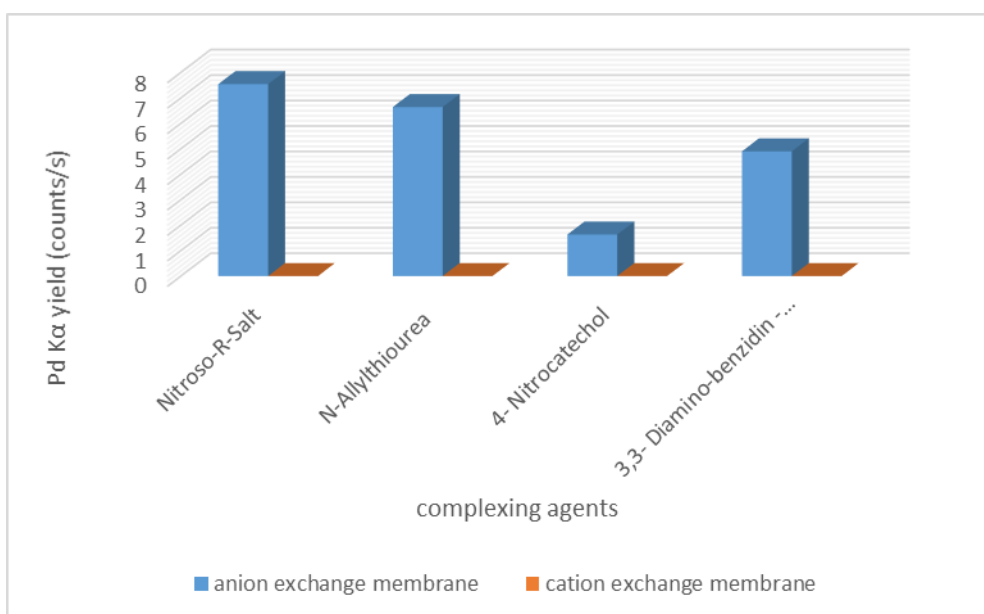
Nitroso-R-Salt
N-Allylthiourea
4- Nitrocatechol
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat

Τα, υπό εξέταση, υδατικά διαλύματα ήταν 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στα οποία είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 µg/L, ή πρότυπο διάλυμα παλλαδίου σε περιεκτικότητα 2 mg/L.

Τα αποτελέσματα για το λευκόχρυσο και το παλλάδιο παρουσιάζονται στα Σχήματα 2 και 3 αντίστοιχα. Φαίνεται ότι η κατιονανταλλακτική μεμβράνη δεν κατορθώνει να δεσμεύσει καθόλου ούτε το λευκόχρυσο, ούτε το παλλάδιο, σε κανένα από τα διαλύματα διαφορετικού pH, και τα μέταλλα μπορούν να δεσμευτούν μόνο από την ανιονανταλλακτική μεμβράνη, σε διαφορετικές συνθήκες pH το καθένα.



Σχήμα 2: Απόδοση λευκόχρυσου (counts/s) για μεμβράνες παρουσία διαλύματος συμπλοκοποιητή (περιεκτικότητα Pt στο υδατικό διάλυμα 200 μg/L, pH=7).



Σχήμα 3: Απόδοση παλλαδίου (counts/s) για μεμβράνες παρουσία διαλύματος συμπλοκοποιητή (περιεκτικότητα Pd στο υδατικό διάλυμα 2 mg/L, pH 2).

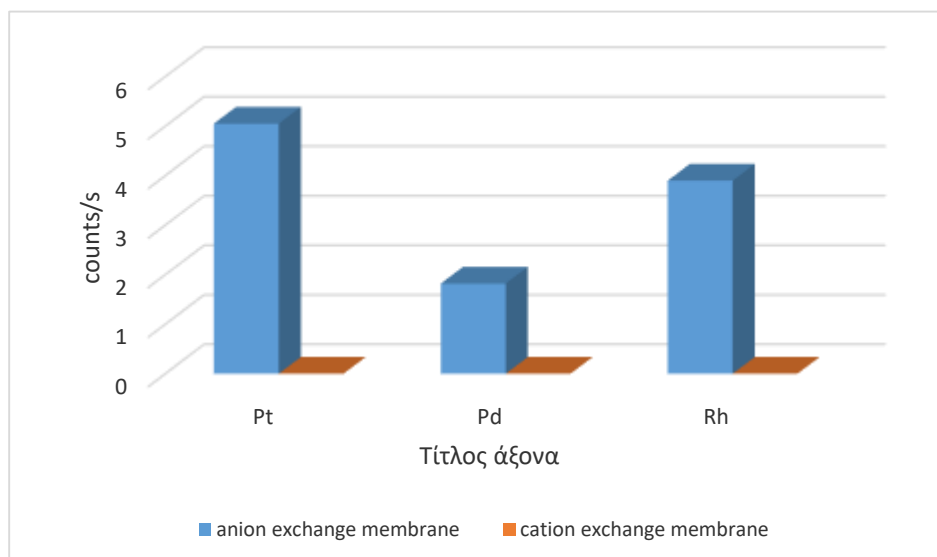
Για να αποκλειστεί η πιθανότητα το παραπάνω συμπέρασμα να οφείλεται στα δύο διαδοχικά στρώματα - του υδατικού διαλύματος συμπλοκοποιητή και της μεμβράνης, παρασκευάστηκαν 2 συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, μια κατιονανταλλακτική και μια ανιονανταλλακτική, σύμφωνα με τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 3. Πρόκειται για μεμβράνες όπου ο συμπλοκοποιητής έχει διαλυθεί απευθείας στο διαλύτη THF, μαζί με όλα τα υπόλοιπα συστατικά.

Πίνακας 3: Σύσταση συμπλοκοποιητικών μεμβρανών.

	Ανιονανταλλακτική μεμβράνη 1	Κατιονανταλλακτική μεμβράνη 2
EVA	0,09 g	0,09 g
Aliquat	0,071 g	
complexing agent (2,2':6',2'' – Terpyridine)	0,1 g	0,1 g
DTNB	0,011 g	0,011 g
DBP	0,044 g	0,044 g
THF	2,00 g	2,00 g

Έτσι, 6 μL από το διάλυμα της καθεμίας συμπλοκοποιητικής μεμβράνης εναποτέθηκε κατευθείαν στην επιφάνεια του φιλμ. Κάθε δοχείο-δειγματοφορέας εισήχθη σε 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου στο οποίο είχαν εισαχθεί πρότυπα διαλύματα λευκόχρυσου, παλλαδίου και ροδίου σε περιεκτικότητες 200 $\mu\text{g/L}$ Pt, 200 $\mu\text{g/L}$ Pd και 200 $\mu\text{g/L}$ Rh- σε διαφορετικό ποτήρι το κάθε μέταλλο. Όλες οι παραπάνω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν τόσο σε όξινο pH (pH 2), με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HCl 1M, σε ουδέτερο αλλά και σε βασικό pH (pH 10), με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος NH_3 9 M. Τα καλύτερα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν σε pH 2 και φαίνονται στο Σχήμα 4, ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό pH οι αποδόσεις ήταν μειωμένες .

Φαίνεται, όπως και πριν, ότι κανένα από τα στοιχεία PGM που δοκιμάστηκαν, ο λευκόχρυσος το παλλάδιο και το ρόδιο δεν μπόρεσε να δεσμευτεί, ούτε κατ' ελάχιστο, από την κατιονανταλλακτική μεμβράνη.



Σχήμα 4: Απόδοση των Pt, Pd, Rh που προκύπτει από την εφαρμογή συμπλοκοποιητικής μεμβράνης, με συμπλοκοποιητή 2,2':6',2''-Terpyridine σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν λευκόχρυσο, παλλάδιο και ρόδιο σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$ (pH 2).

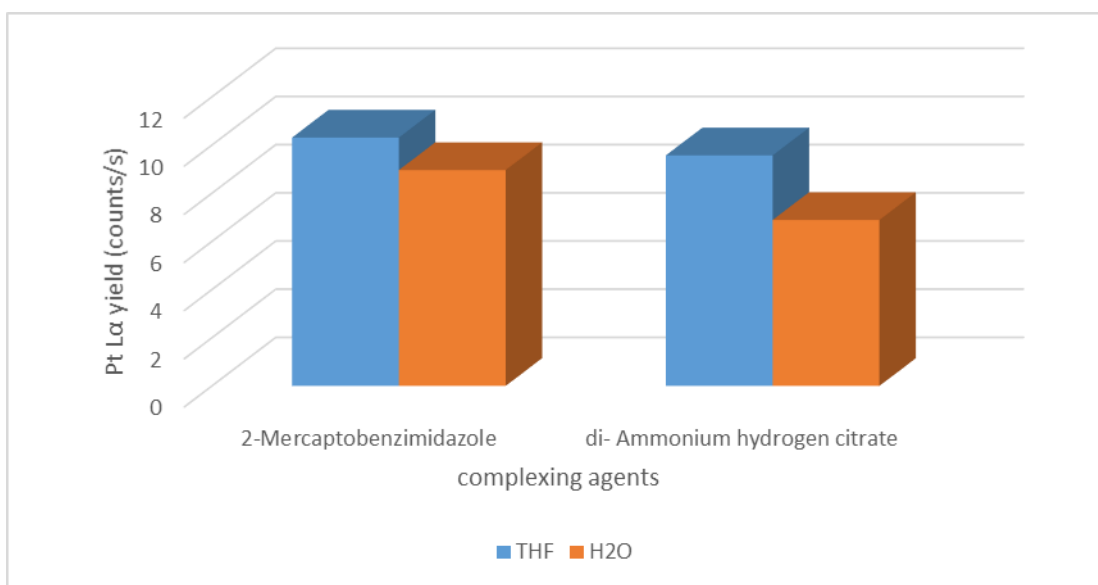
Έτσι, από τις αποδόσεις όλων των μετάλλων, καταλαβαίνουμε ότι, ανεξάρτητα από το συμπλοκοποιητή που εφαρμόστηκε, και τον τρόπο εφαρμογής του, κανένα από τα μέταλλα δεν μπορεί να συμπλεχθεί με κατιονανταλλακτική μεμβράνη, αλλά μόνο με ανιονανταλλακτική. Αυτό σημαίνει ότι τα σύμπλοκα που σχηματίζονται και δεσμεύουν τα μέταλλα στην επιφάνεια της μεμβράνης δημιουργούνται ανάμεσα στον εκάστοτε συμπλοκοποιητή και τα ανιόντα των μετάλλων, όπως είναι τα χλωρισύμπλοκα PtCl_6^{-4} , PdCl_4^{-2} και RhCl_4^- .

Έτσι, οι πειραματικές δοκιμές που ακολούθησαν, έγιναν με την εφαρμογή μόνο ανιονανταλλακτικών μεμβρανών.

5.3. Συμπλοκοποιητές που διαλύονται και στο νερό και στο THF

Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκαν κάποιοι συμπλοκοποιητές που διαλύονται μόνο στο νερό και κάποιος άλλος που διαλύεται μόνο στο THF. Υπάρχουν όμως και κάποιοι που είναι διαλυτοί, τόσο στο νερό όσο και στο THF. Αυτές οι ουσίες δοκιμάστηκαν και με τους 2 τρόπους απόθεσης της μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ. Παρασκευάστηκαν δηλαδή μεμβράνες, με την σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1 (μεμβράνη 2), και άλλες με τη

σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 3 (μεμβράνη 1). Στην πρώτη περίπτωση, η εναπόθεση στην επιφάνεια του φιλμ έγινε σε 2 στρώματα, δηλαδή σαν πρώτο στρώμα τοποθετήθηκε το υδατικό διάλυμα του συμπλοκοποιητή και σαν δεύτερο στρώμα το υδατικό διάλυμα της ανιονανταλλακτικής μεμβράνης. Στην δεύτερη περίπτωση έγινε η εναπόθεση της συμπλοκοποιητικής μεμβράνης στο φιλμ σε ένα στρώμα. Οι διαφορετικές μεμβράνες αφέθηκαν σε 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Απόδοση του λευκόχρυσου (counts/s) σε συνάρτηση με τον τρόπο απόθεσης της μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ.

Φαίνεται ότι η απόδοση των μεμβρανών, ως προς τη δέσμευση του λευκόχρυσου, ήταν ελαφρά αυξημένη στην περίπτωση που ο συμπλοκοποιητής είχε διαλυθεί στο THF, και η μεμβράνη είχε αποτεθεί στην επιφάνεια του φιλμ σε ένα στάδιο, παρά σε δύο στάδια.

Σημαντικό μειονέκτημα της απόθεσης της μεμβράνης σε 2 στάδια, είναι ο κίνδυνος για διαρροή του υδατικού διαλύματος του συμπλοκοποιητή κατά τη διάρκεια της βύθισής του στο υπό εξέταση υδατικό διάλυμα (leaching). Αυτός είναι ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη, οπότε στα πειράματα που ακολουθούν, και στο βαθμό που είναι εφικτό, δεν προκρίνεται η εφαρμογή υδατοδιαλυτών συμπλοκοποιητών, αλλά προτιμάται η χρήση συμπλοκοποιητών που είναι διαλυτοί στο διαλύτη THF.

Όμως, λαμβάνοντας υπόψη ότι κάποια μέταλλα παρουσιάζουν αυξημένες δυσκολίες στη δέσμευσή τους με τη συγκεκριμένη διαδικασία, δεν θα πρέπει να απορριφθούν εξ αρχής υδατοδιαλυτές ουσίες, αν φανεί ότι δεν υπάρχει άλλη επιλογή και αυτές μπορούν να συμπλέκουν ισχυρά κάποια μέταλλα. Η τεχνική δηλαδή των δύο στρωμάτων μπορεί να αξιοποιήσει συμπλοκοποιητές που δεν μπορούν να διαλυθούν σε διαλύτη THF παρά μόνο σε νερό.

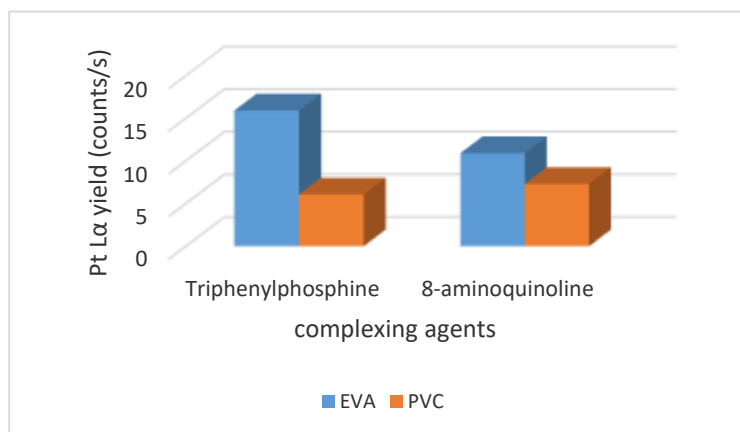
5.4. Επιλογή πολυμερικής μήτρας

Παρασκευάστηκαν 4 διαφορετικές μεμβράνες, με συμπλοκοποιητές που μπορούν να δεσμεύσουν το λευκόχρυσο και το παλλάδιο, και δύο διαφορετικές πολυμερείς μήτρες, το πολυβίνυλοχλωρίδιο (PVC) και ο οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας(EVA), όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, με αναλογία που φαίνεται στον Πίνακα 3 (ανιονανταλλακτική μεμβράνη 1, παρουσία διαφορετικού συμπλοκοποιητή).

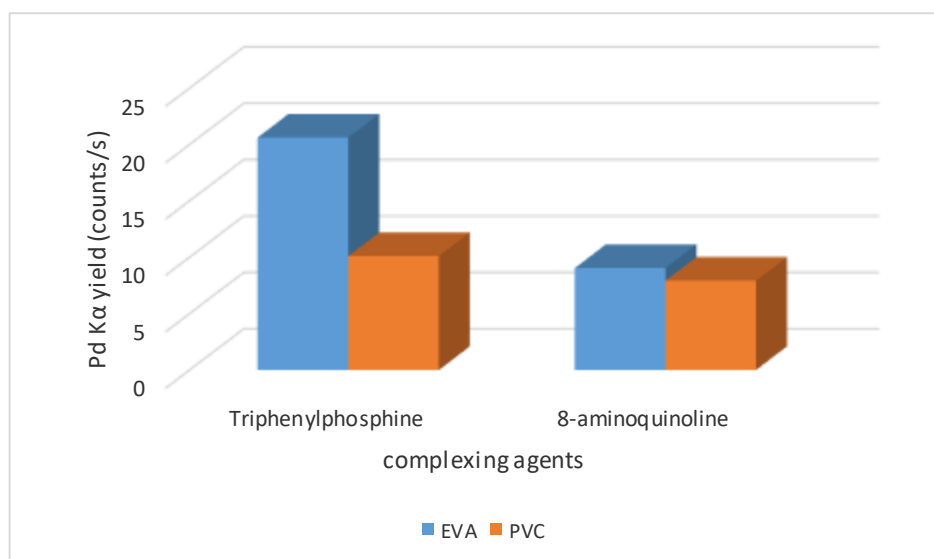
Πίνακας 4: Ανιονανταλλακτικές μεμβράνες με διαφορετικές πολυμερείς μήτρες, EVA και PVC.

	Πολυμερές	Συμπλοκοποιητής
Μεμβράνη 1	EVA	Triphenylphosphine
Μεμβράνη 2	PVC	Triphenylphosphine
Μεμβράνη 3	EVA	8-aminoquinoline
Μεμβράνη 4	PVC	8-aminoquinoline

20 μL από κάθε μεμβράνη αφήνεται να στεγνώσει στην επιφάνεια λεπτού φιλμ, και τοποθετείται σε 100 mL υδατικού δείγματος νερού της βρύσης του εργαστηρίου, το οποία ήταν εμβολιασμένο με πρότυπα διαλύματα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$ και παλλάδιου σε περιεκτικότητα 2 mg/L . Δοκιμάστηκαν υδατικά δείγματα που είχαν ρυθμιστεί σε pH 2 και pH 7 και για τις 4 μεμβράνες. Αφού αφέθηκαν υπό ανάδευση για 18 ώρες, ακτινοβολήθηκαν με XRF-Si-PIN. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 6 και 7.



Σχήμα 6: Απόδοση του λευκόχρυσου με δύο διαφορετικά πολυμερή, EVA και PVC σε pH=7.



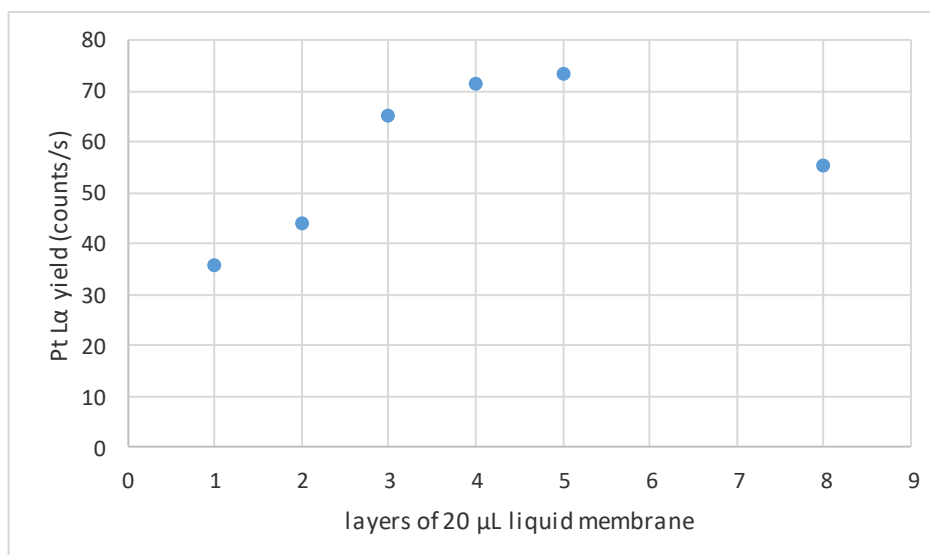
Σχήμα 7: Απόδοση του παλλαδίου με δύο διαφορετικά πολυμερή, EVA και PVC σε pH 2.

Οι μεμβράνες 1 και 3 που είχαν ως πολυμερές το EVA έδωσαν μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με αυτές που είχαν ως πολυμερές το PVC, τόσο για το λευκόχρυσο όσο και για το παλλάδιο. Γι' αυτό το λόγο τα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιούνται με το πολυμερές EVA.

5.5. Αλληπάλληλα στρώματα συμπλοκοποιητικής μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ

Εξετάστηκε κατά πόσο επηρεάζει η ποσότητα της μεμβράνης, την ικανότητά της να συμπλέκει τα ιόντα των PGM. Επειδή δεν ήταν εφικτό να τοποθετηθεί πολύ μεγάλη ποσότητα υγρής μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ, γιατί θα άπλωνε πολύ και θα ξέφευγε από τα στενά όρια που προσδιορίζονται από τη στερεή γωνία ανίχνευσης της XRF, δοκιμάστηκε να τοποθετούνται επαναλαμβανόμενα στρώματα υγρής μεμβράνης, το ένα ακριβώς πάνω στο άλλο, αφού το προηγούμενο θα έχει στεγνώσει και στερεοποιηθεί. Δοκιμάστηκε ανιονανταλλακτική μεμβράνη με συμπλοκοποιητή 5- Sulfosalicylic acid με σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 3 (μεμβράνη 1). Μετά την πλήρη ομογενοποίηση της μεμβράνης, τοποθετήθηκαν 20 μL στην επιφάνεια του φιλμ, στην οποία προηγούμενα είχε αφεθεί να στεγνώσει 1 σταγόνα διάλυμα σιλικόνης. Η μεμβράνη στέγνωσε με τη βοήθεια λάμπας IR σε λίγα λεπτά, και επανατοποθετήθηκαν πάνω άλλα 20 μL μεμβράνης. Η διαδικασία συνεχίστηκε και έτσι παρασκευάστηκαν διαφορετικά κύπελλα δειγματοληψίας XRF που είχαν πάνω στην επιφάνεια του φιλμ 1,2,3,4,5 και 8 στρώματα μεμβράνης τοποθετημένα το ένα ακριβώς πάνω στο προηγούμενο.

Τα κύπελλα τοποθετήθηκαν στον πάτο ποτηριών που είχε νερό της βρύσης του εργαστηρίου με όγκο 100 mL, στα οποία εισήχθη πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$. Τα ποτήρια αφέθηκαν υπό ανακίνηση για 18 ώρες και στη συνέχεια τα κύπελλα απομακρύνθηκαν από το υδατικό διάλυμα, ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκαν με XRF-Si-PIN. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Απόδοση ανιοναταλλακτικής συμπλοκοποιητικής μεμβράνης, ως προς το λευκόχρυσο, σε συνάρτηση με τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων στρωμάτων της στην επιφάνεια του φιλμ.

Φαίνεται ότι η ικανότητα της μεμβράνης να δεσμεύει λευκόχρυσο αυξάνεται όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα, επαναλαμβανόμενα στρώματα της μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ. Αυτό ισχύει μέχρι ο αριθμός των στρωμάτων γίνει τέσσερα, μετά δεν εμφανίζεται περαιτέρω αύξηση στην απόδοση της μεμβράνης.

Για τις επόμενες πειραματικές δοκιμές ακολουθήθηκε αυτή η διαδικασία των τεσσάρων επαναλαμβανόμενων στρωμάτων μεμβράνης.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό ότι κάποιες από τις πειραματικές δοκιμές που έγιναν πραγματοποιήθηκαν απουσία ανάδευσης και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δυνατότητα δέσμευσης των μετάλλων από μια μεμβράνη ήταν πολύ περιορισμένη. Έτσι, αναδεικνύεται ότι τα υδατικά διαλύματα, για όσες ώρες έρχονται σε επαφή με κάποια μεμβράνη, πρέπει να βρίσκονται υπό συνεχή ανακίνηση ή ανάδευση.

5.6. Αναλογία συστατικών συμπλοκοποιητικής ανιονανταλλακτικής μεμβράνης

Έγιναν δοκιμές με ανιονανταλλακτικές μεμβράνες, που περιείχαν τον ίδιο συμπλοκοποιητή και το ίδιο πολυμερές EVA, στις οποίες υπήρχαν διαφοροποιήσεις στις ποσότητες των επιμέρους συστατικών της μεμβράνης, με στόχο να προσδιοριστεί η καλύτερη δυνατή αναλογία των

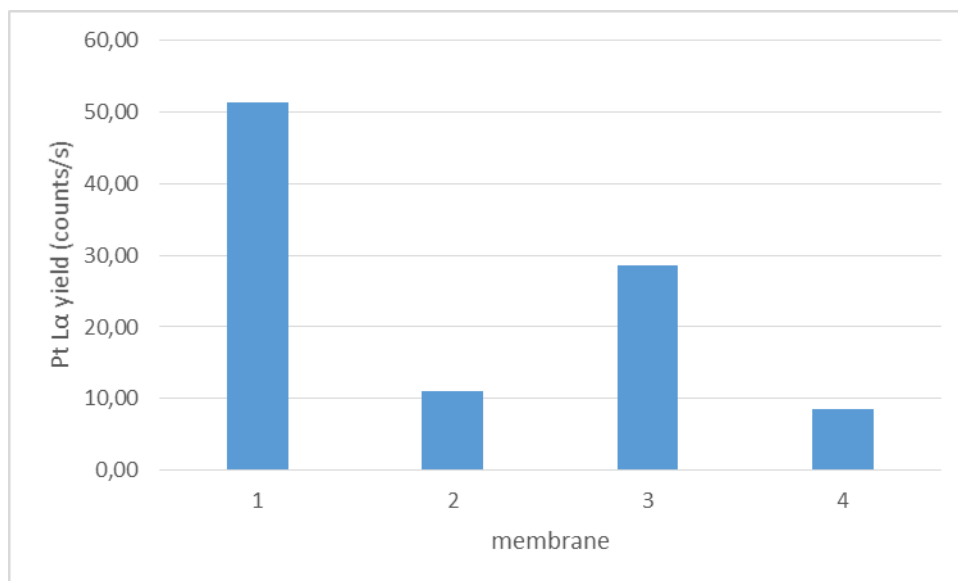
συστατικών. Παρασκευάστηκαν έτσι τέσσερις μεμβράνες με τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Μεμβράνες διαφορετικής αναλογίας συστατικών.

	Μεμβράνη 1	Μεμβράνη 2	Μεμβράνη 3	Μεμβράνη 4
EVA	0,030 g	0,030 g	0,030 g	0,060 g
DTNB	0,006 g	0,006 g	0,012 g	0,006 g
Complexing agent (triphenyl phosphate)	0,020 g	0,020 g	0,020 g	0,020 g
aliquat	0,040 g	0,080 g	0,040 g	0,040 g
DBP	0,120 g	0,120 g	0,120 g	0,120 g
THF	2,00 g	2,00 g	2,00 g	2,00 g

Ποσότητα 4*20 μ L από κάθε μεμβράνη αφέθηκε να στεγνώσει στην επιφάνεια λεπτού φιλμ, και τοποθετήθηκε σε 100 mL υδατικού δείγματος νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 μ g/L. Τα διαλύματα αφέθηκαν υπό ανάδευση για 18 ώρες, και τα κύπελλα, απομακρύνθηκαν από αυτά, ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκαν με XRF-SDD. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.

Η μεμβράνη με την αναλογία που φαίνεται ότι έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, (μεμβράνη 1 του Πίνακα 5), είναι αυτή που θα χρησιμοποιηθεί στα πειράματα που ακολουθούν.



Σχήμα 9: Απόδοση λευκόχρυσου (counts/s) από συμπλοκοποιητικές ανιονανταλλακτικές μεμβράνες, με διαφορετική αναλογία συστατικών.

5.7. Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ιόντων λευκόχρυσου.

Έγινε η παρασκευή ενός μεγάλου αριθμού μεμβρανών με τη βέλτιστη αναλογία συστατικών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6. Δοκιμάστηκε κάθε φορά ένας διαφορετικός συμπλοκοποιητής, από ένα μεγάλο αριθμό συμπλοκοποιητικών ενώσεων, που δίνονται στον Πίνακα 7, σε δύο διαφορετικά pH (pH 2 και pH 7), λαμβάνοντας υπόψη βιβλιογραφικά δεδομένα [114-116].

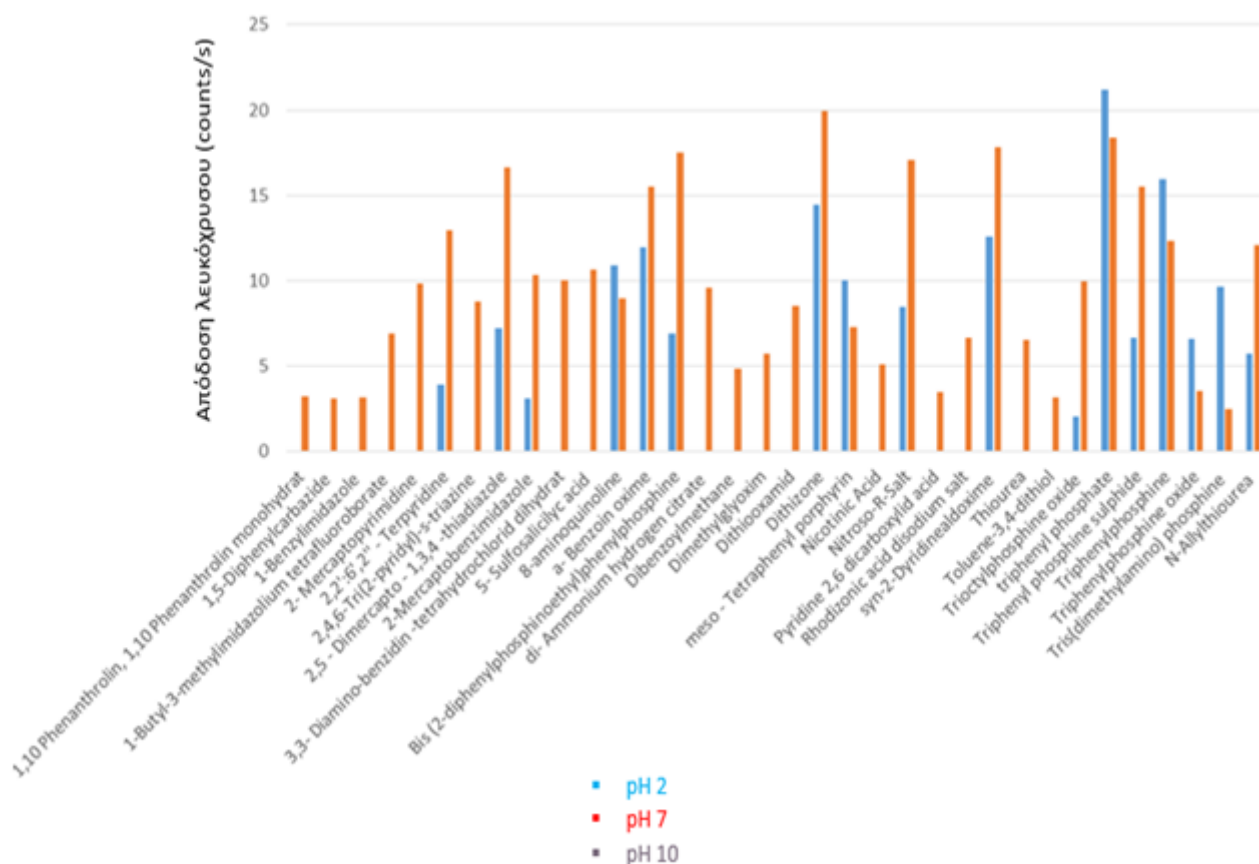
Πίνακας 6: Σύσταση συμπλοκοποιητικής ανιονανταλλακτικής μεμβράνης.

EVA	75 mg
DBP	0,3 g
DTNB	15 mg
Aliquat-336	0,1 g
THF	5 mL
Συμπλοκοποιητής	50 mg

Πίνακας 7: Οι συμπλοκοποιητικές ενώσεις που εξετάστηκαν για τη δέσμευση του λευκόχρυσου.

Συμπλοκοποιητές	
2-Mercaptobenzimidazole	Nicotinic Acid
di- Ammonium hydrogen citrate	N-Allylthiourea
Bis (2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine	Dibenzoylmethane
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat	8-aminoquinoline
2,5 - Dimercapto - 1,3,4 -thiadiazole	Toluene-3,4-dithiol
meso - Tetraphenyl porphyrin	Dithiooxamid
Trioctylphosphine oxide	triphenyl phosphate
1,5-Diphenylcarbazide	Triphenylphosphine
1,10 Phenanthrolin, 1,10 Phenanthrolin monohydrat	Dimethylglyoxim
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	Dithiooxamid
Triphenylphosphine oxide	2,2':6',2'' - Terpyridine
2- Mercaptopyrimidine	1-Benzylimidazole
Pyridine 2,6 dicarboxylid acid	Nitroso-R-Salt
Rhodizonic acid disodium salt	5- Sulfosalicylic acid
Triphenyl phosphine sulphide	Thiourea
4-Nitro-o-phenyldiamine	a- Benzoin oxime
syn-2-Dyridinealdoxime	Dithizone

Η μεμβράνη εναποτίθεται κάθε φορά στην επιφάνεια του λεπτού φιλμ σε τέσσερα επαναλαμβανόμενα στρώματα των 6 μL το καθένα. Κάθε στρώμα τοποθετήθηκε αφού είχε στεγνώσει το προηγούμενο. Το κύπελλο με τη μεμβράνη τοποθετήθηκε στον πυθμένα ποτηριού με 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου με περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$. Μετά την πάροδο 18 ωρών υπό ανάδευση, τα κύπελλα ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό, αφέθηκαν να στεγνώσουν και αναλύθηκαν με EDXRF-Si-PIN (La κορυφή λευκοχρύσου). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Απόδοση λευκόχρυσου (Λα) όπως λαμβάνεται από μεμβράνες με διαφορετικούς συμπλοκοποιητικούς παράγοντες (περιεκτικότητα λευκόχρυσου 200 μg/L, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Φαίνεται ότι κάποιοι συμπλοκοποιητές δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε όξινο pH, ενώ κάποιοι άλλοι δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε ουδέτερο pH. Οι συμπλοκοποιητές που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ικανότητα πρόσδεσης του μετάλλου είναι ο φωσφορικός τριφαινυλεστέρας, η διθειζόνη και η συν-2-δυριδιναλδοξίμη.

Για το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων που ακολουθούν επιλέχθηκε η προσθήκη του φωσφορικού τριφαινυλεστέρα, επειδή έχει αντίστοιχα ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο σε όξινο όσο και σε ουδέτερο pH. Είναι γνωστό ότι τα υδατικά δείγματα, κατά τη δειγματοληψία και τη μεταφορά τους συχνά πρέπει να οξινίζονται, επομένως το pH είναι μια παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Ωστόσο για κάποιες πειραματικές δοκιμές, όπως είναι η στοιχειακή χαρτογράφηση δύο διαστάσεων, προτιμήθηκε η χρήση της διθειζόνης.

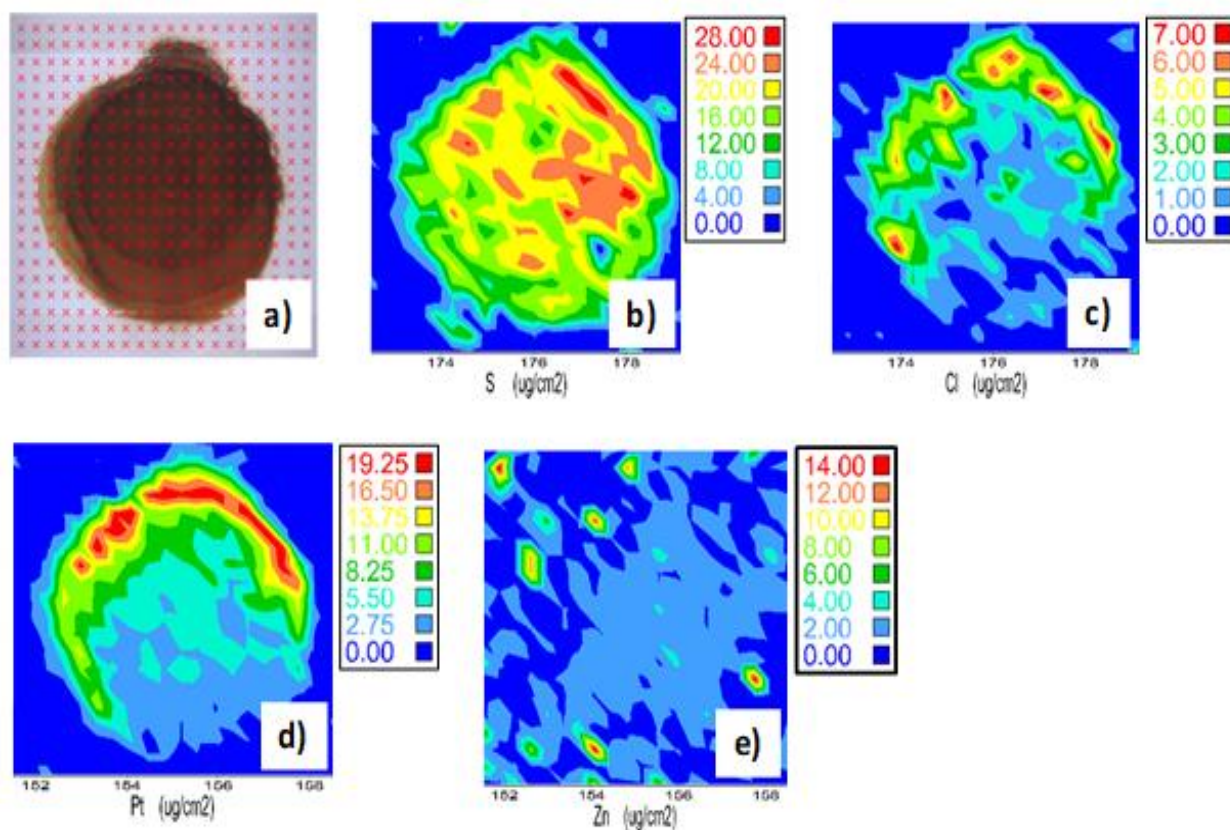
Η διαδικασία παρασκευής της υγρής μεμβράνης είναι απλή, και η ποσότητα που καταναλώνεται για κάθε πειραματική δοκιμή είναι τόσο μικρή, που δεν υπάρχει καμία ανάγκη να επαναχρησιμοποιηθεί. Περισσότερες από 200 διαφορετικές μεμβράνες τεσσάρων στρωμάτων μπορούν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα με μόλις 2 mL υγρής μεμβράνης.

Προσδιορίστηκε τέλος πειραματικά η πυκνότητα της υγρής αυτής μεμβράνης (d), ζυγίζοντας ορισμένο όγκο μεμβράνης. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 5 φορές, και η πυκνότητα προσδιορίστηκε $d=0,8819\pm0,0028$ g/mL, ενώ, από τη βιβλιογραφία, η πυκνότητα του καθαρού διαλύτη THF είναι $d_{\text{THF}}=0,8892$ g/mL.

5.8. Στοιχειακή χαρτογράφηση δύο διαστάσεων (Micro-EDXRF analysis & mapping)

Η ανάλυση των μεμβρανών και η στοιχειακή κατανομή στην επιφάνεια του φιλμ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματομέτρου EDXRF μικρής κηλίδας (Micro-EDXRF-SDD) και χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη που περιείχε συμπλοκοποιητή τη διθειζόνη, η οποία έχει ένα άτομο θείου στο μόριό της.

Ελέγχοντας την κατανομή του θείου στη μάζα του στίγματος στερεής μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ, ελέγχθηκε και η κατανομή του ίδιου του συμπλοκοποιητή στη μάζα του στίγματος στερεής μεμβράνης που προκύπτει μετά την απόθεση της υγρής μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ. Με την 2-D στοιχειακή χαρτογράφηση, εξετάστηκε ένας πολύ μεγάλος αριθμός σημείων της στερεής μεμβράνης ως προς τη σύστασή τους σε διάφορα στοιχεία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 11.



Σχήμα 11. Στοιχειακή χαρτογράφηση μιας συμπλοκοποιητικής μεμβράνης με διθειζόνη ως συμπλοκοποιητή (περιεκτικότητα λευκοχρύσου 200 µg/L, όγκος δείγματος 100 mL).

- a) Πλέγμα 20x20 σημείων για την ανάλυση,
- b) Κατανομή του θείου που βρίσκεται στο μόριο της διθειζόνης (γραμμή La),
- c) Κατανομή χλωρίου (γραμμή Ka),
- d) Κατανομή λευκόχρυσου (γραμμή La) και
- e) Κατανομή ψευδαργύρου (γραμμή Ka) στην μεμβράνη.

Στο Σχήμα 11(a) φαίνεται μια μεγεθυμένη φωτογραφία του στίγματος που αφήνει η στερεή μεμβράνη στην επιφάνεια του φιλμ. Φαίνονται επίσης τα σημεία που εξετάστηκαν ως προς τη σύστασή τους, πρόκειται για 400 σημεία σε ένα πλέγμα 20x20 σημείων ανάλυσης.

Στο Σχήμα 11(b) φαίνεται η κατανομή του θείου (S) στη μάζα του στίγματος της μεμβράνης, που αποκαλύπτει την κατανομή της διθειζόνης στη μεμβράνη, μια και το θείο βρίσκεται στο

μόριό της. Προκύπτει ότι ο συμπλοκοποιητής κατανέμεται σχετικά ομοιογενώς και στις δύο διαστάσεις της μεμβράνης, ως αποτέλεσμα των τεσσάρων διακριτών στρωμάτων μεμβράνης που εφαρμόστηκαν.

Στο Σχήμα 11(d) φαίνεται η κατανομή του λευκόχρυσου στη μεμβράνη. Φαίνεται ότι αυτή, επηρεάζεται κυρίως από δύο παράγοντες. Αφενός φαίνεται ότι ο λευκόχρυσος εμφανίζεται όπου υπάρχει σχετικά αυξημένη ποσότητα συμπλοκοποιητή. Ταυτόχρονα εμφανίζεται κατά προτίμηση στα όρια της μεμβράνης, λόγω συνύπαρξης κάποιων γεωγραφικών χαρακτηριστικών που είναι αδύνατο να προσδιοριστούν με ακρίβεια.

Δεδομένου ότι η μεμβράνη μπορεί να συμπλέκει ανιόντα, καταλαβαίνουμε από την κατανομή του χλωρίου στο Σχήμα 11(c) ότι η ανιοντική μορφή του λευκόχρυσου, που συμπλέκεται και δεσμεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης, είναι ένα σύμπλοκο με χλώριο, το οποίο “οδηγεί” το λευκόχρυσο στην μεμβράνη πριν σχηματίσει σταθερά σύμπλοκα με το συμπλοκοποιητή.

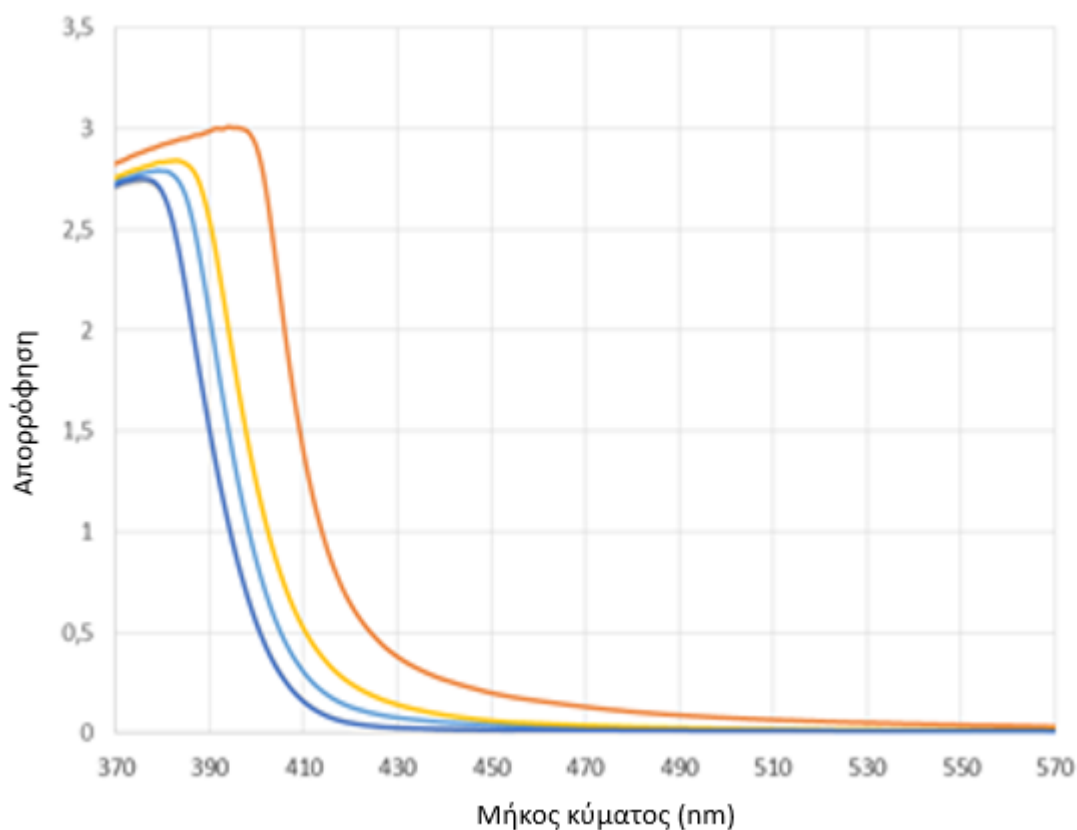
Τέλος στο Σχήμα 11(e) φαίνεται η κατανομή του ψευδαργύρου που είναι ένα στοιχείο του οποίου η κορυφή Κα στο XRF φάσμα παρεμβάλλεται στην κορυφή La του λευκόχρυσου. Συγκρίνοντας τα Σχήματα 11(b) και 11(e) καταλαβαίνουμε ότι ο ψευδάργυρος δεν έχει καμία ομοιότητα και σύνδεση με τον συμπλοκοποιητή και η κατανομή του είναι εντελώς τυχαία.

5.9. Παλαίωση της υγρής μεμβράνης.

Πειραματικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι η υγρή μορφή της μεμβράνης πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (1-2 ημέρες) για καλύτερη απόδοση, και ότι με την πάροδο του χρόνου η απόδοσή της μειώνεται δραστικά. Αυτό είναι ένα ευρύτερο πρόβλημα γνωστό επίσης στη βιβλιογραφία ως κιτρίνισμα των πολυμερών [117]. Για την ακριβή αποτίμηση αυτής της παρατήρησης εξετάστηκε, με τη χρήση της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), η επίδραση του χρόνου στη γήρανση του διαλύματος της υγρής μεμβράνης.

Στο Σχήμα 12 το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους –ορατού (UV-Vis) της υγρής μεμβράνης δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου γήρανσης της. Όπως φαίνεται, ένα φρέσκο διάλυμα μεμβράνης που έχει διατηρηθεί για μία ημέρα σε ψυγείο (4°C), και ένα διάλυμα μεμβράνης σε

THF που έχει διατηρηθεί για 8 ημέρες σε κατάψυξη (-15°C) έδωσαν το ίδιο φάσμα. Από την άλλη πλευρά, το φάσμα μιας μεμβράνης που έχει διατηρηθεί για 8 ημέρες σε ψυγείο (4°C) εμφανίζει μια μετατόπιση απορρόφησης (shift) σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το φάσμα μιας μεμβράνης που έχει παραμείνει για 8 ημέρες σε θερμοκρασία εργαστηριακού περιβάλλοντος εμφανίζει μια ακόμη μεγαλύτερη μετατόπιση και τέλος μια μεμβράνη που έχει παραμείνει για 1 μήνα σε θερμοκρασία εργαστηριακού περιβάλλοντος δείχνει να έχει τη μεγαλύτερη μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης της. Αυτές οι μετατοπίσεις αποδίδονται σε σταδιακή οξειδωση του πολυμερούς, από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας με την παρουσία φωτός, και σχηματισμό καρβονυλίων στους C της ανθρακικής αλυσίδας. Οι ομάδες αυτές απορροφούν στην υπεριώδη ακτινοβολία και την ιώδη περιοχή, δίνοντας τη χαρακτηριστική ελαφριά κίτρινη όψη και προκαλούν αλλοίωση της μεμβράνης. Έτσι καταλαβαίνουμε ότι το υγρό διάλυμα της μεμβράνης πρέπει να χρησιμοποιηθεί αμέσως μετά την παραγωγή του ή να διατηρηθεί σε κατάψυξη για λίγες μέρες.



Σχήμα 12. Τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους–ορατού (UV-Vis) του διαλύματος της μεμβράνης σε διαλύτη THF δίνονται ως συνάρτηση του χρόνου που έχει περάσει από τη στιγμή παρασκευής του διαλύματος:

Η γκρι και η σκούρα μπλε γραμμές αντίστοιχα, που εμφανίζονται ως μία καμπύλη στα αριστερά αφορούν ένα φρέσκο παρασκευασμένο διάλυμα μεμβράνης που διατηρείται για μία ημέρα σε ένα ψυγείο (4°C) και ένα διάλυμα μεμβράνης σε THF που διατηρήθηκε σε καταψύκτη (-15°C) για 8 ημέρες.

Η ανοιχτή μπλε γραμμή αφορά διάλυμα μεμβράνης που διατηρήθηκε για 8 ημέρες σε ψυγείο (4 °C).

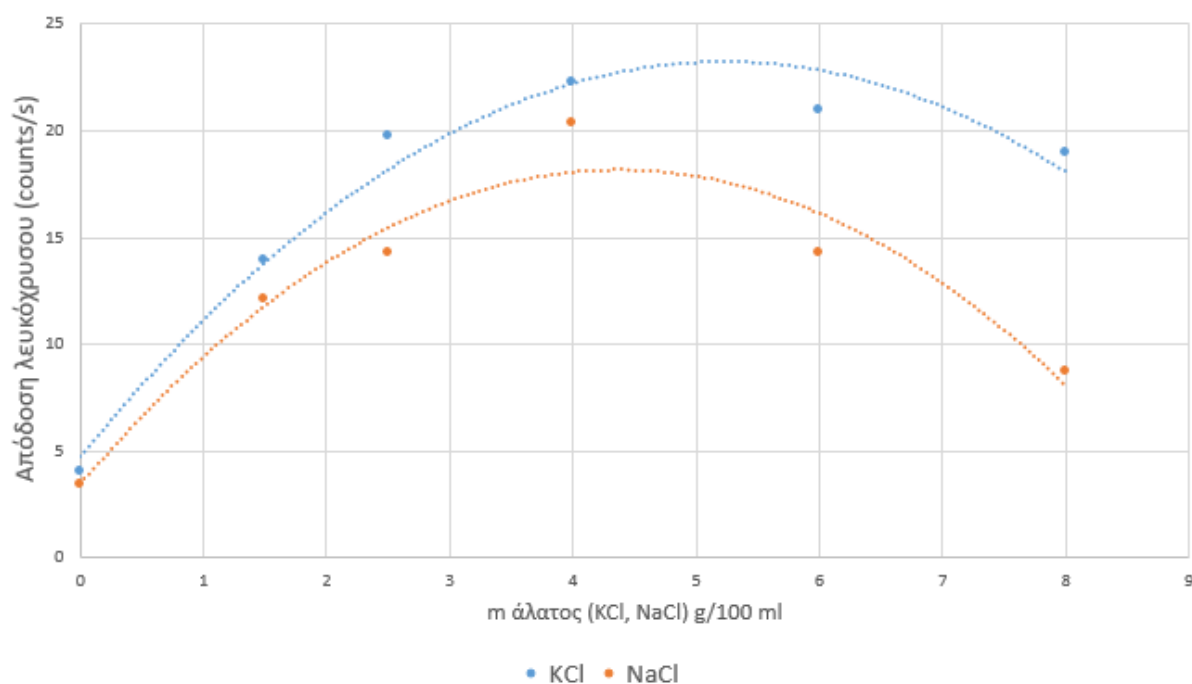
Η κίτρινη γραμμή αφορά διάλυμα μεμβράνης που διατηρείται σε συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου στο σκοτάδι για 8 ημέρες και τέλος,

Η κόκκινη γραμμή δεξιά αφορά μεμβράνη που διατηρείται σε συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου για 1 μήνα.

5.10. Προσθήκη αλάτων χλωριούχου καλίου και χλωριούχου νατρίου στο υδατικό διάλυμα

Σε προηγούμενη εργασία του εργαστηρίου με συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, είχε παρατηρηθεί ότι η ικανότητα της μεμβράνης να δεσμεύει μεταλλικά ιόντα μπορούσε να αυξηθεί σε περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο, όπως η περίπτωση του θαλασσινού νερού [118]. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η επίδραση που θα είχε η παρουσία διαφόρων αλάτων στο υδατικό διάλυμα στην ικανότητα πρόσδεσης του λευκόχρυσου στην επιφάνεια της μεμβράνης.

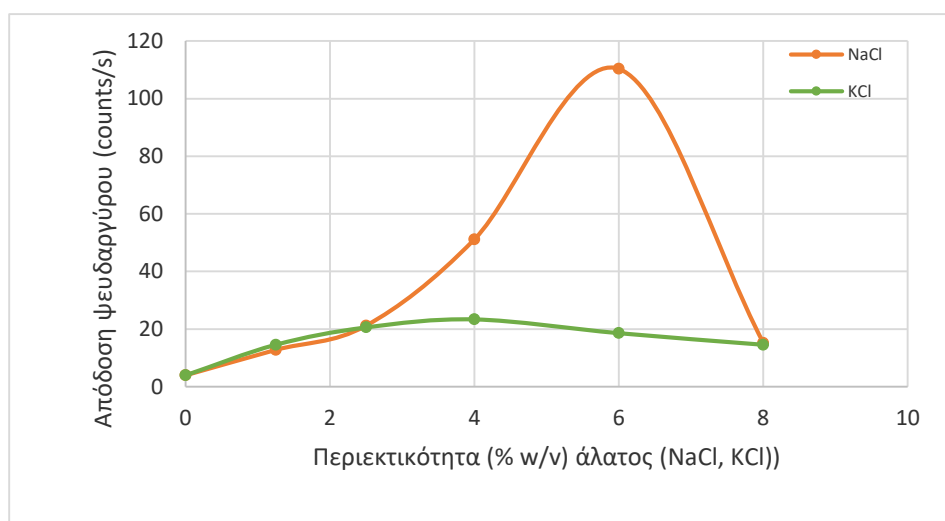
Σε 100 mL νερού βρύσης, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε τελική περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$, προστέθηκε ποσότητα στερεού χλωριούχου νατρίου ή χλωριούχου καλίου, προκειμένου να εξεταστεί πώς επηρεάζουν την απόδοση ακτίνων Χ του λευκόχρυσου. Έγινε διερεύνηση για να βρεθεί η βέλτιστη περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε αλάτι. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 13.



Σχήμα 13. Η επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τη συλλογή λευκόχρυσου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του υδατικού δείγματος σε χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο κάλιο (περιεκτικότητα λευκόχρυσου 200 $\mu\text{g/L}$, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Φαίνεται ότι υπάρχει αύξηση στην απόδοση ακτίνων Χ του λευκόχρυσου παρουσία και των δύο αυτών αλάτων στο υδατικό διάλυμα μέχρι την περιεκτικότητα 4 % w/v, πάνω από την

οποία προκύπτει μείωση της απόδοσης του. Η αύξηση της απόδοσης του λευκόχρυσου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του χλωριούχου καλίου σε σχέση με το χλωριούχο νάτριο. Ταυτόχρονα, παρουσία αυτών των αλάτων στο υδατικό διάλυμα υπάρχει αύξηση και στην απόδοση των ακτίνων Χ του ψευδαργύρου, η οποία δεν είναι επιθυμητή. Η κορυφή K_{β} ($K_{\beta}= 9,57 \text{ keV}$) του ψευδαργύρου συμπίπτει με την κορυφή L_{α} ($L_{\alpha} = 9,44 \text{ keV}$) του λευκόχρυσου, γι' αυτό είναι απαραίτητο να γίνει η κατάλληλη διόρθωση, ώστε η απόδοση του λευκόχρυσου να καταγραφεί με σαφήνεια εξαλείφοντας τις επικαλύψεις.



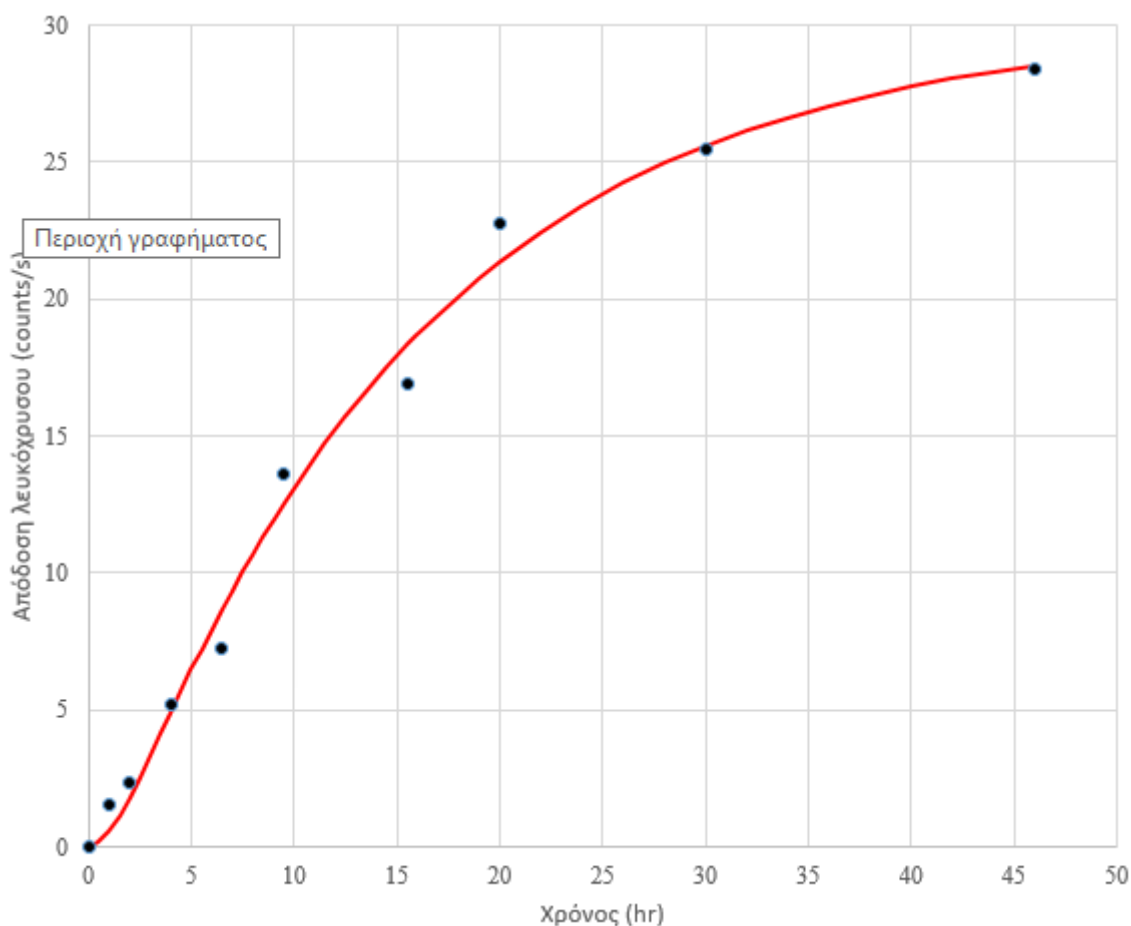
Σχήμα 14. Η επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης για τη συλλογή ψευδαργύρου που προκύπτει από την προσθήκη στερεού χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου καλίου στο νερό της βρύσης (περιεκτικότητα λευκόχρυσου $200 \mu\text{g/L}$, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Η αύξηση της απόδοσης του ψευδαργύρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 14, είναι αισθητά μεγαλύτερη κατά την προσθήκη στο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου από ό,τι χλωριούχου καλίου. Αυτός είναι ένας δεύτερος σημαντικός λόγος για να προκριθεί η προσθήκη χλωριούχου καλίου έναντι του χλωριούχου νατρίου στο υδατικό διάλυμα. Η περιεκτικότητα χλωριούχου καλίου που επιλέχθηκε για τα επόμενα πειράματα είναι $4\% \text{ w/v}$,

γιατί σε αυτή την περιεκτικότητα η καμπύλη του Σχήματος 13 εμφανίζει το μέγιστο. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε 4 φορές για καλύτερη στατιστική.

5.11. Χρόνος εξισορρόπησης (equilibration time)

Εξετάστηκε ο χρόνος εξισορρόπησης που απαιτείται να παραμείνει η μεμβράνη στο υδατικό διάλυμα για να γίνει η δέσμευση του λευκόχρυσου στην επιφάνεια τεσσάρων στρώσεων μεμβράνης. Το υδατικό δείγμα ήταν 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, βρισκόταν σε συνεχή ανακίνηση, και η συγκέντρωσή του σε λευκόχρυσο ήταν 200 $\mu\text{g/L}$. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε 3 φορές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 15.



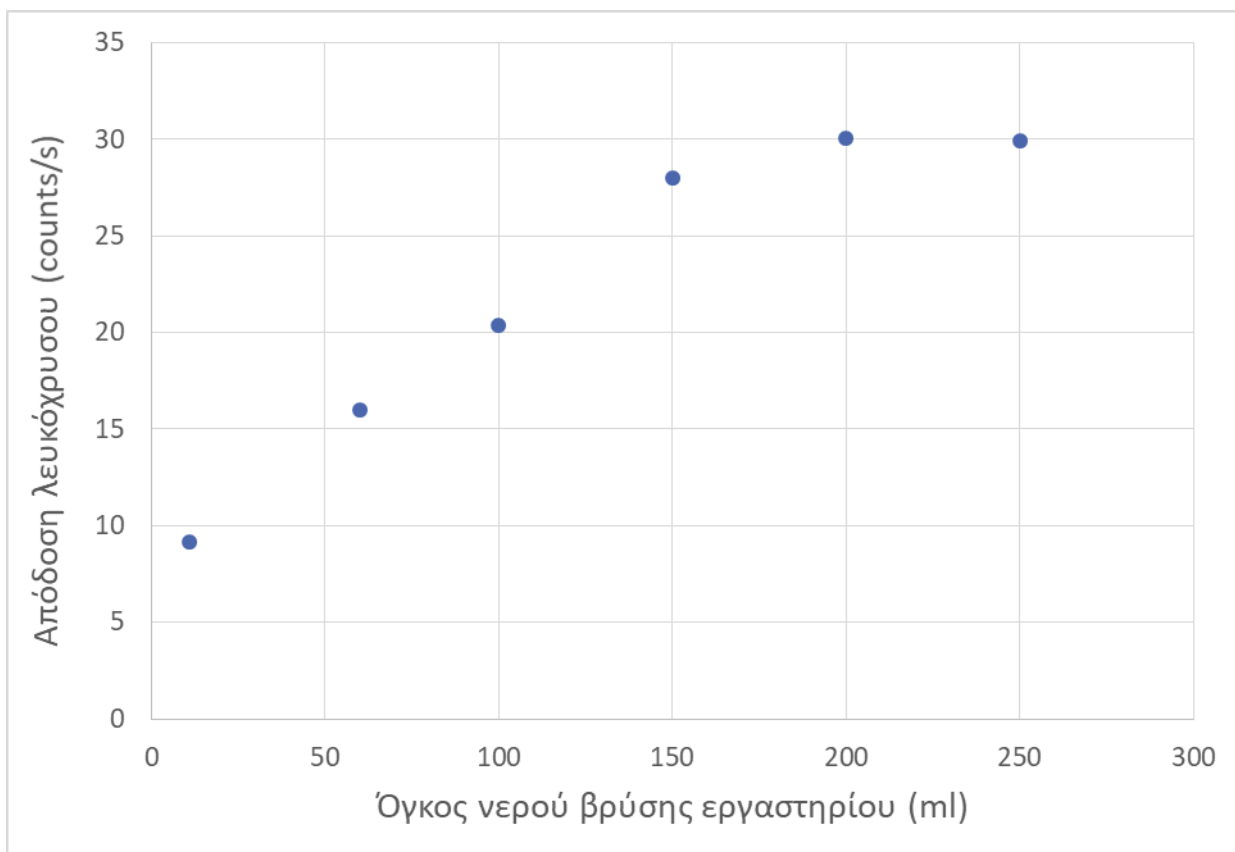
Σχήμα 15. Απόδοση λευκόχρυσου (κορυφή I_{α}) ως συνάρτηση του χρόνου για την εξισορρόπηση της μεμβράνης (περιεκτικότητα διαλύματος σε λευκόχρυσο 200 $\mu\text{g/L}$, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Φαίνεται ότι η δέσμευση του λευκόχρυσου στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι μια διαδικασία που απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και δεν μπορεί να γίνει σε λίγες μόνο ώρες. Καθώς φαίνεται να υπάρχει ένας σύντομος χρόνος επώασης στην αρχή του διαγράμματος, στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκε ένα κινητικό μοντέλο διαδοχικής αντίδρασης (κόκκινη γραμμή, $k_1 = 0,067 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,731 \text{ s}^{-1}$) [119]. Για τα επόμενα πειράματα επιλέχθηκε ένας τυπικός χρόνος εξισορρόπησης 24 ωρών.

5.12. Όγκος δείγματος

Εξετάστηκε πως επηρεάζεται η απόδοση της μεμβράνης όταν μεταβάλλεται ο όγκος του υδατικού δείγματος. Παρασκευάστηκαν διαφορετικά διαλύματα νερού της βρύσης, με προσθήκη χλωριούχου καλίου σε περιεκτικότητα 4% w/v, οξινισμένα σε pH=4, στα οποία εισήχθη πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου, σε περιεκτικότητα 200 µg/L. Ο όγκος των διαλυμάτων ήταν 12 mL – 250 mL. Σε κάθε διάλυμα βυθίστηκε μεμβράνη σταθεροποιημένη στην επιφάνεια φιλμ και τα υδατικά δείγματα, μαζί με τη μεμβράνη, αφέθηκαν σε ανακίνηση για 24 ώρες. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε 4 φορές. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στο Σχήμα 16.

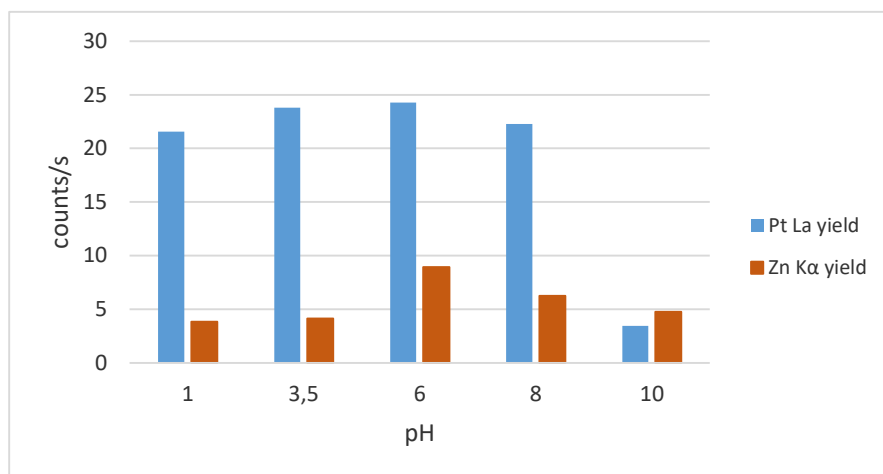
Βλέπουμε στο Σχήμα ότι όταν αυξήθηκε ο όγκος του υδατικού δείγματος, αυξήθηκε αντίστοιχα και η απόδοση της μεμβράνης (δεδομένου ότι υπάρχει πολύ μικρότερη «εξάντληση» του διαλύματος ως προς το αναλυόμενο στοιχείο), έως ότου ο όγκος έγινε 200 mL. Σε όγκο μεγαλύτερο από αυτό, δεν προέκυψε περεταίρω αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης. Η μέγιστη ανάκτηση του λευκόχρυσου από το διάλυμα προσδιορίστηκε ίση με 40 % και αφορούσε όγκο υδατικού δείγματος 12 mL. Όσο αυξανόταν ο όγκος του υδατικού δείγματος, υπήρχε μια ακόλουθη μείωση στην ανάκτηση της μεμβράνης. Αυτό οφείλεται στο ότι η επιφάνεια της μεμβράνης ήταν ένα μικρό κυκλικό αποτύπωμα ακτίνας 3,5 mm. Η χωρητικότητα και η απόδοση της μεμβράνης θα μπορούσαν να αυξηθούν εάν μπορούσε να αυξηθεί ανάλογα η επιφάνεια της. Ωστόσο, εξαιτίας των περιορισμών που θέτει η στερεή γωνία ανίχνευσης της XRF, οποιαδήποτε αύξηση στην επιφάνεια της μεμβράνης δεν θα είχε κανένα νόημα.



Σχήμα 16. Η επίδραση του όγκου του υδατικού δείγματος στην απόδοση της μεμβράνης στη συλλογή λευκόχρυσου L_a (περιεκτικότητα λευκόχρυσου 200 $\mu\text{g/L}$).

5.13. Επίδραση pH

Εξετάστηκε αν και πώς μεταβάλλεται η απόδοση της μεμβράνης κατά την μεταβολή του pH του υδατικού δείγματος. Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα νερού βρύσης όγκου 100 mL, στα οποία είχαν προστεθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$. Στα διαλύματα έγινε προσθήκη στερεού χλωριούχου καλίου, τέτοια ώστε η τελική περιεκτικότητα να ήταν 4% w/v. Τα διαλύματα οξινίστηκαν με τη σωστή ποσότητα διαλύματος HCl 1 M και αλκαλοποιήθηκαν με τη σωστή ποσότητα διαλύματος NH_3 9M, ώστε να προκύψουν διαλύματα διαφορετικού pH. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε 4 φορές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17. Η επίδραση του pH στην απόδοση του λευκόχρυσου και του ψευδάργυρου αντίστοιχα (περιεκτικότητα λευκόχρυσου 200 $\mu\text{g/L}$, όγκος δείγματος 100 mL).

Από το παραπάνω διάγραμμα καταλαβαίνουμε ότι η απόδοση του λευκόχρυσου, στο μεγαλύτερο μέρος της κλίμακας του pH είναι σταθερή, εκτός από το αλκαλικό pH ($\text{pH} \geq 10$) όπου η μεμβράνη δεν μπορεί να συμπλοκοποιήσει το λευκόχρυσο. Στο ίδιο διάγραμμα (Σχήμα 18) φαίνεται η αντίστοιχη απόδοση του ψευδαργύρου που μπορεί να παρεμποδίσει την λευκόχρυσο. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι η απόδοση του ψευδαργύρου είναι χαμηλότερη σε όξινο pH, παρόλο που δεν μεταβάλλεται η απόδοση του λευκόχρυσου, επιλέχθηκε το πείραμα γραμμικότητας που ακολουθεί να γίνει σε όξινο pH (pH 4).

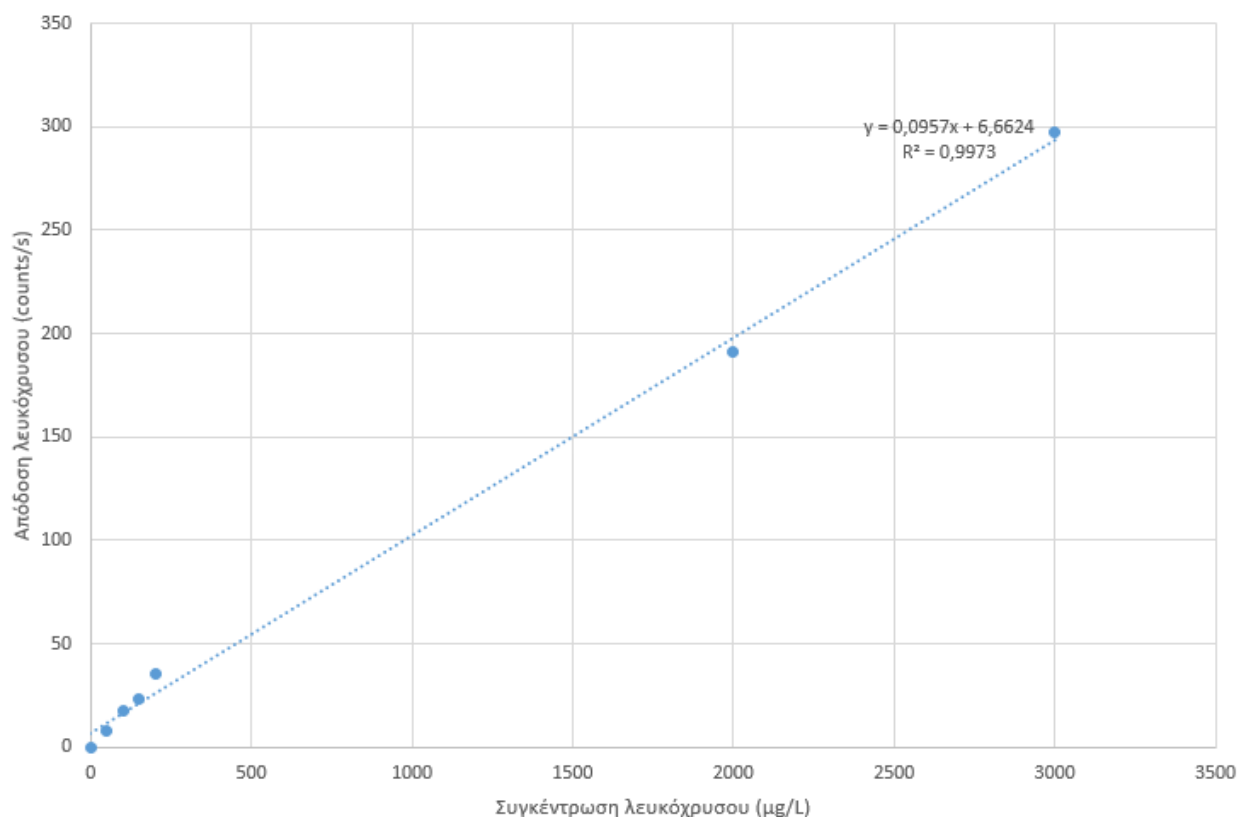
5.14. Γραμμικότητα και ελάχιστο όριο ανίχνευσης

Για το πείραμα γραμμικότητας το εύρος περιεκτικότητας του λευκόχρυσου ήταν 0-3 mg/L . Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν διαλύματα με περιεκτικότητα 0, 50 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$, 150 $\mu\text{g/L}$, 200 $\mu\text{g/L}$, 2000 $\mu\text{g/L}$, 3000 $\mu\text{g/L}$. Το λευκό σήμα (blank) λήφθηκε από μεμβράνες που βυθίστηκαν σε νερό βρύσης του εργαστηρίου χωρίς καθόλου λευκόχρυσο και δεν παρατηρήθηκε κανένα σήμα ακτίνων X λευκόχρυσου κατά την ανάλυση με EDXRF-Si-PIN.

Σε κάθε διάλυμα προστέθηκε στερεό χλωριούχο κάλιο σε περιεκτικότητα 4% w/v και το pH ρυθμίστηκε στην τιμή $\text{pH}=4$ για να περιοριστεί το σήμα του ψευδαργύρου. Ο όγκος υδατικού δείγματος ήταν 250 mL νερό βρύσης του εργαστηρίου, στο οποίο προσθέτονταν η κατάλληλη

ποσότητα πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου 1000 mg/L. Η μεμβράνη παρέμενε μέσα στο διάλυμα για 24 ώρες υπό συνεχή ανακίνηση. Κάθε πειραματική δοκιμή επαναλήφθηκε 4 φορές, και τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 18.

Επιτεύχθηκε πολύ καλή γραμμικότητα ($R^2=0,993$), που σημαίνει ότι οι μεμβράνες ανταποκρίνονται πολύ ικανοποιητικά τόσο σε μικρές συγκεντρώσεις λευκόχρυσου, όσο και σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, χωρίς να μειώνεται καθόλου η απόδοσή τους.



Σχήμα 18. Γραμμικότητα της απόδοσης ακτίνων X Pt (La) με την παρουσία χλωριούχου καλίου σε οξινισμένα δείγματα νερού βρύσης.

Τέλος, προσδιορίστηκε το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του λευκόχρυσου ως τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης υποβάθρου (background).

$$\text{Minimum detection limit} = 3 \cdot \sqrt{\text{background}} \quad [120]$$

Για όγκο υδατικού δείγματος 250 mL και χρόνος εξισορρόπησης 24 ωρών το ελάχιστο όριο ανίχνευσης λευκόχρυσου, από ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα, με ανίχνευση με XRF-Si-PIN για 1000 s, υπολογίστηκε ίσο με 4 μg/L.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ

ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (ED-XRF-SDD) ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΑ ng/L (ppt)

Οι πειραματικές δοκιμές που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο έγιναν με την εφαρμογή του συστήματος EDXRF-SDD.

6.1. Διερεύνηση του τρόπου εισαγωγής της μεμβράνης στο υδατικό διάλυμα

Το διάλυμα της υγρής μεμβράνης παρασκευάστηκε με διάλυση των συστατικών που φαίνονται στον Πίνακα 1 σε διαλύτη THF. Τα συστατικά της υγρής μεμβράνης αφήνονταν υπό έντονη ανάδευση για αρκετές ώρες, μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή τους.

EVA	75 mg
DBP	300 mg
DTNB	15 mg
Aliquat-336	100 mg
Συμπλοκοποιητής (Triphenylphosphate)	50 mg
THF	5mL

Σε όλες τις προηγούμενες πειραματικές δοκιμές, αλλά και αυτές που έχουν ως τώρα δημοσιευτεί από το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης [86, 107, 111, 118], η μεμβράνη είχε ένα πολύ μικρό αποτύπωμα πάνω στην επιφάνεια λεπτού φιλμ, το οποίο είχε ακινητοποιηθεί σε κυλινδρικά πλαστικά κύπελλα δειγματοφορείς XRF (cup) που βυθίζονταν στον πυθμένα του ποτηριού που περιείχε το υδατικό διάλυμα. Χωρίς ανάδευση

του υδατικού διαλύματος, η ικανότητα δέσμευσης του μετάλλου πάνω στην μεμβράνη ήταν εξαιρετικά περιορισμένη, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ακόμα όμως και υπό ανάδευση, η επαφή του μετάλλου με τη μεμβράνη δεν ήταν επαρκής, με αποτέλεσμα να διαπιστώνεται, στις πειραματικές δοκιμές που αναφέρθηκαν ως τώρα, σχετικά χαμηλό ποσοστό δέσμευσης. Για να αυξηθεί η επαφή της μεμβράνης με τα ιόντα του διαλύματος και να αυξηθεί το ποσοστό δέσμευσης του μετάλλου πάνω στη μεμβράνη, έγιναν δοκιμές για διαφορετικούς τρόπους εισαγωγής της μεμβράνης στο υδατικό διάλυμα.

α. Επαναλαμβανόμενες κηλίδες στην επιφάνεια του φιλμ

Στο 5^ο κεφάλαιο, από το πείραμα της χαρτογράφησης και της στοιχειακής κατανομής στην επιφάνεια του φιλμ, έγινε η διαπίστωση ότι ο συμπλοκοποιητής κατανέμεται κυρίως στην περιφέρεια του στερεού αποτυπώματος, και ο λευκόχρυσος δεσμεύεται, στο μεγαλύτερο μέρος του, σε αυτή την περιφέρεια. Έτσι, έγινε προσπάθεια η μεμβράνη να εναποτεθεί στην επιφάνεια του λεπτού φιλμ, στη μορφή πολλών, πολύ μικρών κηλίδων που θα περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό από περιφέρειες, όπως φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί.



Ποσότητα μεμβράνης από 1-10 μL αφήνονταν σταδιακά στην επιφάνεια του φιλμ σε μια νοητή κυκλική έκταση διαμέτρου περίπου 1 cm, δημιουργώντας πολύ μικρές κηλίδες, όγκου 0,1 μL ή λιγότερο η κάθε μία. Τα κύπελλα εισάγονταν σε 250 mL υδατικού διαλύματος, το οποίο είχε οξινιστεί σε pH 4, είχε γίνει προσθήκη άλατος KCl σε περιεκτικότητα 4 % w/v και είχε εισαχθεί σε αυτό πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$. Κάθε δοκιμή επαναλήφθηκε 5 φορές. Κάποιες από αυτές τις δοκιμές είχαν αρκετά καλά αποτελέσματα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2. Αυτό σημαίνει ότι ο λευκόχρυσος δεσμευόταν όντως στην κυκλική περιφέρεια των κηλίδων. Το σοβαρό μειονέκτημα της διαδικασίας ήταν ότι

καταγράφηκε μεγάλη τιμή σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD), η διαδικασία δηλαδή δεν μπορούσε να είναι ιδιαίτερα επαναλήψιμη, και γι' αυτό η διαδικασία δεν προκρίθηκε.

Πίνακας 2: Απόδοση της μεμβράνης, ως προς τη δέσμευση λευκόχρυσου, που έχει τοποθετηθεί στην επιφάνεια φιλμ, υπό τη μορφή πολλών επαναλαμβανόμενων κηλίδων, όγκου 0,1 μL ή λιγότερο η καθεμία.

Όγκος μεμβράνης	Απόδοση λευκόχρυσου [Counts/(s*ppb)]	RSD
10 μL	2,7	40 %
1 μL	0,7	65 %

β. Μεμβράνες πάνω στους μαγνητικούς αναδευτήρες

Επαναλαμβανόμενες, πολύ μικρές κηλίδες μεμβράνης τοποθετήθηκαν, με μεγάλη προσοχή, πάνω στην επιφάνεια μαγνήτη μήκους 6 cm. Σε κάθε κηλίδα τοποθετούνταν επαναλαμβανόμενα στρώματα από 4-6 μL υγρής μεμβράνης. Κάθε στρώμα τοποθετούνταν ακριβώς πάνω στο προηγούμενο που είχε στεγνώσει και στερεοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου ή κάτω από λάμπα IR. Δοκιμάστηκαν να τοποθετηθούν στην επιφάνεια του μαγνήτη από 2 έως 6 διακριτές κηλίδες της μεμβράνης, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες που ακολουθούν.

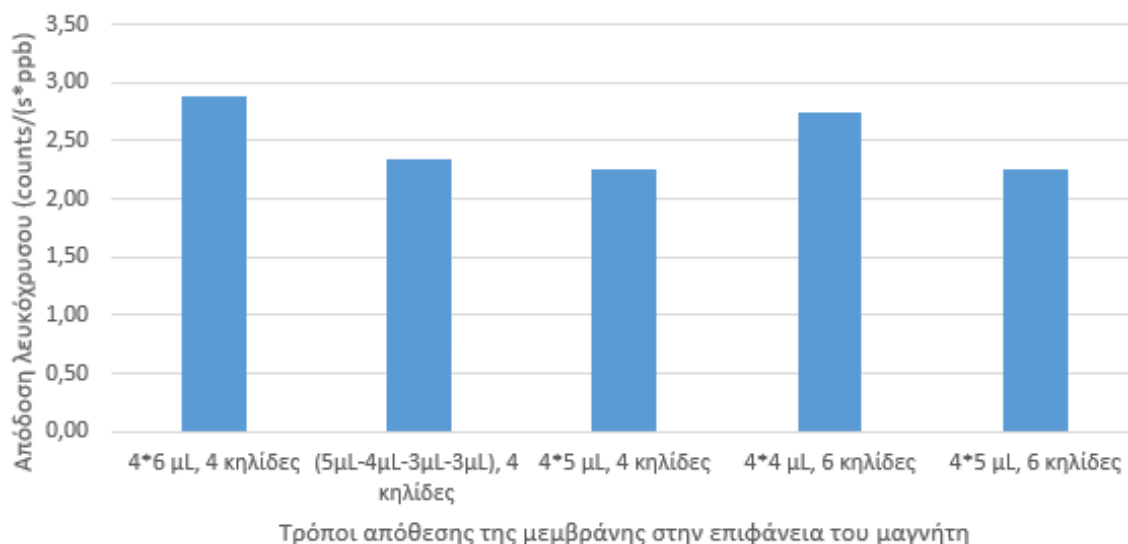


Εξετάστηκαν διαφορετικές περιπτώσεις εναπόθεσης, όπου κάθε κηλίδα μπορούσε να φέρει 4 επαναλαμβανόμενα ίδια στρώματα των 4 μL ή 5 μL ή 6 μL , ή 4 στρώματα διαφορετικού όγκου ώστε να προκύπτουν ομόκεντροι κύκλοι μειούμενης διαμέτρου. Οι μαγνήτες τίθενται υπό ανάδευση σε 250 mL υδατικών διαλυμάτων, οξινισμένων σε $\text{pH}=4$, με προσθήκη άλατος KCl σε περιεκτικότητα 4 % w/v και πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$.

Αφού οι κηλίδες μεμβράνης είχαν στερεοποιηθεί πλήρως, ο μαγνήτης τοποθετούνταν στον πυθμένα του ποτηριού με το υδατικό διάλυμα, με μεγάλη προσοχή για να μην αναποδογυρίσει (δηλαδή να βρεθούν οι κηλίδες μεμβράνης προς τα κάτω), και το σύστημα τίθετο σε συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το τέλος της διαδικασίας, ο μαγνήτης απομακρύνονταν από το υδατικό διάλυμα και οι κηλίδες αποκολλιόνταν από την επιφάνειά του με τη βοήθεια σπάτουλας, τοποθετούνταν σε μικρό φιαλίδιο, όπως φαίνεται στην παραπάνω φωτογραφία, με τη βοήθεια μικροπιπέτας και διαλύονταν ξανά με μικρή ποσότητα διαλύτη THF (περίπου 100 μL).

Το νέο διάλυμα υγρής μεμβράνης επανατοποθετείτο σταδιακά, σε στρώσεις στην επιφάνεια ενός λεπτού φιλμ το οποίο είχε ακινητοποιηθεί σε πλαστικά κύπελλα δειγματοφορέων XRF. Ήταν σημαντικό να δημιουργηθεί αποτύπωμα με διάμετρο μικρότερη από 0,7 cm για να είναι ορατό από τη στερεή γωνία ανίχνευσης του ανιχνευτή XRF, αφού, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, από τη χαρτογράφηση που έγινε διαπιστώθηκε ότι ο λευκόχρυσος προσδένεται, κατά προτίμηση, στα όρια του αποτυπώματος της μεμβράνης. Για να διασφαλιστεί επομένως η πλήρης έκθεση της επαναδιαλυμένης σταγόνας στις ακτίνες X της πηγής, η διάμετρος του αποτυπώματος της μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ πρέπει να είναι εντός του μεγέθους της δέσμης. Τα κύπελλα ακτινοβολήθηκαν με EDXRF -SDD για 300 s.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς την απόδοση του λευκόχρυσου φαίνονται στο Σχήμα 1.



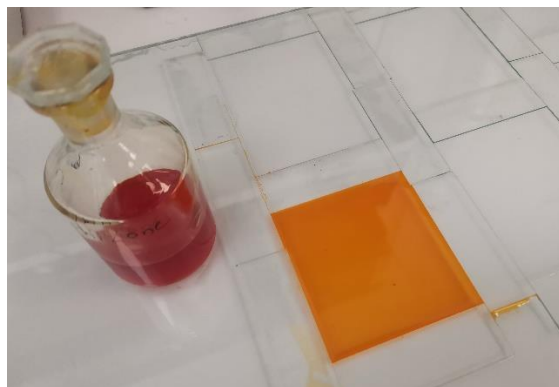
Σχήμα 1: Δέσμευση λευκόχρυσου από συμπλοκοποιητική μεμβράνη, σε συνάρτηση με τον τρόπο απόθεσης της μεμβράνης στην επιφάνεια μαγνήτη μήκους 6 cm.

Φαίνεται ότι, ανεξάρτητα από μικρές διαφοροποιήσεις που υπήρχαν στον τρόπο απόθεσης των κηλίδων πάνω στο μαγνήτη, η απόδοση ήταν αρκετά σταθερή. Προσδιορίστηκε επίσης η ανάκτηση του λευκόχρυσου στην περίπτωση που τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του μαγνήτη 6 κηλίδες μεμβράνης, που η κάθε μία έφερε 4 στρώματα των 5 μL η καθεμία, και ήταν 90%.

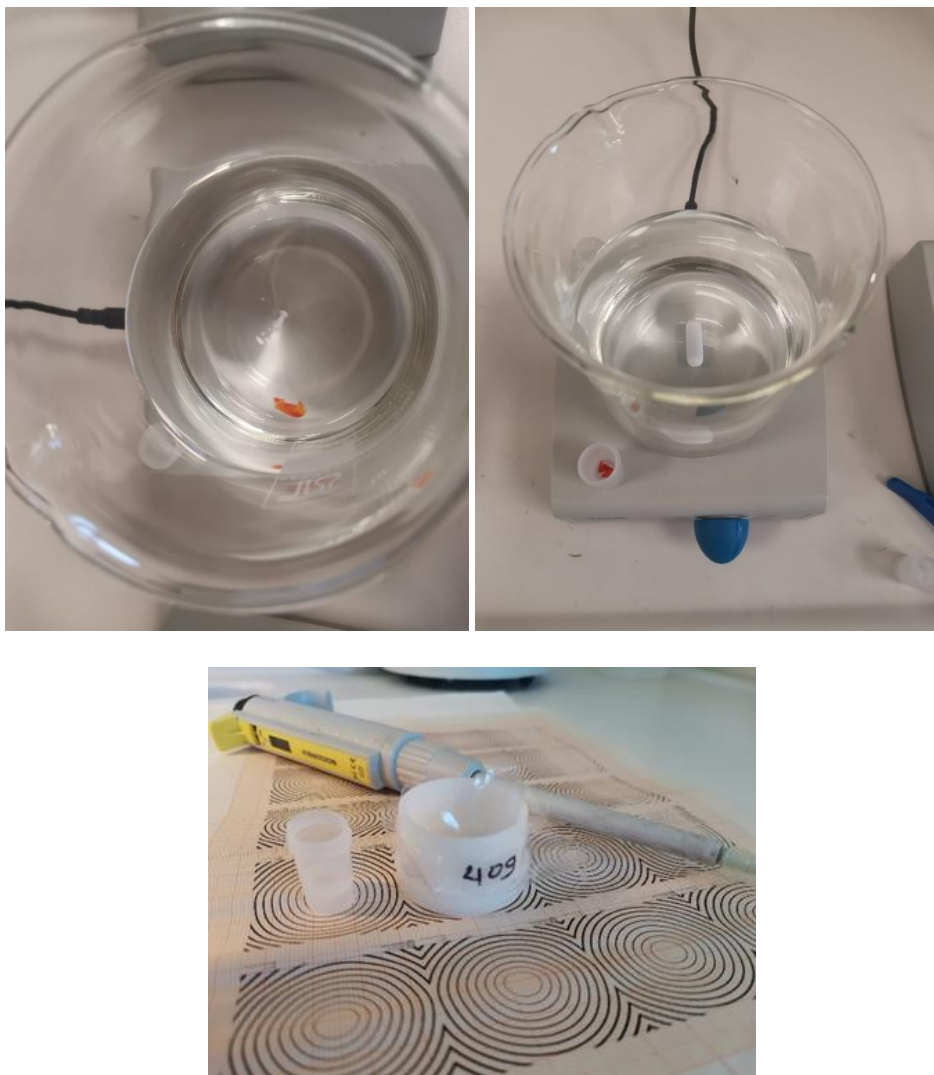
Η διαδικασία αυτή, αν και είχε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, παρουσίασε συγκεκριμένα προβλήματα. Κάποιες κηλίδες απομακρύνονταν από την επιφάνεια του μαγνήτη κατά τη διάρκεια της ανάδευσης και, αν και παρέμεναν και επέπλεαν μέσα στο διάλυμα, ήταν δύσκολο να ανακτηθούν γιατί ήταν πολύ μικρές. Επίσης, ο μαγνήτης μπορούσε να αναποδογυρίσει κατά τη διάρκεια της ανάδευσης και να 'τριφτεί' καθώς περιστρεφόταν, με αποτέλεσμα να καταστραφεί η μεμβράνη στην επιφάνειά του.

γ. Αυτοφερόμενες ελεύθερες μεμβράνες

Δοκιμάστηκε η παρασκευή ελεύθερων μεμβρανών διαφόρων διαστάσεων και μάζας. Η υγρή μεμβράνη εκχύνονταν σε ύαλο ωρολογίου ή σε καλούπια ή σε επίπεδα γυάλινα κελιά, και αφήνονταν για αρκετές ώρες ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης και να παρασκευαστεί ένα ομοιογενές, στερεό, λεπτό και επίπεδο στρώμα μεμβράνης, όπως φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί.



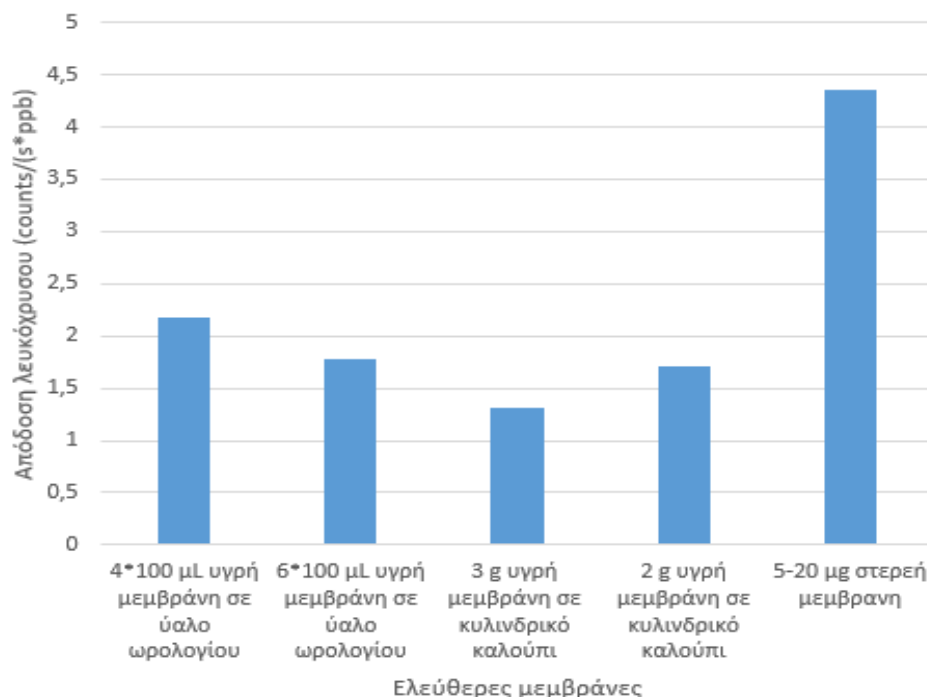
Στις περιπτώσεις που η ποσότητα της υγρής μεμβράνης στην επιφάνεια της υάλου ωρολογίου, ήταν μικρότερη από κάποια ποσότητα (π.χ. <1 g), το πάχος της στερεής μεμβράνης που σχηματιζόταν ήταν τόσο μικρό που ήταν αδύνατος ο χειρισμός της ως ελεύθερη μεμβράνη. Έτσι επιλέχτηκε η τοποθέτηση, στην επιφάνεια της υάλου ή των επίπεδων κελιών, περίπου 5 g υγρής μεμβράνης. Μετά την στερεοποίησή της προέκυπτε μεμβράνη που μπορούσε να είναι διαχειρίσιμη.



Αυτό το στρώμα μεμβράνης, μπορούσε να αποκολληθεί από την ύαλο ή τα επίπεδα κελιά με τη βοήθεια εργαστηριακής σπάτουλας, και να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή να κοπεί, με λεπτό νυστέρι, στις επιθυμητές διαστάσεις. Τα τεμάχια λεπτής μεμβράνης, με τη μορφή ελεύθερης μεμβράνης, τοποθετούνταν στο εκάστοτε υδατικό διάλυμα που περιείχε πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου. Επειδή η πυκνότητά τους είναι μικρότερη από 1 g/mL, αυτές δεν βυθίζονται στο διάλυμα, αλλά επιπλέουν στην επιφάνειά του. Καθώς το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα, και υπό την επίδραση της δίνης που σχηματίζεται, η μεμβράνη βυθίζεται ελαφρά στον όγκο του διαλύματος και στροβιλίζεται μέσα σε αυτό.

Οι ελεύθερες μεμβράνες εισάγονταν σε 250 mL απιοντισμένου νερού, οξινισμένου σε pH=4, παρουσία KCl σε περιεκτικότητα 4 % w/v και πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 µg/L. Η μεμβράνη αφήνονταν μέσα στο υδατικό διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες, και στη συνέχεια απομακρύνονταν από το διάλυμα με λαβίδα,

τοποθετούνταν σε φιαλίδιο, και διαλύονταν ξανά με μικρή ποσότητα διαλύτη THF, με την ίδια διαδικασία που περιεγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο με τους μαγνήτες. Στο Σχήμα 2 φαίνονται κάποιες από τις δοκιμές που έγιναν με ελεύθερες μεμβράνες.



Σχήμα 2: Απόδοση λευκόχρυσου που δεσμεύεται από διαφορετικής μορφής ελεύθερη μεμβράνη.

Οι ποσότητες που αναφέρονται στις τέσσερις πρώτες στήλες του Σχήματος 2 είναι ποσότητες υγρής μεμβράνης που αφέθηκαν για αρκετές ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης. Μετά την εξάτμιση, προκύπταν μεμβράνες που είχαν αρκετά μεγάλη μάζα και αυτό δημιουργούσε σημαντικά προβλήματα στη διαχείριση της μεμβράνης (επαναδιάλυση και εναπόθεση στην επιφάνεια του φιλμ). Αυτό ισχύει τόσο για τις μεμβράνες σε καλούπια, όσο και για τα τεμάχια επίπεδης μεμβράνης με μεγαλύτερη μάζα και επιφάνεια που άφηναν μεγάλο αποτύπωμα στην επιφάνεια του φιλμ μετά την επαναδιάλυσή τους, χωρίς κανένα ουσιαστικό όφελος στην απόδοση.

Η τελευταία στήλη αναφέρεται σε τεμάχια στερεής επίπεδης μεμβράνης, που προέκυψαν από ύαλο ωρολογίου ή επίπεδα κελιά. Τα τεμάχια μεμβράνης που παρασκευάζονταν σε ύαλο ωρολογίου έδιναν αποτελέσματα που ήταν λιγότερο επαναλήψιμα από αυτά που προκύπταν από τεμάχια που παρασκευάζονταν στα επίπεδα κελιά. Έτσι προκρίθηκε η εφαρμογή

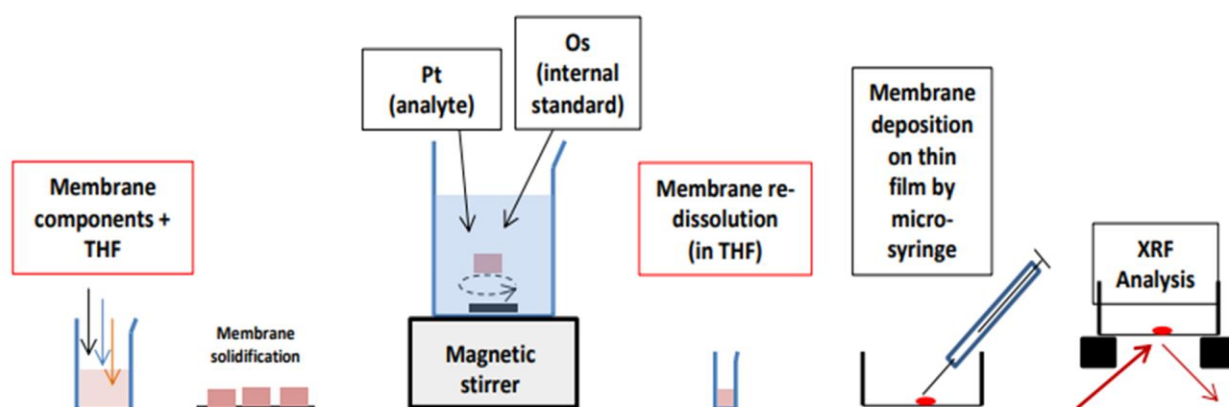
τετράγωνων τεμαχίων μεμβράνης, και για να δίνουν πιο επαναλήψιμα αποτελέσματα, επιλέχθηκε η μάζα τους να είναι 6-9 mg, και οι διαστάσεις τους περίπου 1,5 cm x1 cm.

Η επιφανειακή πυκνότητα των τεμαχίων μεμβράνης υπολογίστηκε από τη σχέση:

Επιφανειακή πυκνότητα = $m_{\text{μεμβράνης}} / \text{εμβαδόν επιφάνειας}$,

και η μέση τιμή της υπολογίστηκε ίση με 0,0053 g/cm².

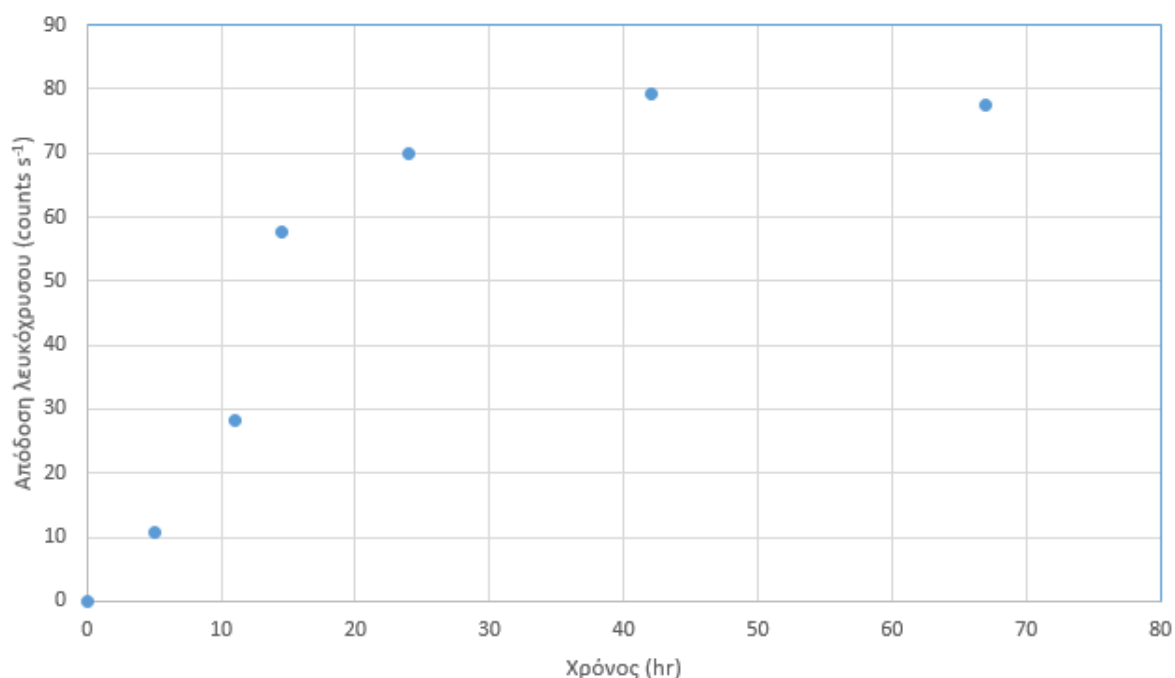
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται σχηματικά στο σχήμα που ακολουθεί [Vlamaki, G. P., & Kallithrakas-Kontos, N. G., *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1331, 343306. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343306>].



6.2. Διερεύνηση του χρόνου που απαιτείται για τη δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια της ελεύθερης μεμβράνης.

Έγινε προσπάθεια να διαπιστωθεί αν, με τη χρήση ελεύθερων μεμβρανών, μπορούσε να μειωθεί ο χρόνος που ήταν απαραίτητος για τη δέσμευση του λευκόχρυσου στην επιφάνεια της μεμβράνης. Έτσι σε 250 mL νερού βρύσης, οξινισμένο με πυκνό HNO₃ σε pH=4, με προσθήκη στερεού KCl σε περιεκτικότητα 4 % w/w και με πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 μg/L εισήχθησαν τεμάχια ελεύθερης στερεής μεμβράνης, για διάφορους χρόνους.

Η απόδοση του λευκόχρυσου (counts Pt/s) ως προς το χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Απόδοση λευκόχρυσου (counts Pt/s) ως συνάρτηση του χρόνου εξισορρόπησης της μεμβράνης σε διάλυμα περιεκτικότητας 20 ng/mL.

Παρά το πλεονέκτημα των αυτοφερόμενων ελεύθερων μεμβρανών να μπορούν να έρχονται σε επαφή με όλα τα μεταλλικά ιόντα στο διάλυμα γρηγορότερα και πιο αποτελεσματικά, επειδή στροβιλίζονται σε όλο το διάλυμα αντί να παραμένουν κολλημένα στον πυθμένα του ποτηριού, δεν φαίνεται να υπάρχει μείωση του χρόνου που απαιτείται για τη δέσμευση ιόντων λευκόχρυσου στη μεμβράνη, σε σύγκριση με τον χρόνο που απαιτείται με τις σταθερές μεμβράνες που εξετάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Έτσι, επιλέχθηκε και πάλι ένας τυπικός χρόνος εξισορρόπησης 24 h για τα επόμενα πειράματα.

Τέλος, προσδιορίστηκε η ανάκτηση του λευκόχρυσου στο μέγιστο χρόνο που εξετάστηκε, δηλαδή τις 67 ώρες και ήταν 90%. Στην Ενότητα 6.6 αυτού του κεφαλαίου έγιναν πιο διεξοδικοί υπολογισμοί για την ανάκτηση του λευκόχρυσου σε διάφορους όγκους υδατικού δείγματος, και η τιμή 90 % ήταν η ανάκτηση που μπορούσε να επιτευχθεί, και για χρόνο εξισορρόπησης 24 ώρες. Έτσι, οι 24 ώρες, επιλέχθηκαν ως χρόνος εξισορρόπησης για τα επόμενα πειράματα.

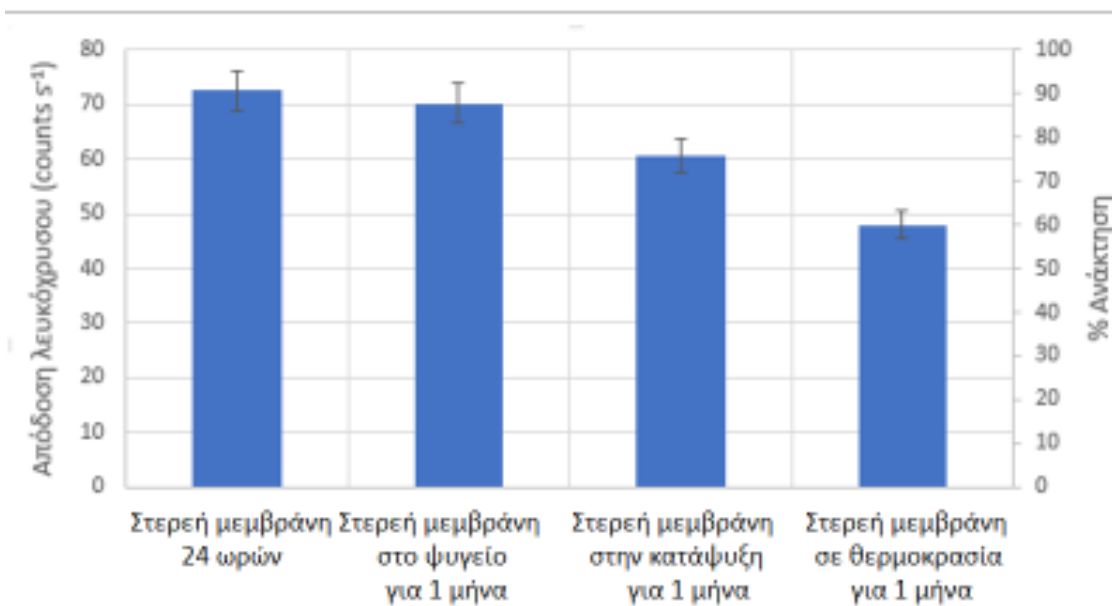
6.3. Γήρανση της στερεής μεμβράνης.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αυτής της διατριβής εξετάστηκε η γήρανση της υγρής μεμβράνης με φασματοφωτομετρία υπεριώδους – ορατού. Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάστηκε η γήρανση της στερεοποιημένης μεμβράνης, για να αποτιμηθεί το χρονικό διάστημα που μπορεί να είναι αποτελεσματική στη δέσμευση του λευκόχρυσου.

Έτσι, εξετάστηκε, η απόδοση λευκόχρυσου, όταν χρησιμοποιήθηκε ελεύθερη μεμβράνη πρόσφατα παρασκευασμένη στην επιφάνεια υάλου ωρολογίου, η ίδια στερεή μεμβράνη από ύαλο ωρολογίου που είχε τοποθετηθεί για ένα μήνα σε θερμοκρασία ψύξης (4 °C) και θερμοκρασία κατάψυξης (-15°C), και η ίδια στερεή μεμβράνη που είχε παραμείνει σε ύαλο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για ένα μήνα. Οι μεμβράνες είχαν μάζα 6-9 mg, εισήχθησαν σε 250 mL νερού βρύσης, στο οποίο είχε προστεθεί χλωριούχο κάλιο (KCl) σε περιεκτικότητα 4 % w/v, και πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 μg/L. Κάθε δοκιμή επαναλήφθηκε τέσσερις φορές για να υπάρχει καλύτερη στατιστική.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στο Σχήμα 4, δεν υπάρχει καμιά αλλοίωση της μεμβράνης μετά από ένα μήνα στο ψυγείο ως προς την απόδοση της. Σημειώνεται μια υποβάθμιση στη μεμβράνη που έχει μείνει σε θερμοκρασία κατάψυξης περίπου κατά ένα σχετικά μικρό ποσοστό (15%, ίσως η χαμηλότερη θερμοκρασία να επιφέρει μεταβολές στη δομή της μεμβράνης). Τέλος, η μεμβράνη που έχει παραμείνει σε θερμοκρασία δωματίου για ένα μήνα, παρουσιάζει μια μείωση της απόδοσης της τάξεως 30 %, που δεν είναι αμελητέα.

Τα παραπάνω δεδομένα αποτελούν μια σαφή ένδειξη ότι είναι προτιμότερο η μεμβράνη να χρησιμοποιηθεί όσο πιο σύντομα γίνεται μετά την παρασκευή της. Αν θα πρέπει να παραμείνει για κάποιο διάστημα, είναι προτιμότερο να φυλαχτεί σε ψυγείο. Σε αυτή την περίπτωση, διάστημα ενός μήνα, είναι ένας απόλυτα αποδεκτός χρόνος παραμονής.



Σχήμα 4: Απόδοση του λευκόχρυσου (counts/s) ανάλογα με το χρόνο γήρανσης της στερεάς μεμβράνης: για μεμβράνη μιας ημέρας, μεμβράνη ενός μήνα διατηρημένη σε κατάψυξη (-15 °C), μεμβράνη ενός μήνα διατηρημένη σε ψυγείο (4 °C) και μεμβράνη ενός μήνα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.4. Προσθήκη διαφόρων αλάτων στο υδατικό διάλυμα.

Στην προηγούμενο κεφάλαιο αυτής της διατριβής εξετάστηκε η επίδραση κάποιων αλάτων (NaCl, KCl κ.α.) στην απόδοση της μεμβράνης που ήταν προσκολλημένη υπό τη μορφή μικρού αποτυπώματος στην επιφάνεια ενός φιλμ, και διαπιστώθηκε ότι η απόδοση αυξάνεται παρουσία των αλάτων.

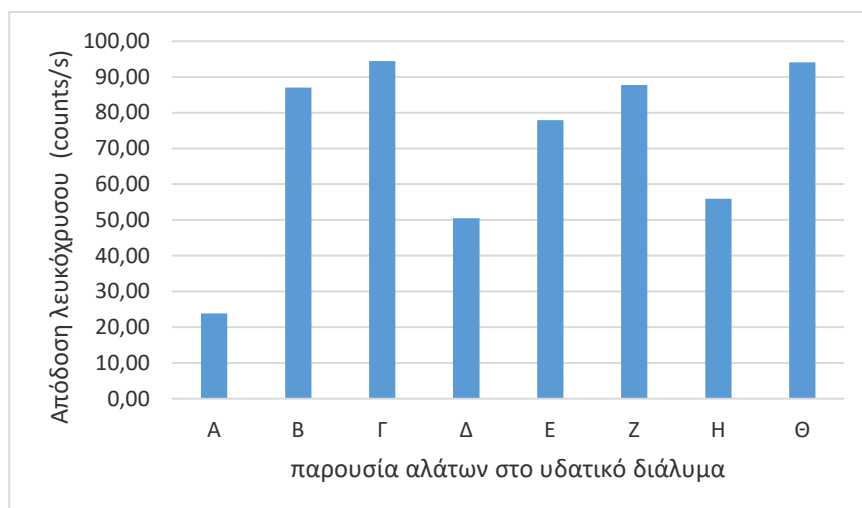
Αντίστοιχα εξετάστηκε η επίδραση των ίδιων αλλά και κάποιων άλλων αλάτων, στην ικανότητα δέσμευσης λευκόχρυσου, στην περίπτωση που εφαρμόζονται ελεύθερες μεμβράνες στο υδατικό διάλυμα. Έτσι, εξετάστηκε η προσθήκη των αλάτων NaCl, KCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, και μίγματος MgCl₂ – Mg(NO₃)₂, σε διάφορες ποσότητες, σε 250 mL απιοντισμένο νερό στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 μg/L. Τα άλατα που προστέθηκαν, στις αντίστοιχες ποσότητες, αναφέρονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Άλατα που προστίθεται σε 250 mL απιοντισμένο νερό, στην αντίστοιχη περιεκτικότητα.

A	χωρίς αλάτι
B	NaCl 2% w/v
Γ	NaCl 4 % w/v
Δ	NaCl 0,03 % w/v
E	KCl 4% w/v
Z	MgCl ₂ -Mg(NO ₃) ₂
H	Mg(NO ₃) ₂
Θ	MgCl ₂ 3,241 % w/v

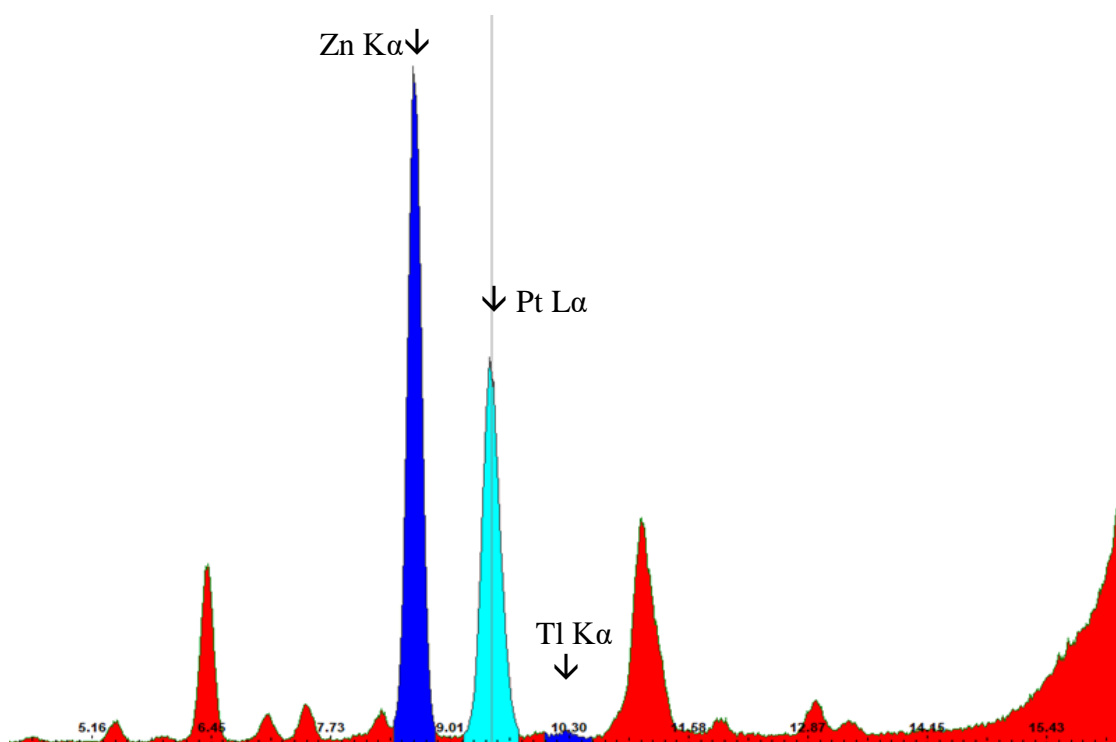
Τα διαλύματα Z και H, που περιέχουν αντίστοιχα μίγμα MgCl₂ με Mg(NO₃)₂ το πρώτο και μόνο Mg(NO₃)₂ το δεύτερο, περιέχουν την ίδια ποσότητα ιόντων Mg⁺², δηλαδή 1,278 g το καθένα (στο μίγμα η μισή ποσότητα προέρχεται από το MgCl₂ και η άλλη μισή από το Mg(NO₃)₂). Το διάλυμα Θ περιέχει την ίδια ποσότητα ιόντων Cl με το διάλυμα B.

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται φαίνονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Απόδοση λευκόχρυσου (counts/s) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε άλατα.

Βλέπουμε ότι, παρόλο που τα διαλύματα Z και H περιέχουν την ίδια ποσότητα μαγνησίου, παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην απόδοση, πράγμα που σημαίνει ότι η αύξηση της απόδοσης και της δέσμευσης του λευκόχρυσου, ή πιο σωστά των ανιόντων $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ στην επιφάνεια της μεμβράνης, οφείλεται κυρίως στα ιόντα χλωρίου. Επισημαίνεται ότι αυτό το συμπέρασμα συμφωνεί και με αντίστοιχο συμπέρασμα που είχε προκύψει κατά τη διαδικασία χαρτογράφησης, που αναπτύχθηκε στο 5^ο κεφάλαιο. Βέβαια παρουσία μόνο $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, και απουσία προσθήκης ιόντων χλωρίου παρατηρούμε και πάλι μια μικρότερη αύξηση στην απόδοση, σε σχέση με το διάλυμα A που δεν περιέχει κανένα αλάτι. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα βαθμό και η παρουσία των ιόντων μαγνησίου, επιδρά θετικά στην αύξηση της απόδοσης, αλλά όχι τόσο όσο η παρουσία των ιόντων χλωρίου.



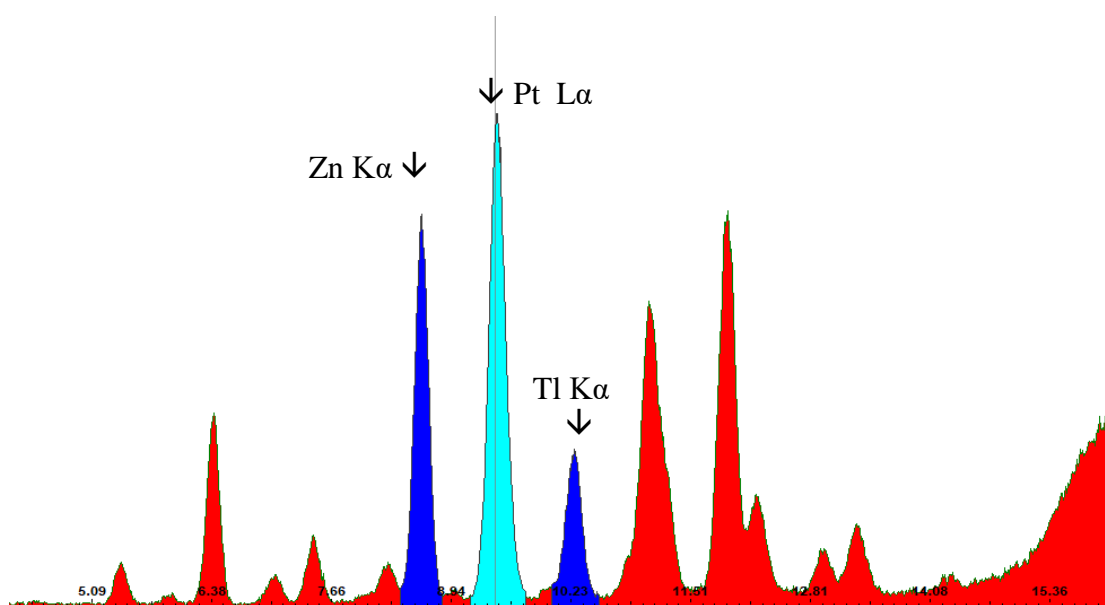
Σχήμα 6: Φάσμα λευκόχρυσου (20 µg/L) σε 250 mL νερό βρύσης με προσθήκη NaCl 4 %w/v.

Παρουσία χλωριούχου καλίου, χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου μαγνησίου παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις αύξηση στην απόδοση του λευκόχρυσου. Στην περίπτωση που προστίθεται NaCl στο υδατικό διάλυμα, εκτός από την αύξηση της απόδοσης του λευκόχρυσου, παρατηρείται και αύξηση στην απόδοση του ψευδαργύρου, όπως φαίνεται και στο φάσμα του Σχήματος 6. Αυτό είναι ένα εμπόδιο, επειδή η κορυφή Kβ του ψευδάργυρου

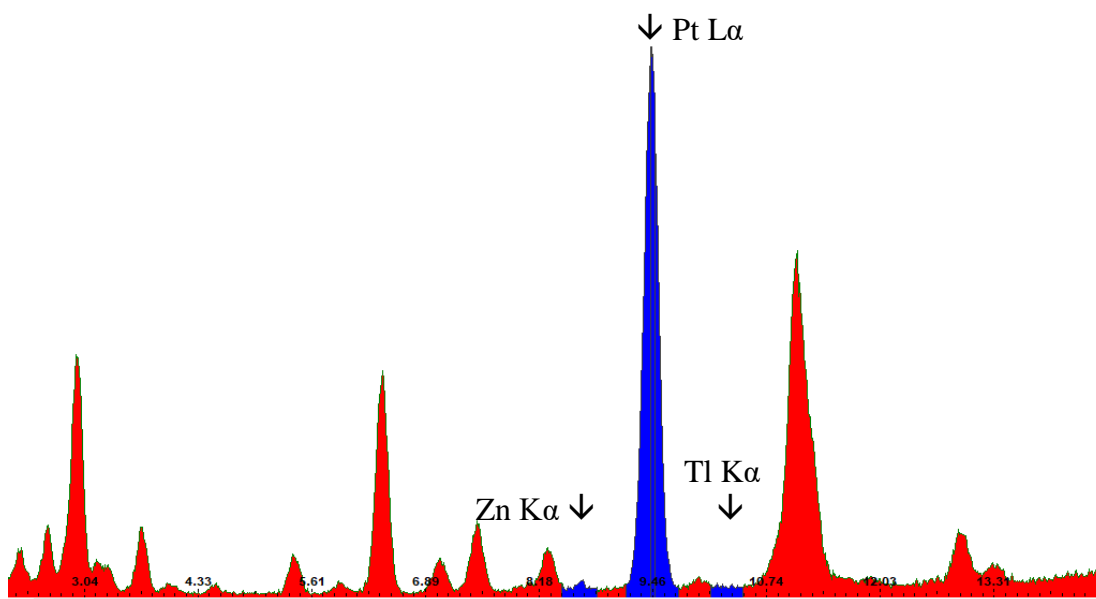
($K\beta=9,57$ keV) είναι κοντά με την $L\alpha$ κορυφή του λευκόχρυσου ($L\alpha=9,44$ keV). Έτσι στις πειραματικές δοκιμές του 5^{ου} κεφαλαίου, για να είχαμε με σαφήνεια την καταγραφή της απόδοσης του λευκόχρυσου, χωρίς επικαλύψεις, ήταν απαραίτητο να γίνεται κατάλληλη αφαίρεση της $K\beta$ κορυφής του ψευδαργύρου.

Στην περίπτωση που προστίθεται στο υδατικό διάλυμα KCl, παρατηρείται και πάλι αύξηση της απόδοσης του ψευδαργύρου, αν και ελαφρά περιορισμένη, αλλά και αύξηση της απόδοσης του θαλίου (Tl) που έχει μια κορυφή $K\alpha$ στο 10,25 keV, όπως φαίνεται στο φάσμα του Σχήματος 7 και το οποίο αποτελούσε επιμόλυνση από το KCl.

Αντίθετα, στην περίπτωση που στο υδατικό διάλυμα προστίθεται χλωριούχο μαγνήσιο, όπως φαίνεται στο φάσμα του Σχήματος 8, τόσο η περιοχή του ψευδαργύρου όσο και η περιοχή του θαλίου είναι απολύτως καθαρή, και αυτό είναι ένα σαφές πλεονέκτημα του $MgCl_2$.



Σχήμα 7: Φάσμα λευκόχρυσου (20 $\mu\text{g/L}$) σε 250 mL νερό βρύσης με προσθήκη KCl 4 %w/v.

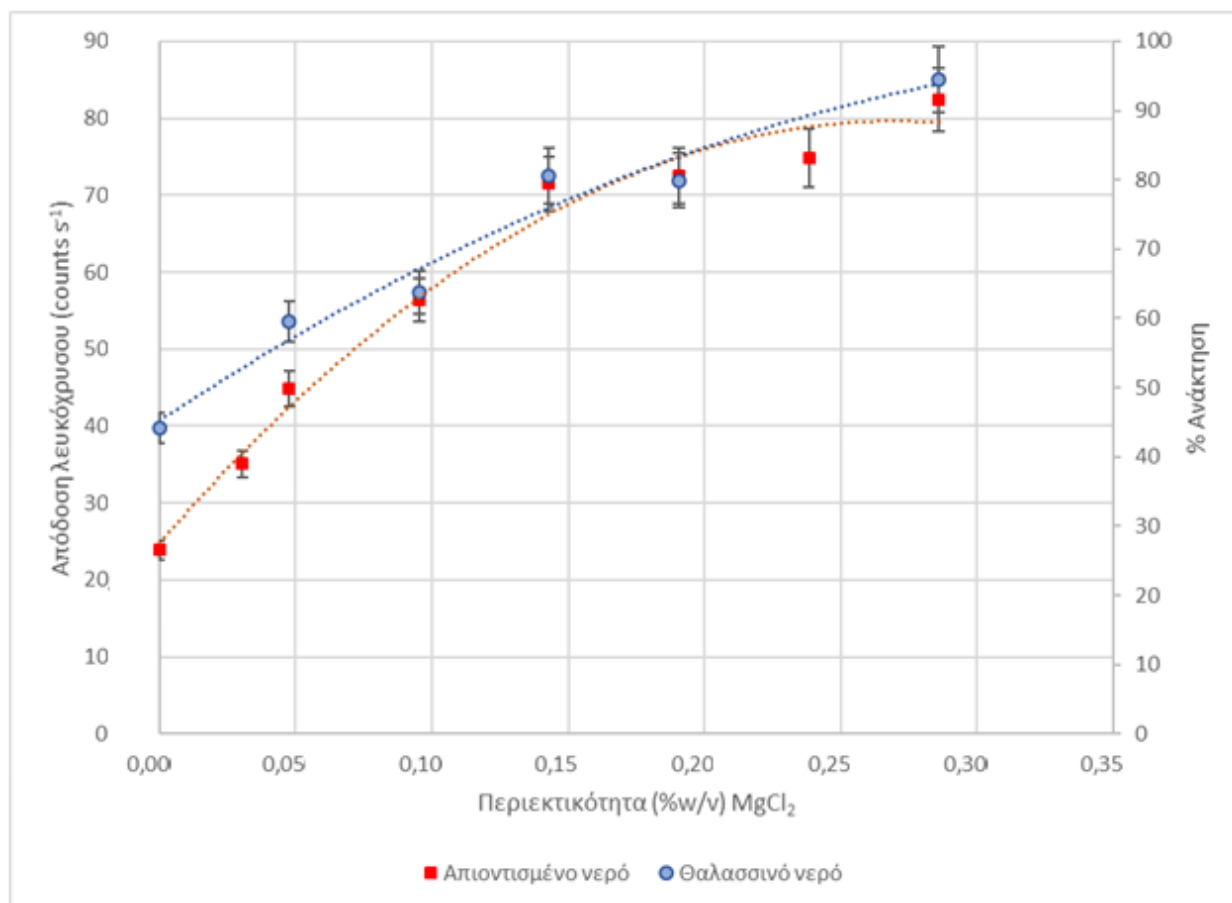


Σχήμα 8: Φάσμα λευκόχρυσου (20 $\mu\text{g/L}$) σε 250 mL νερό βρύσης με προσθήκη MgCl_2 0.286 % w/v.

6.5. Έλεγχος της κατάλληλης ποσότητας άλατος MgCl_2 που προστίθεται σε απιοντισμένο νερό και σε θαλασσινό νερό.

Στην προηγούμενη παράγραφο διαπιστώθηκε ότι το χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2) είναι ένα αλάτι, φυσικό συστατικό σε πολλά υδατικά δείγματα μια που συνδέεται με την σκληρότητα τους, που μπορεί να βελτιώνει την απόδοση του λευκόχρυσου, χωρίς ταυτόχρονα να αυξάνει την κορυφή του ψευδαργύρου ή του θαλίου. Έγινε διερεύνηση της ποσότητας του άλατος MgCl_2 που επιφέρει την μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση του λευκόχρυσου, τόσο σε απιοντισμένο νερό, όσο και σε θαλασσινό νερό.

Έτσι, ελεύθερες μεμβράνες βάρους 5-10 mg από ύαλο ωρολογίου, τοποθετούνταν σε υδατικά δείγματα απιοντισμένου και θαλασσινού νερού, όγκου 250 mL, στα οποία είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$. Στα υδατικά διαλύματα προστίθεντο κατάλληλη ποσότητα διαλύματος MgCl_2 1 M, ώστε να προκύψουν διαλύματα περιεκτικότητας 0 % w/v, 0,0305 % w/v, 0,0477 % w/v, 0,0953 % w/v, 0,143 % w/v, 0,191 % w/v, 0,238 % w/v, 0,286 % w/v, 1,525 % w/v, 3,241 % w/v (διάλυμα που περιέχει όσο χλώριο έχει και το διάλυμα NaCl 4 % w/v). Κάθε δοκιμή επαναλήφθηκε 4 φορές για να υπάρχει καλύτερη στατιστική. Τα αποτελέσματα για το απιοντισμένο αλλά και για το θαλασσινό νερό φαίνονται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9: Η επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης (counts/s λευκόχρυσου) που προκύπτει από την προσθήκη $MgCl_2$ σε απιοντισμένο νερό και θαλασσινό νερό (περιεκτικότητα λευκόχρυσου 20 $\mu g/L$, όγκος υδατικού δείγματος 250 mL).

Φαίνεται ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος σε $MgCl_2$, ευνοήθηκε η δέσμευση των ιόντων λευκόχρυσου (ανιόντων $PtCl_4^{2-}$), τόσο για το απιοντισμένο όσο και για το θαλασσινό νερό. Φαίνεται επίσης ότι, από μια τιμή περιεκτικότητας $MgCl_2$ και πάνω, υπάρχει κορεσμός και δεν προκύπτει περαιτέρω αύξηση στην απόδοση της μεμβράνης, ούτε για το απιοντισμένο, ούτε για το θαλασσινό νερό. Σε πλήρη απουσία $MgCl_2$, η απόδοση στο θαλασσινό νερό είναι αυξημένη σε σχέση με το απιοντισμένο, πράγμα που είναι πολύ λογικό γιατί ήδη υπάρχει πληθώρα ιόντων στο θαλασσινό νερό, που προφανώς ευνοούν την απόδοση της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, με την επιπλέον προσθήκη $MgCl_2$ η καμπύλη αύξησης της απόδοσης στο θαλασσινό νερό ακολουθεί ακριβώς την καμπύλη αύξησης στο απιοντισμένο νερό. Αυτό αποτελεί μια σαφή ένδειξη ότι αυτές οι δύο, εντελώς διαφορετικές,

μήτρες συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο και μηχανισμό όσον αφορά την ικανότητα της μεμβράνης να δεσμεύει λευκόχρυσο.

Η ανεξαρτησία που εμφανίζει αυτή η μέθοδος δέσμευσης του μετάλλου από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη και στη συνέχεια ανίχνευσης του με φθορισμομετρία ακτίνων Χ, αποτελεί ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα που έχει. Συχνό πρόβλημα που παρατηρείται με άλλες αναλυτικές μεθόδους είναι ότι σε μια πολύπλοκη μήτρα, όπως είναι το θαλασσινό νερό, δεν είναι εύκολος ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας κάποιου συστατικού. Η υψηλή αλατότητα στο θαλασσινό νερό μπορεί να προκαλέσει κατακάθιση και συσσώρευση αλάτων, και αυτό αποτελεί πολύ σημαντικό πρόβλημα σε διάφορες αναλυτικές τεχνικές, όπως η ICP-MS [58].

Η περιεκτικότητα χλωριούχου μαγνησίου που επιλέχθηκε για τα επόμενα πειράματα είναι 0,286 % w/v.

6.6. Όριο ανίχνευσης της μεθόδου και ποσοστό ανάκτησης σε συνάρτηση με τον όγκο του υδατικού δείγματος.

Τα πειράματα που αναφέρονται στο 5^ο κεφάλαιο, έγιναν με μεμβράνες σε μορφή κηλίδων στην επιφάνεια λεπτού φιλμ και ανίχνευση με XRF-Si-PIN, οπότε το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης της μεθόδου επιτεύχθηκε για όγκο υδατικού δείγματος μόλις 12 mL και ήταν 40%. Σε μεγαλύτερους όγκους υδατικού δείγματος το ποσοστό ανάκτησης ήταν σημαντικά μικρότερο. Το χαμηλό αυτό ποσοστό οφείλεται στο μικρό μέγεθος της μεμβράνης που ήταν ακινητοποιημένη στον πυθμένα του ποτηριού που περιείχε το διάλυμα, με μία μόνο ελεύθερη πλευρά καθώς η άλλη πλευρά ήταν συνδεδεμένη στην επιφάνεια του φιλμ. Αύξηση της επιφάνειας της μεμβράνης δεν θα είχε νόημα γιατί δεν θα μπορούσε να είναι εντός της στερεής γωνίας ανίχνευσης του συστήματος ακτίνων Χ.

Έχοντας, με τη χρήση ελεύθερων μεμβρανών, τη δυνατότητα χειρισμού μεμβρανών με μεγαλύτερες διαστάσεις, που μπορούν να περιστρέφονται σε όλη τη μάζα του υδατικού δείγματος, εξετάστηκε η επίδραση του όγκου του υδατικού δείγματος, τόσο στην ανάκτηση όσο και στο ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Οι ελεύθερες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μάζα 6-9 mg.

Παρασκευάστηκαν υδατικά δείγματα απιοντισμένου νερού, οξιμισμένα με HNO_3 σε $\text{pH}=4$, διαφόρων όγκων από 100 έως 1000 mL, με την προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου σε περιεκτικότητα 0,286 % w/v. Πιο συγκεκριμένα οι όγκοι που εξετάστηκαν ήταν 100 mL, 150 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL απιοντισμένου νερού. Στα δείγματα προστέθηκαν πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου και πρότυπο διάλυμα οσμίου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ για κάθε ένα από αυτά. Κάθε δοκιμή επαναλήφθηκε τέσσερις φορές για να υπάρχει καλύτερη στατιστική. Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του λευκόχρυσου και η ανάκτηση που επιτεύχθηκε. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στον Πίνακα 4.

Διαπιστώνεται ότι όταν αυξάνεται ο όγκος του υδατικού διαλύματος, η απόδοση του λευκόχρυσου (counts/s) αυξάνεται οπότε το ελάχιστο όριο ανίχνευσής του, αντίστοιχα μειώνεται. Έτσι, ενώ το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του λευκόχρυσου για 100 mL δείγματος απιοντισμένου νερού είναι 100 ng/L (ppt), για 1000 mL δείγματος νερού είναι μόνο 37 ng/L (ppt). Με βάση επομένως την παράμετρο ελάχιστο όριο ανίχνευσης, το επιθυμητό είναι όσο μικρότερο όριο ανίχνευσης γίνεται, άρα και όσο μεγαλύτερος όγκος υδατικού δείγματος γίνεται.

Πίνακας 4: Ανάκτηση και ελάχιστο όριο ανίχνευσης λευκόχρυσου σε συνάρτηση με τον όγκο του υδατικού δείγματος, για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s.

Όγκος (mL) απιοντισμένου νερού με λευκόχρυσο σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$	Απόδοση λευκόχρυσου (counts/s)	Ελάχιστο όριο ανίχνευσης (ng/L)	Ανάκτηση (Recovery)
100	37	100	90%
150	48	88	88%
250	75	60	90%
500	121	38	75%
1000	131	37	68%

Από την άλλη πλευρά, όταν ο όγκος του υδατικού δείγματος αυξάνεται, η ανάκτηση του λευκόχρυσου από αυτό μειώνεται. Για δείγμα νερού 1000 mL καταγράφεται ανάκτηση 68%,

ενώ για δείγμα νερού 250 mL η ανάκτηση είναι 90 %. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στη μεμβράνη και ολόκληρο τον όγκο του υδατικού δείγματος είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση μικρότερων όγκων δειγμάτων. Για όγκους μικρότερους από 250 mL, δεν υπάρχει περαιτέρω αύξηση στην ανάκτηση του λευκόχρυσου. Επομένως με βάση την παράμετρο ανάκτησης μετάλλου από το υδατικό δείγμα, το επιθυμητό είναι όσο μεγαλύτερη ανάκτηση γίνεται, άρα φαίνεται η επιλογή των 250 mL να είναι η βέλτιστη (σε συνδυασμό και με το ελάχιστο όριο ανίχνευσης).

Ανάλογα με το ποια παράμετρος είναι πιο σημαντική κάθε φορά, μπορεί να προτιμάται η χρήση μικρού ή μεγάλου όγκου υδατικού δείγματος. Στην περίπτωση που το κύριο ενδιαφέρον είναι να έχουμε μέγιστη δυνατή ανάκτηση του μετάλλου από το υδατικό διάλυμα, η μεμβράνη θα εφαρμοστεί σε μικρότερους όγκους νερού. Αντίθετα, εάν το ενδιαφέρον είναι να ανιχνεύσουμε όσο γίνεται μικρότερη περιεκτικότητα μετάλλου, τότε θα προτιμηθεί η χρήση μεγαλύτερου όγκου νερού. Για τα επόμενα πειράματα γραμμικότητας επιλέγεται όγκος νερού 250 mL, που αποτελεί έναν ικανοποιητικό συμβιβασμό μεταξύ των δύο αυτών αντίθετων παραμέτρων.

Το όριο ανίχνευσης για τον λευκόχρυσο υπολογίστηκε ως τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης υποβάθρου ($\text{Minimum detection Limit} = 3 \cdot \sqrt{\text{background}}$), σε ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα XRF [120].

Διαπιστώθηκε ότι το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του λευκόχρυσου ήταν 60 ng/L (ppt) για 250 mL απιοντισμένου νερού, με την εφαρμογή ελεύθερης μεμβράνης μάζας 8 mg που αφέθηκε για 24 h στο υδατικό διάλυμα υπό ανάδευση και ακτινοβολήθηκε με EDXRF-SDD για χρόνο 1000 s, ενώ για 1000 mL νερού ήταν 37 ng/L (ppt).

Σε αντίστοιχες συνθήκες, για 250 mL θαλασσινού νερού, το ελάχιστο όριο ανίχνευσης ήταν 75 ng/L (ppt).

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης που επιτεύχθηκε με την εφαρμογή σταθερών μεμβρανών στο Κεφάλαιο 5 και με το σύστημα XRF-Si-PIN σε 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου ήταν 4 µg/L.

Επομένως με την εφαρμογή ελεύθερων μεμβρανών και ακτινοβολήση με EDXRF-SDD το ελάχιστο όριο ανίχνευσης έγινε περίπου 100 φορές μικρότερο, ενώ το ποσοστό ανάκτησης

ήταν σαφώς αυξημένο. Για να προσδιοριστεί κατά πόσο αυτή η βελτίωση οφείλεται στις ελεύθερες μεμβράνες ή στην ακτινοβολήση με το σύστημα EDXRF-SDD, οι ελεύθερες μεμβράνες, όπως προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες που περιεγράφηκαν προηγούμενα, ακτινοβολήθηκαν και με το σύστημα XRF-Si-PIN. Το ελάχιστο όριο που προσδιορίστηκε στην περίπτωση του θαλασσινού νερού με το σύστημα XRF-Si-PIN ήταν 513 ng/L (ppt). Αυτό σημαίνει ότι η βελτίωση που προκύπτει από το σύστημα EDXRF-SDD είναι περίπου επτά φορές, το υπόλοιπο ποσοστό βελτίωσης οφείλεται κυρίως στις ελεύθερες μεμβράνες.

6.7. Εσωτερικό πρότυπο- Επαναληψιμότητα.

Η συμπεριφορά της ελεύθερης μεμβράνης στα διάφορα πειραματικά στάδια δεν ήταν πάντα προβλέψιμη. Οι διαφορές στη διαδικασία στροβιλισμού της μεμβράνης μέσα στο ποτήρι με το υδατικό διάλυμα μπορούσε να είναι σημαντικές. Κάποιες φορές η μεμβράνη περιστρεφόταν στο επάνω μέρος του υδατικού διαλύματος χωρίς να εμβαπτίζεται στο εσωτερικό του, κάποιες άλλες μπορούσε να προσκολληθεί πάνω στην επιφάνεια του μαγνήτη. Αντίστοιχα στο στάδιο της επαναδιάλυσης της στερεής μεμβράνης με THF και εναπόθεσης της στο κέντρο του φιλμ, παρατηρούνταν διαφορές στη γεωμετρία της εναπόθεσης της επαναδιαλυμένης μεμβράνης στην επιφάνεια του φιλμ. Έτσι, κάποιες φορές το αποτύπωμά της μεμβράνης “άπλωνε” περισσότερο από όσο θα ήταν αποδεκτό, και αποκτούσε διάμετρο μεγαλύτερη από αυτή που θα έπρεπε, για να είναι ολόκληρο εμφανές στο οπτικό πεδίο της πηγής ακτινοβολήσης XRF. Αυτές οι παράμετροι ήταν πολύ δύσκολο να ελεγχθούν πειραματικά, και σχετίζονταν με τις διαφοροποιήσεις που παρατηρούνταν στα αποτελέσματα, και οδηγούσαν σε μείωση της επαναληψιμότητας.

Για να αναιρεθούν αυτές οι παράμετροι, κάθε πειραματική διαδικασία επαναλαμβανόταν 4-5 φορές και λαμβανόταν ο μέσος όρος των αποδεκτών πειραματικών τιμών. Η σχετική τυπική απόκλιση ήταν περίπου 25%.

Για τη βελτίωση της επαναληψιμότητας της μεθόδου πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή ενός εσωτερικού προτύπου. Για το σκοπό αυτό θα έπρεπε να επιλεγεί ένα στοιχείο, το οποίο θα έπρεπε να έχει αντίστοιχη συμπεριφορά με τον λευκόχρυσο, και να μπορεί επίσης να δεσμευτεί με τη συγκεκριμένη συμπλοκοποιητική μεμβράνη. Από τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου, το παλλάδιο (Pd), το ρουθίνιο (Ru) και το ρόδιο (Rh) μπορούσαν να ανιχνευθούν από τις K κορυφές τους, και ήταν πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν με το

σύστημα XRF- EDXRF-SDD που έχει πηγή παλλαδίου. Επίσης πρόβλημα είναι η μεγάλη «ενεργειακή απόσταση» των κορυφών (που σημαίνει π.χ. διαφοροποιήσεις ως προς τα φαινόμενα απορρόφησης των ακτίνων Χ). Το στοιχείο Ir (ιρίδιο), ενώ δεσμεύεται ικανοποιητικά από άλλες συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 7, δεν μπορούσε να δεσμευτεί από την συγκεκριμένη συμπλοκοποιητική μεμβράνη. Τελικά προκρίθηκε το στοιχείο όσμιο, η χρήση του οποίου ως εσωτερικό πρότυπο επιλέχθηκε για τους ακόλουθους λόγους:

- Το όσμιο και ο λευκόχρυσος ανήκουν και τα δύο στα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου, βρίσκονται στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα και απέχουν μόνο δύο ατομικούς αριθμούς μεταξύ τους. Επομένως έχουν παρόμοιο ατομικό μέγεθος καθώς και παρόμοια χημική συμπεριφορά.
- Οι συγκεντρώσεις οσμίου σε συνήθη περιβαλλοντικά δείγματα είναι πολύ χαμηλές.
- Ο συμπλοκοποιητής που χρησιμοποιείται για τη παρασκευή της μεμβράνης προσυγκέντρωσης του λευκόχρυσου έχει επίσης εξαιρετικά καλή απόδοση τόσο στην προσυγκέντρωση όσο και στην ανίχνευση του οσμίου.
- Οι ακτίνες Χ που εκπέμπονται από το όσμιο είναι κοντά στις ακτίνες Χ που εκπέμπονται από τον λευκόχρυσο και επομένως έχουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά τα αποτελέσματα όπως ο ιονισμός και η απορρόφηση ακτίνων Χ. Αυτό σημαίνει ότι συμπεριφέρονται παρόμοια όταν αναλύονται με XRF και επομένως μπορούν να ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα σημαντικών παραγόντων, όπως η γεωμετρία της μεμβράνης που εναποτίθεται στο υπόστρωμα του φιλμ πριν από την ανάλυση XRF, τα οποία θα ήταν πολύ δύσκολο να ελεγχθούν με οποιονδήποτε άλλο τρόπο.
- Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ (L) του οσμίου, αν και βρίσκονται σε γειτνίαση, δεν έχουν καμία επικάλυψη με τις ακτίνες La (ή Lβ) του λευκόχρυσου από τις οποίες ανιχνεύεται.
- Η ενέργεια ιοντισμού της στιβάδας L του οσμίου είναι υψηλότερη από τις εκπεμπόμενες ακτίνες Χ του λευκόχρυσου (La), και επομένως δεν μπορούν να συμβούν σημαντικά φαινόμενα ενίσχυσης ιοντισμού οσμίου, τα οποία θα μπορούσαν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα.

Έτσι σε 100 mL απιοντισμένου νερού, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 µg/L, προστέθηκε και πρότυπο διάλυμα Os 1000 mg/L σε περιεκτικότητα 20 µg/L. Στα υδατικά δείγματα εισήχθησαν ελεύθερες μεμβράνες, και παρέμειναν υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Η ίδια πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε 10 φορές. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στον Πίνακα 5, (πριν και μετά τη διόρθωση με το εσωτερικό πρότυπο).

Πίνακας 5: Προσδιορισμός της σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) της απόδοσης του λευκόχρυσου, του οσμίου αλλά και του λόγου των αποδόσεων τους για 10 διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες.

A/A	Pt (counts/(s*ppb))	Os (counts/(s*ppb))	Pt (counts/(s*ppb)) / Os (counts/(s*ppb))
1	1,66	1,06	1,57
2	1,89	1,40	1,35
3	1,10	0,81	1,36
4	1,90	1,54	1,24
5	1,90	1,26	1,51
6	1,37	0,97	1,41
7	0,91	0,62	1,46
8	1,55	1,12	1,38
9	2,10	1,48	1,42
10	2,09	1,55	1,35
Μέσος όρος	1,65	1,18	1,41
STD	0,41	0,32	0,09
% RSD	24,98	27,09	6,60

Καταλαβαίνουμε ότι πριν τη διόρθωση, δηλαδή πριν τη διαίρεση της τιμής counts/(s*ppb) του λευκόχρυσου με την τιμή counts/(s*ppb) του όσμιου, η σχετική τυπική απόκλιση των αποδόσεων του λευκόχρυσου ήταν 25 % (n=10), και του όσμιου 27 %. Μετά τη διαίρεση της απόδοσης του λευκόχρυσου με την αντίστοιχη απόδοση του όσμιου η σχετική τυπική απόκλιση ήταν 6,6 % (n=10). Ο μεγάλος αριθμός των επαναλήψεων δημιουργεί εμπιστοσύνη στα αποτελέσματα, οπότε στις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθούν γίνεται πάντα προθήκη σταθερής ποσότητας πρότυπου διαλύματος οσμίου σε τελική περιεκτικότητα 20 µg/L. Τα αποτελέσματα δεν θα εκφράζονται ως Pt (counts/s) αλλά ως το λόγος Pt(counts/s)/Os(counts/s).

6.8. Παρεμβολές.

Στην Ενότητα 6.5 εξετάστηκε η επίδραση που είχε η προσθήκη άλατος χλωριούχου μαγνησίου, τόσο στο απιοντισμένο όσο και στο θαλασσινό νερό, ως προς την ικανότητα της συμπλοκοποιητικής μεμβράνης να δεσμεύει ιόντα λευκόχρυσου. Φάνηκε ότι η προσθήκη του άλατος αυξάνει σημαντικά την απόδοση της μεμβράνης, τόσο στο απιοντισμένο, όσο και στο θαλασσινό νερό. Φάνηκε ότι σε μια πολύπλοκη μήτρα, όπως το θαλασσινό νερό, που είναι γνωστό ότι δημιουργεί προβλήματα σε αρκετές αναλυτικές τεχνικές, όπως η ICP-MS [121], όχι μόνο δεν μειώνεται καθόλου η απόδοση της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση του λευκόχρυσου, αλλά είναι πιθανό να αυξάνεται.

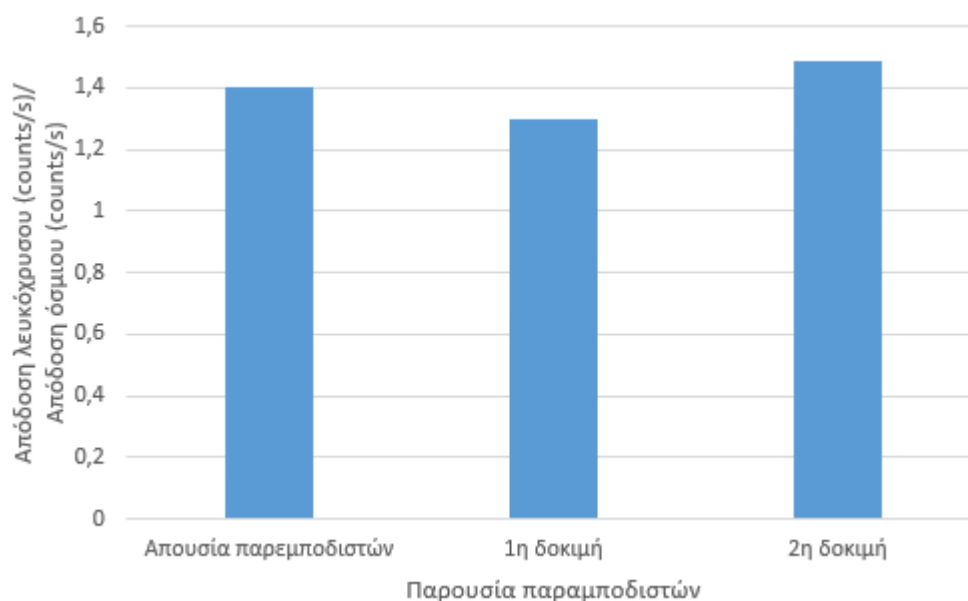
Για να διαπιστωθεί αν υπάρχει αντίστοιχα κάποια παρεμβολή ή επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης παρουσία άλλων μετάλλων, εξετάστηκε η απόδοση της μεμβράνης, ως προς τη δέσμευση λευκόχρυσου, παρουσία συγκεκριμένων μετάλλων που συχνά απαντώνται στα υδατικά δείγματα, όπως ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το ασβέστιο (Ca) και το κάλιο (K). Εξετάστηκε η παρουσία τους σε απιοντισμένο νερό σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 (1^η-2^η δοκιμή). Το ασβέστιο και το κάλιο εισήχθησαν σε υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας από τα υπόλοιπα και στις δύο δοκιμές, γιατί συνήθως βρίσκονται σε δείγματα φυσικού νερού σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 6: Μέταλλα, η παρουσία των οποίων στα υδατικά διαλύματα, είναι πιθανό να παρεμβάλλεται στη διαδικασία δέσμευσης του λευκόχρυσου από τις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες.

1η δοκιμή		2 ^η δοκιμή	
Ca	20 mg/L	Ca	20 mg/L
Cu	20 µg/L	Cu	1 mg/L
Fe	20 µg/L	Fe	1 mg/L
K	1 mg/L	K	20 mg/L
Ni	20 µg/L	Ni	1 mg/L
Pt	20 µg/L	Pt	20 µg/L
Zn	20 µg/L	Zn	1 mg/L

Σε απιοντισμένο νερό όγκου 250 mL εισήχθησαν πρότυπα διαλύματα (περιεκτικότητα 1000 mg/L το καθένα) όλων των παραπάνω μετάλλων. Το νερό οξινίστηκε σε pH=4 με διάλυμα HNO₃, και σε κάθε δείγμα προστέθηκε χλωριούχο μαγνήσιο σε περιεκτικότητα 0,286 % w/v. Κάθε πειραματική δοκιμή, επαναλήφθηκε τέσσερις φορές για την καλύτερη επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η λευκή δοκιμή (blank) πραγματοποιήθηκε χωρίς την προσθήκη οποιουδήποτε διαλύματος μετάλλου σε απιοντισμένο νερό, παρουσία χλωριούχου μαγνησίου.

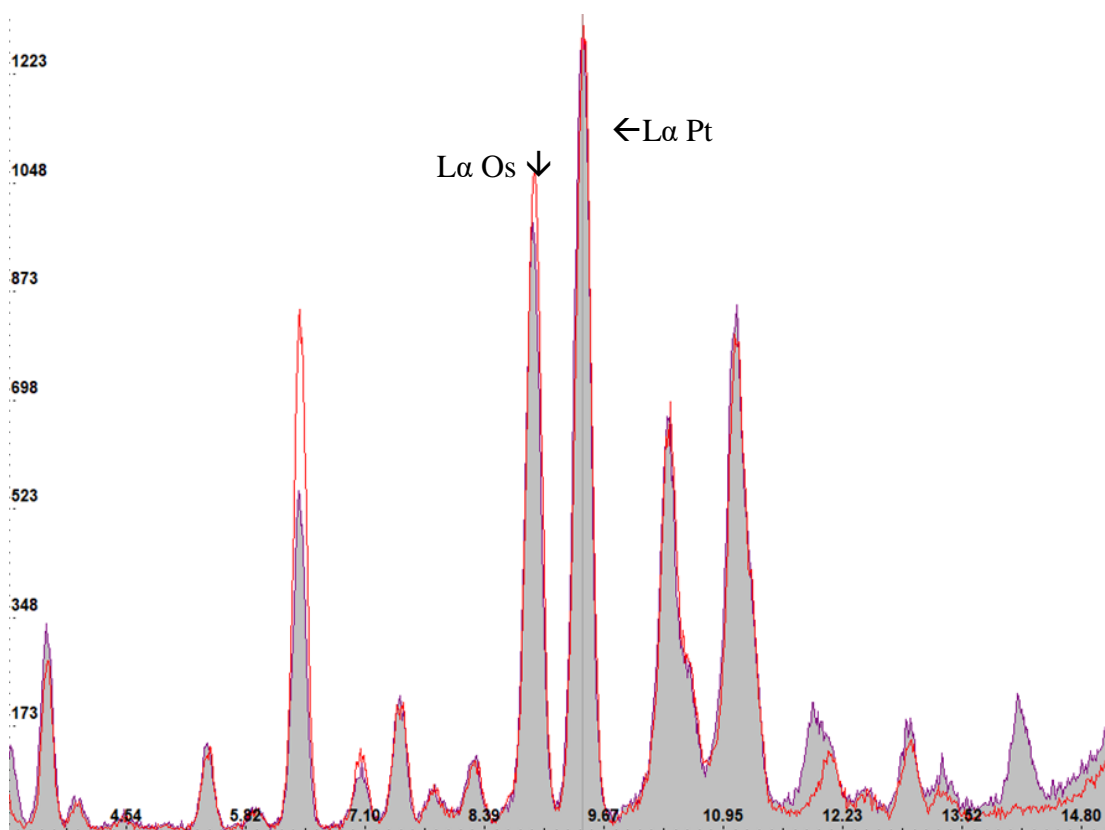
Τα αποτελέσματα της απόδοσης του λευκόχρυσου φαίνονται στο Σχήμα 11, ενώ στο Σχήμα 12 φαίνεται το φάσμα που λήφθηκε από τη μεμβράνη που είχε εισαχθεί σε υδατικό διάλυμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα μετάλλων-πιθανών παρεμποδιστών (2^η δοκιμή), σε σύγκριση με φάσμα από μεμβράνη που έχει βυθιστεί σε απιοντισμένο νερό, στο οποίο έχει προστεθεί η ίδιο ποσότητα λευκόχρυσου και οσμίου, και η αντίστοιχη ποσότητα MgCl₂.



Σχήμα 11: Ο λόγος της απόδοσης των ακτίνων Χ του λευκόχρυσου (counts/s) ως προς την απόδοση των ακτίνων Χ του όσμιου (counts/s), απουσία και παρουσία των μετάλλων που θα μπορούσαν να δράσουν ως παρεμποδιστές, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 6.

Διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα του Σχήματος 11, ότι δεν υπάρχει καμία αρνητική επίδραση στο σήμα του λευκόχρυσου από τα μέταλλα που προστέθηκαν, ούτε καν από τον ψευδάργυρο, στις συγκεντρώσεις που εισήχθησαν, γιατί τα περισσότερα μέταλλα δεν δεσμεύονται από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη. Ακόμα όμως και αυτά που μπορούν να δεσμευτούν από τη μεμβράνη, όπως ο σίδηρος ($K\alpha$ 6,4 KeV), δεν φαίνεται να έχει κάποια αρνητική επίδραση στην απόδοση του λευκόχρυσου.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η περιεκτικότητα κάποιων μετάλλων, όπως του ασβεστίου και του καλίου που απαντώνται συχνότερα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε πραγματικά υδατικά δείγματα, είναι 1000 φορές μεγαλύτερη στο υδατικό δείγμα από αυτή του λευκόχρυσου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6. Παρόλα αυτά εξακολουθεί να μην εμφανίζεται παρεμπόδιση στην ανίχνευση του λευκόχρυσου.



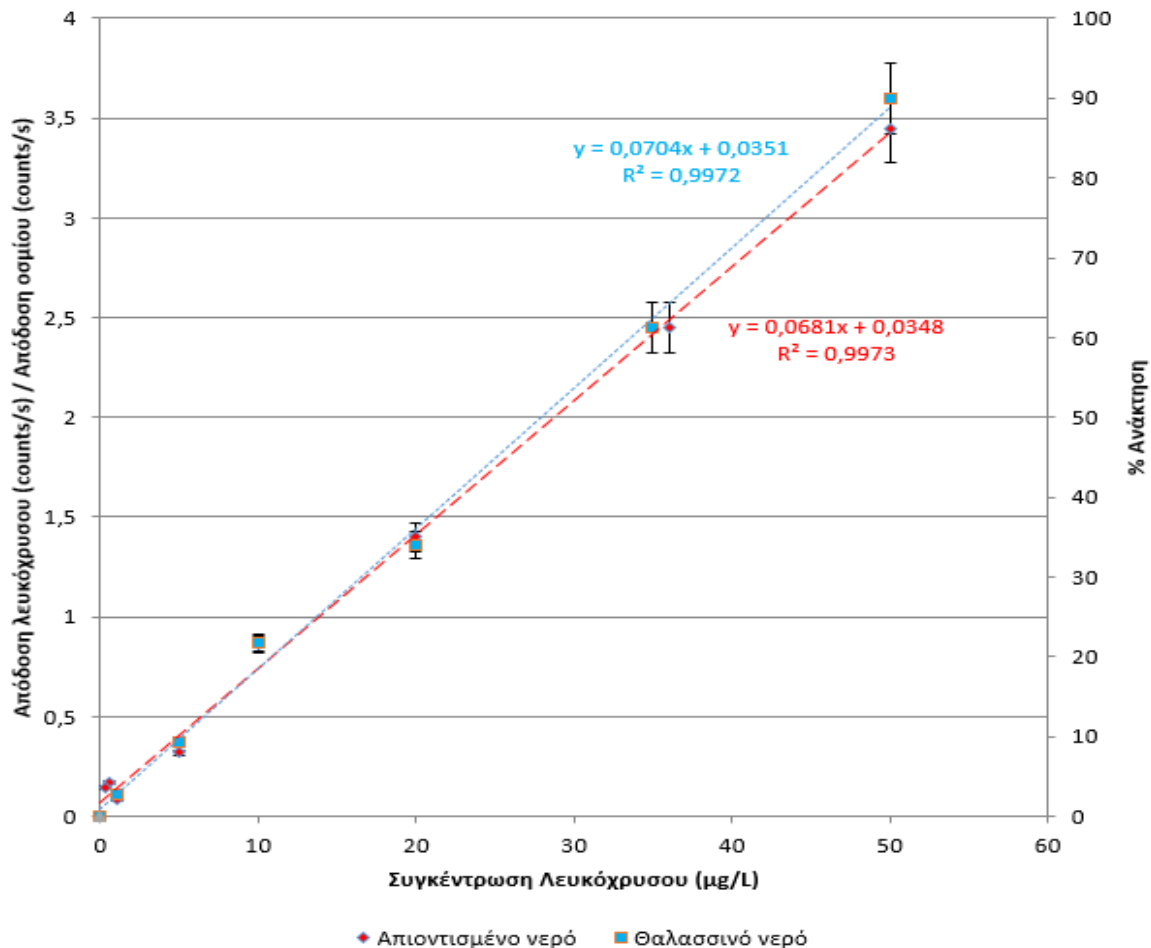
Σχήμα 12. Φάσμα μεμβράνης βυθισμένης σε απιοντισμένο νερό (γκρι χρώμα), μαζί με ένα φάσμα μεμβράνης βυθισμένη σε απιοντισμένο νερό εμβολιασμένο με τα πιθανά μέταλλα-παρεμποδιστές, όπως φαίνονται στον Πίνακα 6, 2^η δοκιμή (κόκκινη γραμμή). Και στα δύο δείγματα απιοντισμένου νερού προστέθηκαν λευκόχρυσος και όσμιο σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$.

6.9. Γραμμικότητα λευκόχρυσου σε απιοντισμένο νερό και θαλασσινό νερό.

Για τα πειράματα γραμμικότητας το εύρος συγκέντρωσης του λευκόχρυσου ήταν από 1-50 $\mu\text{g/L}$. Πειράματα γραμμικότητας έγιναν τόσο σε απιοντισμένο νερό όσο και σε θαλασσινό νερό. Το λευκό σήμα λήφθηκε από ελεύθερη μεμβράνη που βυθίστηκε σε απιοντισμένο νερό και δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί σε λευκόχρυσο κατά την ανάλυση με EDXRF-SDD.

Σε 250 mL υδατικού δείγματος, που είχαν οξινιστεί σε $\text{pH}=4$, γινόταν προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου σε τελική περιεκτικότητα 0,286 % w/v και πρότυπου διαλύματος οσμίου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$. Προστίθεντο κάθε φορά η κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου 1000 mg/L , ώστε η τελική περιεκτικότητα να είναι 1 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$,

10 µg/L, 20 µg/L, 35 µg/L, 50 µg/L. Κάθε δοκιμή επαναλαμβάνονταν 4 φορές. Τα αποτελέσματα, για το απιοντισμένο και το θαλασσινό νερό φαίνονται στο Σχήμα 13. Οι δύο ευθείες σχεδόν ταυτίζονται, πράγμα που δημιουργεί πολύ μεγάλη εμπιστοσύνη ότι η μέθοδος είναι ανεξάρτητη από το είδος του υδατικού δείγματος στο οποίο εφαρμόζεται. Η κλίση της ευθείας για το απιοντισμένο νερό είναι $S=0,0681$ L/µg.



Σχήμα 13: Ο λόγος της απόδοσης των ακτίνων Χ του λευκόχρυσου ως προς την απόδοση των ακτίνων Χ του οσμίου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του λευκόχρυσου, τόσο στο απιοντισμένο νερό ($R^2= 0,9973$) όσο και στο θαλασσινό νερό ($R^2= 0,9972$).

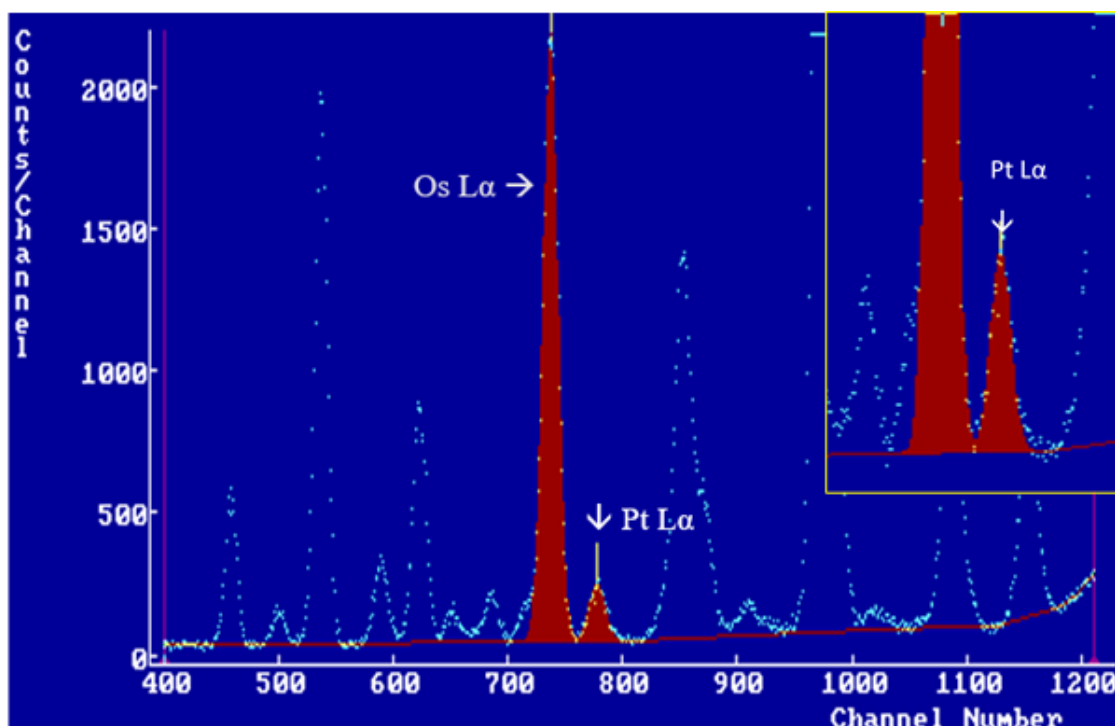
Χρησιμοποιώντας το όσμιο ως εσωτερικό πρότυπο, μπορεί να υπολογιστεί η άγνωστη περιεκτικότητα λευκόχρυσου σε πραγματικά υδατικά δείγματα, από την ευθεία βαθμονόμησης της απόδοσης

των ακτίνων X του λευκόχρυσου, ως προς την απόδοση των ακτίνων X του οσμίου, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας λευκόχρυσου (Σχήμα 13, απιοντισμένο νερό).

Στις περιπτώσεις που η καμπύλη βαθμονόμησης δεν είναι διαθέσιμη, για τον ίδιο υπολογισμό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη εξίσωση [121-122]:

$$C_{Pt} = \frac{C_{Os} N_{Pt} S_{Os}}{N_{Os} S_{Pt}}$$

όπου C_{Pt} είναι η άγνωστη περιεκτικότητα του λευκόχρυσου που θέλουμε να προσδιορίσουμε, C_{Os} είναι η περιεκτικότητα του εσωτερικού προτύπου (όσμιο), N_{Pt} είναι ο αριθμός των ακτίνων X ανά δευτερόλεπτο (counts/s) του λευκόχρυσου από το φάσμα EDXRF, N_{Os} είναι ο αριθμός ακτίνων X ανά δευτερόλεπτο (counts/s) του οσμίου από το αντίστοιχο φάσμα EDXRF, S_{Pt} είναι η σχετική ευαισθησία του λευκόχρυσου στην XRF και S_{Os} είναι αντίστοιχα η σχετική ευαισθησία του όσμίου στην XRF.



Σχήμα 14. Φάσμα ακτίνων X νερού θάλασσας που έχει εμβολιαστεί με πρότυπο διάλυμα Pt σε περιεκτικότητα 1 $\mu\text{g/L}$ και πρότυπο διάλυμα Os σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ για 1000 s (όγκος δείγματος 250 mL, οξινισμένο σε pH 4, παρουσία άλατος MgCl_2 σε περιεκτικότητα 0,286% w/v).

Στο Σχήμα 14 φαίνεται το XRF φάσμα μεμβράνης που έχει εισαχθεί σε θαλασσινό νερό με πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου (La κορυφή) σε περιεκτικότητα 1 $\mu\text{g/L}$, για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s. Η ολοκλήρωση έγινε από το λογισμικό AXIL, που διατίθεται από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (ΙΑΕΑ) [112].

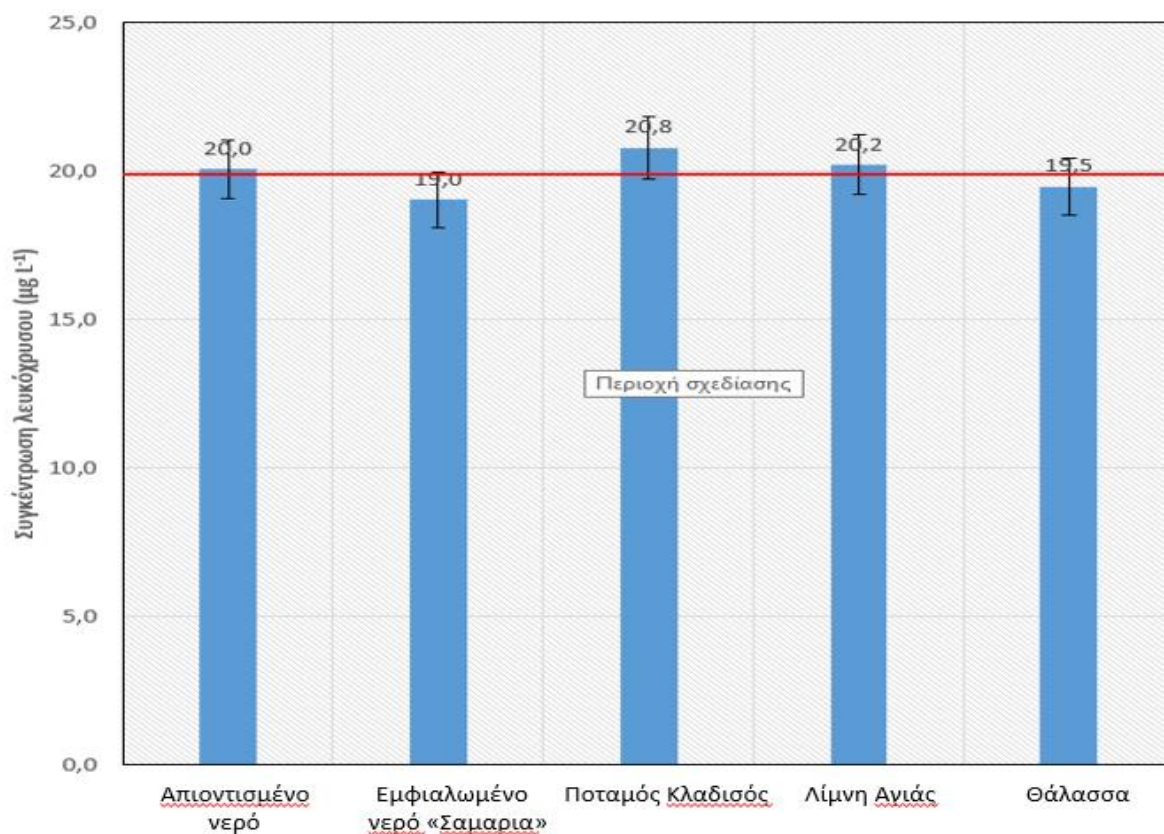
6.10. Ανάλυση υδατικών πρότυπων δειγμάτων.

Καθώς δεν είναι διαθέσιμα πρότυπα υδατικά δείγματα αναφοράς από πιστοποιημένους διεθνείς οργανισμούς, παρασκευάστηκαν τέσσερα πρότυπα δείγματα, εισάγοντας λευκόχρυσο και όσμιο σε τέσσερα (4) δείγματα νερού που προέρχονταν από διαφορετικές μήτρες. Πιο συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν δείγματα νερού από τη λίμνη της Αγιάς, από τον ποταμό Κλαδισό, θαλασσινό νερό και εμφιαλωμένο νερό από πηγές κοντά στο φαράγγι της Σαμαριάς (όλα τα δείγματα ήταν από το νομό Χανίων, Κρήτη, Ελλάδα). Επιπλέον εξετάστηκε ένα δείγμα απιοντισμένου νερού. Στον πίνακα 7 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των πρότυπων υδατικών δειγμάτων.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά πρότυπων υδατικών δειγμάτων.

	Αγωγιμότητα	pH
Απιοντισμένο νερό	7,24 $\mu\text{S/cm}$	6,46
Εμφιαλωμένο νερό	251 S/cm	8,02
Ποταμός Κλαδισός	122,1 $\mu\text{S/cm}$	8,69
Λίμνη Αγιάς	458 $\mu\text{S/cm}$	7,91
Θαλασσινό νερό	51,4 mS/cm	8,19

Ο όγκος κάθε δείγματος που αναλύθηκε ήταν 250 mL, στο οποίο προστέθηκε χλωριούχο μαγνήσιο σε περιεκτικότητα 0,286% w/v και οξινίστηκε με HNO_3 σε $\text{pH}=4$. Σε κάθε δείγμα, εισήχθησαν πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου και οσμίου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ (ppb). Θεωρώντας τη περιεκτικότητα του λευκόχρυσου ως «άγνωστη» σε κάθε δείγμα νερού, υπολογίστηκε από την απόδοση ακτίνων X του λευκόχρυσου ως προς την απόδοση του οσμίου, μετά την δέσμευσή τους από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη, με τη διαδικασία που περιεγράφηκε προηγουμένως. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15: Ανάλυση πέντε πρότυπων δειγμάτων νερού, που παρασκευάστηκαν εισάγοντας ποσότητα λευκόχρυσου και όσμίου σε διαφορετικούς τύπους νερού, σε περιεκτικότητα 20 μg/L. Τα δείγματα είχαν όγκο 250 mL και οξινίστηκαν με HNO_3 σε $\text{pH}=4$. Σε κάθε δείγμα προστέθηκε χλωριούχο μαγνήσιο σε τελική περιεκτικότητα 0,286% w/v. Από κάθε τύπο νερού αναλύθηκαν τέσσερα δείγματα. Δίνεται η προσδιορισμένη περιεκτικότητα λευκόχρυσου σε κάθε τύπο νερού καθώς και η εκτιμώμενη αβεβαιότητα της μέτρησης (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

Αν και τα πρότυπα νερού που παρασκευάστηκαν ήταν πολύ διαφορετικά όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε αλάτι (από τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε απιοντισμένο νερό έως την υψηλότερη στο θαλασσινό νερό), αλλά και όχι μόνο στην περιεκτικότητά τους σε αλάτι, οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για αυτά ήταν εντός των ορίων αβεβαιότητας της μεθόδου, που υπολογίστηκε ότι ήταν ίση με 6% σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ

ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ (Pd), ΟΣΜΙΟΥ (Os), ΙΡΙΔΙΟΥ (Ir),

ΡΟΔΙΟΥ (Rh) ΚΑΙ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ (Ru).

7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναφέρθηκε διεξοδικά και στο θεωρητικό μέρος αυτής της διατριβής, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [32], αλλά και από τις πρώτες πειραματικές δοκιμές, ότι τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM) έχουν παρόμοια χημική συμπεριφορά μεταξύ τους και παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες και ανάλογες δυσκολίες στην ικανότητά τους να δεσμεύονται από μεμβράνες.

Έτσι έχει φανεί ότι τόσο ο λευκόχρυσος όσο και τα υπόλοιπα στοιχεία δεν μπορούν να συμπλεχθούν από μεμβράνες χωρίς συμπλοκοποιητή. Δεν μπορούν να δεσμευτούν από κατιονανταλλακτικές μεμβράνες αλλά μόνο από ανιονανταλλακτικές, γιατί στα υδατικά διαλύματα βρίσκονται σε ανιοντική μορφή.

Εκτός όμως από τα κοινά χαρακτηριστικά που έχουν τα PGM, έχουν και σημαντικές διαφοροποιήσεις. Έτσι κάποια από αυτά μπορούν να συμπλεχθούν καλύτερα σε όξινο περιβάλλον, ενώ άλλα σε ουδέτερο, τα περισσότερα δεν μπορούν να δεσμευτούν καθόλου από τις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες αν βρίσκονται σε αλκαλικό περιβάλλον, ενώ άλλα δεν επηρεάζονται αρνητικά από αυτό. Παρόλο που στην περίπτωση του λευκόχρυσου η παρουσία αλάτων επιδρούσε θετικά στην ικανότητά του να δεσμεύεται από συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, δεν συνέβαινε το ίδιο με όλα τα στοιχεία, όπως για παράδειγμα το ιρίδιο.

Κάποια βασικά αποτελέσματα και συμπεράσματα που προέκυψαν μετά από τη διεξοδική διερεύνηση της δέσμευσης λευκόχρυσου από τις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, που αναπτύχθηκαν στα Κεφάλαια 5 και 6, εφαρμόστηκαν και στα πειραματικές δοκιμές για τη δέσμευση των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου, όμως κάποιες παράμετροι

έπρεπε να εξεταστούν και διερευνηθούν για το κάθε στοιχείο χωριστά. Έτσι η βασική σύσταση του διαλύματος μεμβράνης που έδινε την μεγαλύτερη απόδοση για το λευκόχρυσο φαίνεται στον Πίνακα 1, και ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή συμπλοκοποιητικών μεμβρανών για την ανίχνευση των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου. Για το κάθε στοιχείο ξεχωριστά, έγινε διερεύνηση για την εύρεση του καταλληλότερου συμπλοκοποιητή, που αποτελούσε συστατικό στη βασική σύσταση της μεμβράνης.

Πίνακας 1: Σύσταση ανιονανταλλακτικής μεμβράνης.

EVA	75 mg
DBP	300 mg
DTNB	15 mg
Aliquat-336	100 mg
Συμπλοκοποιητής	50 mg
THF	5mL

Κάποια πειράματα, για τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας, έγιναν τοποθετώντας την μεμβράνη στην επιφάνεια φιλμ υπό μορφή επαναλαμβανόμενων στρωμάτων και εισάγοντας το δοχείο που την περιείχε στο εκάστοτε υδατικό διάλυμα, ενώ σε άλλα πειράματα η μεμβράνη εισήχθη στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή ελεύθερων μεμβρανών.

Παρόλο που είναι εμφανές από τα προηγούμενα κεφάλαια ότι το σύστημα EDXRF- SDD έχει καλύτερη απόδοση από το σύστημα EDXRF-Si-PIN, εντούτοις δεν μπορούν όλα τα στοιχεία να ανιχνευτούν εύκολα με αυτό. Ο λόγος είναι ότι το σύστημα EDXRF- SDD έχει πηγή παλλαδίου, και αυτό κάνει δύσκολη την ανίχνευση τόσο του παλλαδίου, αλλά και των ρουθηνίου και ροδίου σε μικρές συγκεντρώσεις. Και τα τρία αυτά στοιχεία ανιχνεύονται από τις Kα ακτίνες X, και σε μεγάλο βαθμό επικαλύπτονται από τις αντίστοιχες ακτίνες X (ελαστικές και ανελαστικές) της πηγής παλλαδίου. Αντίθετα, τα στοιχεία Ir, και Os μπορούν να ανιχνευθούν ικανοποιητικά, τόσο από το EDXRF-Si-PIN όσο και από το EDXRF-SDD από τις Lα ακτίνες X. Πιο

συγκεκριμένα η ανίχνευση του οσμίου με το σύστημα EDXRF-Si-PIN παρουσίαζε αυξημένη δυσκολία λόγω επικάλυψης της κορυφής La του οσμίου με την κορυφή Kβ του χαλκού.

Έτσι, κατά περίπτωση, και τα δύο συστήματα (EDXRF-Si-PIN και EDXRF-SDD) χρησιμοποιήθηκαν και αξιοποιήθηκαν για τα πειράματα που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο.

7.2. ΠΑΛΛΑΔΙΟ

7.2.1. Έλεγχος pH υδατικού διαλύματος για τη δέσμευση του παλλαδίου.

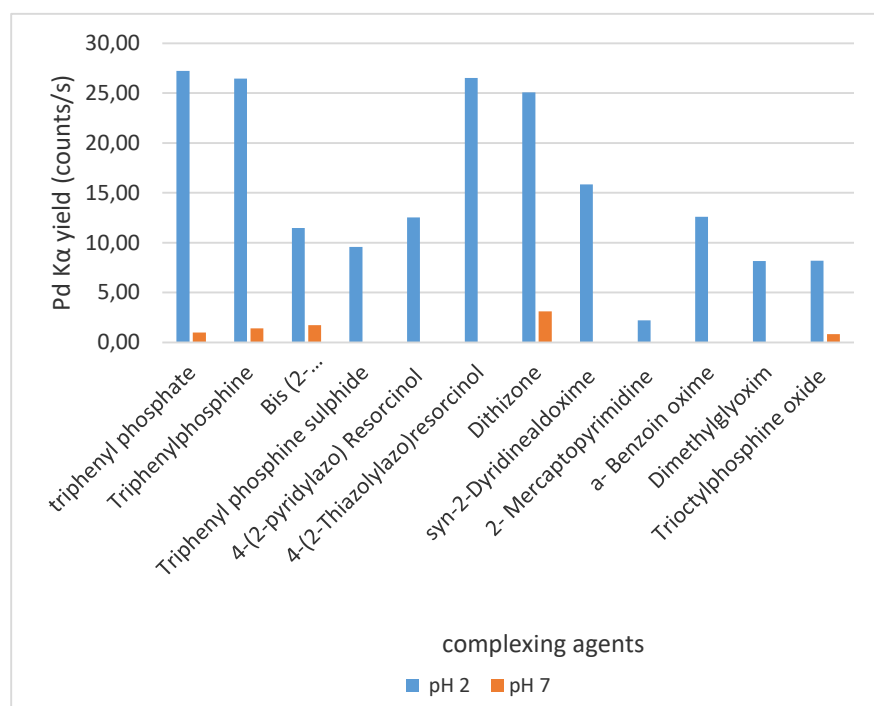
Αρχικά παρασκευάστηκαν μεμβράνες, που είχαν τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1, με 12 διαφορετικούς συμπλοκοποιητές, που φαίνονται στον Πίνακα 3. Οι μεμβράνες εξετάστηκαν ως προς την ικανότητά τους να δεσμεύουν παλλάδιο από υδατικά διαλύματα σε διαφορετικό pH.

Πίνακας 3: Συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν στις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες για τη δέσμευση του παλλαδίου από υδατικά δείγματα για διαφορετικά pH.

triphenyl phosphate	Dithizone
Triphenylphosphine	syn-2-Dyridinealdoxime
Bis (2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine	2- Mercaptopyrimidine
Triphenyl phosphine sulphide	a- Benzoin oxime
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	Dimethylglyoxim
4-(2-Thiazolylazo)resorcinol	Trioctylphosphine oxide

Τα διαλύματα των μεμβρανών, τοποθετήθηκαν στο κέντρο της επιφάνειας φιλμ σε τέσσερα διαδοχικά στρώματα των 6 μL το καθένα. Τα φιλμ ακινητοποιήθηκαν από κύπελλα XRF (cup), και τοποθετήθηκαν στον πυθμένα ποτηριών με 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στο οποίο είχε προστεθεί πρότυπο διάλυμα παλλάδιου σε περιεκτικότητα 2 mg/L. Κάποια υδατικά δείγματα οξινίστηκαν σε pH 2 με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HCl 1M, κάποια άλλα ρυθμίστηκαν σε pH 10 με προσθήκη ποσότητας διαλύματος NH_3 9 M, ενώ κάποια άλλα παρέμειναν να έχουν το φυσικό pH του νερού της βρύσης (pH 6-7). Τα κύπελλα

(cup) αφέθηκαν υπό συνεχή ανακίνηση για 18 ώρες, και στη συνέχεια απομακρύνθηκαν από το υδατικό διάλυμα, ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN. Εξετάστηκε η ικανότητά των μεμβρανών να δεσμεύουν παλλάδιο, μέσω της Κ α κορυφής του παλλαδίου (Κ α =21,18 KeV), και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1, για pH 2 και 7. Φαίνεται ότι οι συμπλοκοποιητικές μεμβράνες μπορούν να συμπλέξουν το παλλάδιο μόνο σε όξινο pH 2, και ελάχιστα σε ουδέτερο pH 7.



Σχήμα 1: Η απόδοση 12 διαφορετικών συμπλοκοποιητικών μεμβρανών που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν παλλάδιο σε pH 2, 7 (συγκέντρωση παλλαδίου 2 mg/L, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Σε αντίστοιχες δοκιμές για pH 10, καμία συμπλοκοποιητική μεμβράνη δεν μπορεί να συμπλέξει καθόλου το παλλάδιο. Για το λόγο αυτό, οι υπόλοιποι συμπλοκοποιητικοί παράγοντες που εξετάστηκαν δοκιμάστηκαν μόνο σε pH 2.

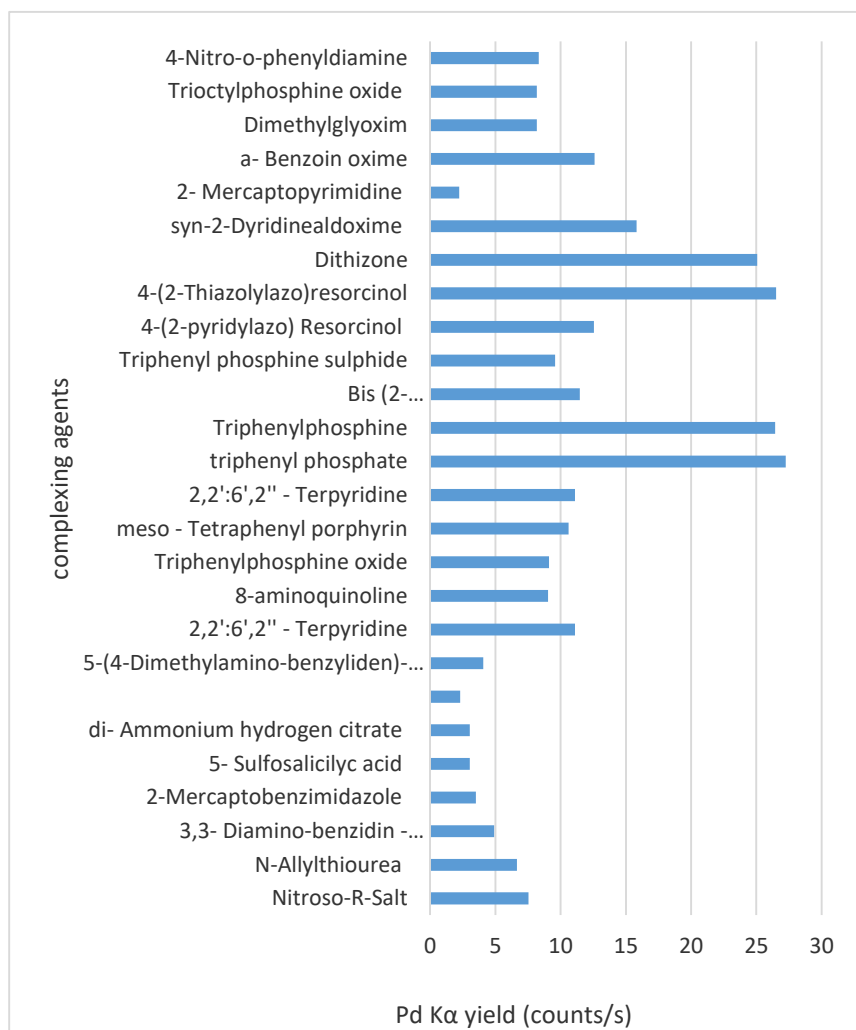
7.2.2. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση παλλαδίου.

Με την ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αλλά μόνο σε όξινο pH (pH 2), παρασκευάστηκαν μεμβράνες με αρκετούς ακόμα συμπλοκοποιητές. Στον Πίνακα 4 φαίνονται συγκεντρωτικά όλοι οι συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν, με τις καλύτερες αποδόσεις. Τα υδατικά δείγματα στα οποία βυθίστηκαν είχαν όγκο 100 mL, είχαν οξινιστεί με διάλυμα HCl 1M σε pH 2 και είχε προστεθεί σε αυτά πρότυπο διάλυμα παλλαδίου σε περιεκτικότητα 2 mg/L.

Στον Σχήμα 2 φαίνεται η απόδοση του παλλαδίου για κάθε μια μεμβράνη. Κάποιοι συμπλοκοποιητές, όπως οι 4-(2-Θειαζολυλαζο) ρεσοκρινόλη (4-(2-Thiazolylazo)resocriinol), φωσφορικό τριφαινυλεστέρα (triphenyl phosphate) και τριφαινυλοφωσφίνη (triphenyl phosphine) έδωσαν τις καλύτερες αποδόσεις. Ο συμπλοκοποιητής triphenyl phosphate επιλέχθηκε για τα υπόλοιπα πειράματα.

Πίνακας 4. Συγκεντρωτικός πίνακας με συμπλοκοποιητές με τους οποίους παρασκευάστηκαν μεμβράνες για τη δέσμευση του παλλαδίου, και βυθίστηκαν σε υδατικά διαλύματα σε pH 2.

Nitroso-R-Salt	Triphenylphosphine
N-Allylthiourea	Triphenyl phosphine sulphide
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat	4-(2-pyridylazo) Resorcinol
2-Mercaptobenzimidazole	4-(2-Thiazolylazo)resorcinol
5- Sulfosalicylic acid	Dithizone
di- Ammonium hydrogen citrate	syn-2-Dyridinealdoxime
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	2- Mercaptopyrimidine
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	a- Benzoin oxime
2,2':6',2'' - Terpyridine	Dimethylglyoxim
8-aminoquinoline	Trioctylphosphine oxide
Triphenylphosphine oxide	2,2':6',2'' - Terpyridine
meso - Tetraphenyl porphyrin	triphenyl phosphate
Bis (2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine	



Σχήμα 2: Απόδοση των μεμβρανών ως προς τη δέσμευση παλλαδίου περιεκτικότητας 2 mg/L, από 100 mL υδατικού δείγματος σε pH 2.

7.2.3. Επίδραση της προσθήκης αλάτων στο υδατικό διάλυμα.

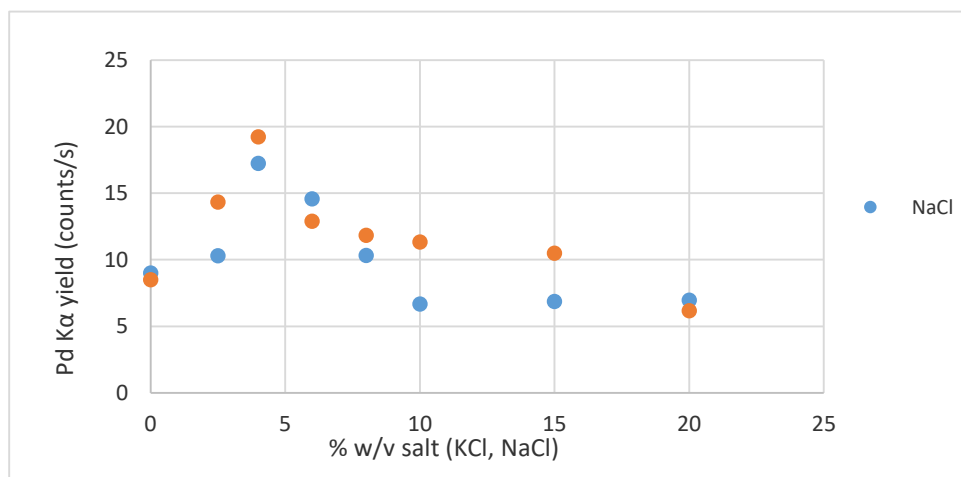
Έγιναν δοκιμές, με προσθήκη χλωριούχων αλάτων στα υδατικά διαλύματα, όπως χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου καλίου για να διερευνηθεί η πιθανή επίδραση που μπορεί να έχουν

στην απόδοση ακτίνων Χ του παλλαδίου, σε αντιστοιχία με τις δοκιμές που έγιναν για το λευκόχρυσο.

Σε 100 mL νερού βρύσης, οξινισμένο σε pH 2, στο οποίο είχε προστεθεί πρότυπο διάλυμα παλλαδίου σε τελική περιεκτικότητα 1 mg/L, προστέθηκε ποσότητα των στερεών αλάτων. Η μεμβράνη τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του φιλμ σε 4 διαδοχικά στρώματα των 6 μ L το καθένα. Τα υδατικά διαλύματα, μαζί με τα κύπελλα που έφεραν τη μεμβράνη, αφέθηκαν υπό ανακίνηση για 18 hr και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία και των δύο αλάτων στο υδατικό διάλυμα είχε αυξητική επίδραση στην απόδοση των ακτίνων Χ του παλλαδίου που δεσμεύτηκαν από τη μεμβράνη.

Γι' αυτό, εξετάστηκε η προσθήκη των χλωριούχων αλάτων (NaCl, KCl) στα υδατικά διαλύματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, για να διαπιστωθεί ποια είναι αυτή που μπορεί να οδηγήσει στη μέγιστη αύξηση στην απόδοση της μεμβράνης. Τα αποτελέσματα της απόδοσης του παλλαδίου φαίνονται στο Σχήμα 3, και παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση στην απόδοση ακτίνων Χ του παλλαδίου παρουσία και των δύο αυτών αλάτων στο υδατικό διάλυμα μέχρι την περιεκτικότητα 4 % w/v. Πάνω από αυτή την τιμή προκύπτει μείωση της απόδοσης.

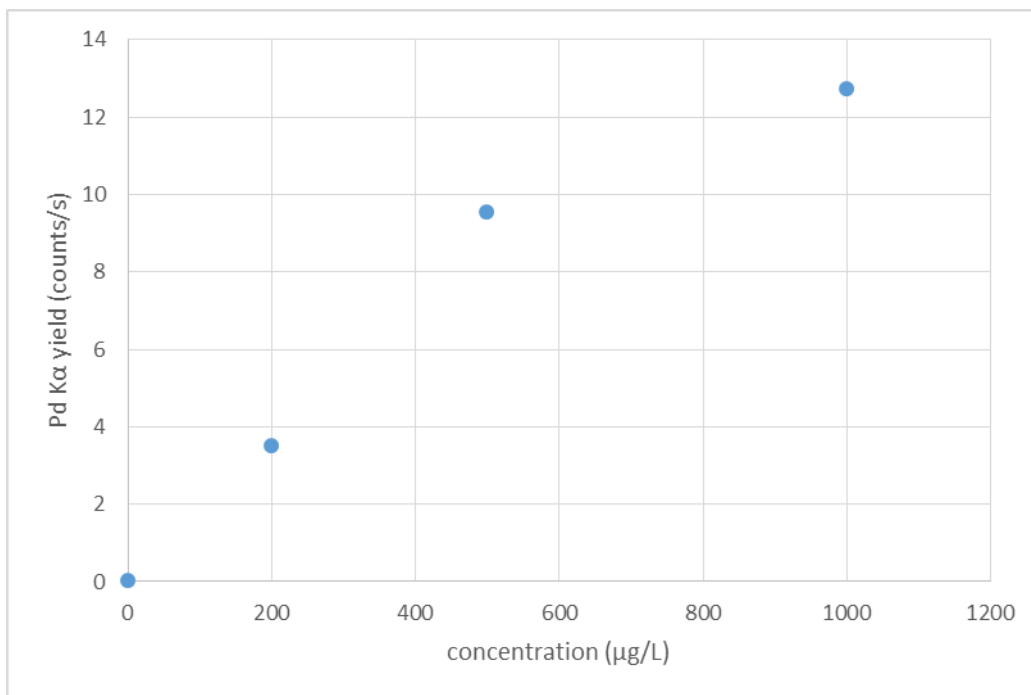
Η αύξηση της απόδοσης του παλλαδίου φαίνεται να είναι παρόμοια και για τα δύο χλωριούχα άλατα. Αν και τα άλατα NaCl και KCl οδηγούν ταυτόχρονα και σε αύξηση της απόδοσης του ψευδαργύρου ($K\alpha=8,64$ keV), όπως αναπτύχθηκε διεξοδικά στο Κεφάλαιο 5, δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα ή παρεμβολή με το παλλάδιο, που ανιχνεύεται από την κορυφή $K\alpha=21,18$ keV. Στα πειράματα που ακολουθούν, στα υδατικά διαλύματα, γινόταν εισαγωγή χλωριούχου νατρίου σε περιεκτικότητα 4 % w/v.



Σχήμα 3: Απόδοση παλλαδίου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα χλωριούχων αλάτων (NaCl, KCl) στο υδατικό διάλυμα και σε pH 2 (περιεκτικότητα παλλαδίου 1 mg/L, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

7.2.4. Γραμμικότητα - ελάχιστο όριο ανίχνευσης παλλαδίου.

Η γραμμικότητα της απόδοσης του παλλαδίου εξετάσθηκε για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων 0-1 mg/L. Πιο συγκεκριμένα, σε υδατικά διαλύματα, που ήταν νερό της βρύσης του εργαστηρίου, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος παλλαδίου 1000 mg/L, για να προκύψουν διαλύματα με περιεκτικότητα 0 μg/L, 200 μg/L, 500 μg/L και 1 mg/L σε παλλάδιο. Σε κάθε διάλυμα, που είχε όγκο 100 mL είχε προστεθεί στερεό χλωριούχο νάτριο σε περιεκτικότητα 4 % w/v και το pH είχε ρυθμιστεί να είναι pH=2. Η μεμβράνη τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του φιλμ σε 4 διαδοχικά στρώματα των 6 mL το καθένα. Τα υδατικά διαλύματα, μαζί με τα κύπελλα που έφεραν τη μεμβράνη, αφέθηκαν υπό ανακίνηση για 18 ώρες και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN για 1000 s. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4. Φαίνεται ότι προκύπτει μια ευθεία γραμμικότητας που δεν είναι πολύ ικανοποιητική, και αυτό πιθανότατα οφείλεται στη γειτνίαση που έχει η κορυφή του παλλαδίου με την πηγή. Δεν μπορεί όμως να αποκλειστεί και κάποιο φαινόμενο κορεσμού (απώλεια γραμμικότητας πάνω από τα 500 ppb).

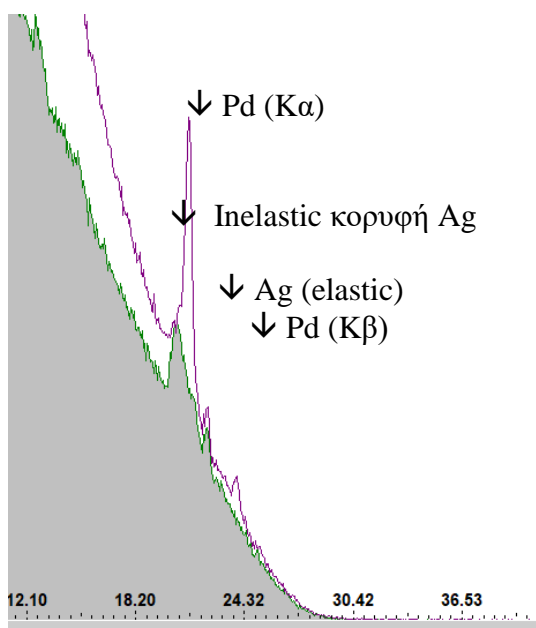


Σχήμα 4: Απόδοση ακτίνων Χ του παλλαδίου (Pd) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε pH 2, παρουσία χλωριούχου νατρίου 4 %w/v.

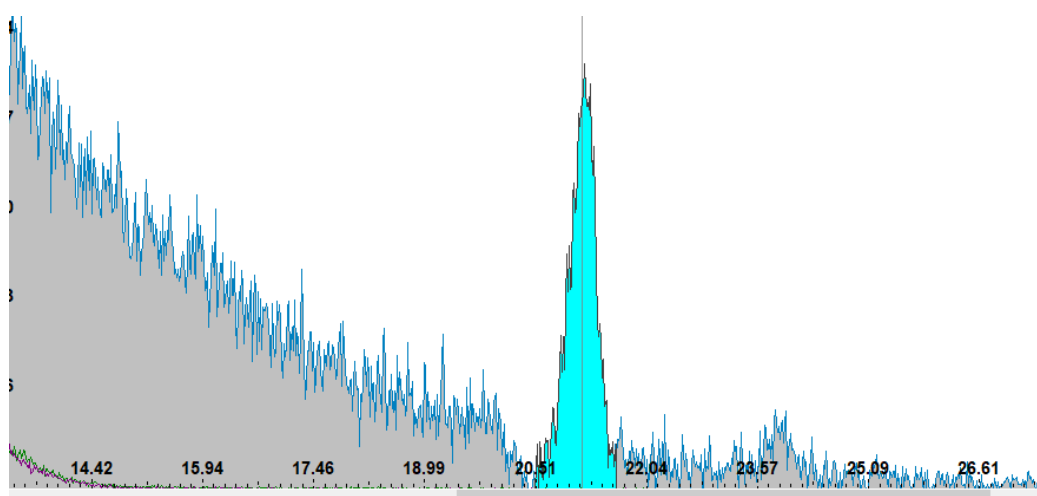
Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του παλλαδίου υπολογίστηκε ως τριπλάσιο της τυπικής απόκλισης υποβάθρου σε ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα XRF [120].

$$\text{Minimum detection limit} = 3 \cdot \sqrt{\text{background}}$$

Στο Σχήμα 5 φαίνεται φάσμα παλλαδίου (Κα κορυφή) από 100 mL υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 500 μg/L. Η περιοχή που εμφανίζεται η κορυφή Κα του παλλαδίου επικαλύπτεται, εν μέρει, με την ανελαστική κορυφή του αργύρου, που είναι η πηγή. Έτσι για τον ακριβή προσδιορισμό του ελάχιστου ορίου ανίχνευσης του παλλαδίου, πρέπει να γίνει η αφαίρεση αυτών των δύο φασμάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6, που είναι το φάσμα που προκύπτει ως αποτέλεσμα της αφαίρεσης των δύο παραπάνω φασμάτων. Για όγκο υδατικού δείγματος 100 mL, και χρόνος εξισορρόπησης 24 ωρών το ελάχιστο όριο ανίχνευσης, με ανίχνευση με EDXRF-Si-PIN για 1000 s, υπολογίστηκε ίσο με 23 μg/L (ppb).



Σχήμα 5: Μώβ γραμμή: Φάσμα Pd 500 $\mu\text{g/L}$ σε 100 mL H_2O νερό βρύσης με προσθήκη KCl 4 %w/v. Γκρι φάσμα: Λευκό φάσμα μεμβράνης που έχει βυθιστεί σε νερό απουσία μετάλλων.



Σχήμα 6: Φάσμα που προκύπτει από την αφαίρεση των δύο φασμάτων του Σχήματος 5.

Έγιναν διάφορες δοκιμές για να εφαρμοστούν ελεύθερες μεμβράνες, μάζας 6-9 mg, μέσα στα υδατικά διαλύματα. Οι μεμβράνες επαναδιαλύθηκαν με διαλύτη THF, και εναποτέθηκαν στην επιφάνεια φιλμ. Λόγω μεγάλης μάζας του αποτυπώματος της μεμβράνης, παρατηρείται αυξημένη ανελαστική σκέδαση των ακτίνων της πηγής αργύρου. Η αλληλοεπικάλυψη της κορυφής του παλλαδίου με την ανελαστική κορυφή ήταν τέτοια ώστε, αναιρούσε τη βελτίωση

που πιθανότατα έφερε η εφαρμογή ελεύθερων μεμβρανών στη συλλογή παλλαδίου από το υδατικό διάλυμα. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση του παλλαδίου, δεν προκρίνεται η εφαρμογή ελεύθερων μεμβρανών.

7.3. ΟΣΜΙΟ

7.3.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση οσμίου και έλεγχος pH.

Παρασκευάστηκαν μεμβράνες που είχαν τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1, με μια σειρά διαφορετικούς συμπλοκοποιητές που φαίνονται στον Πίνακα 5.

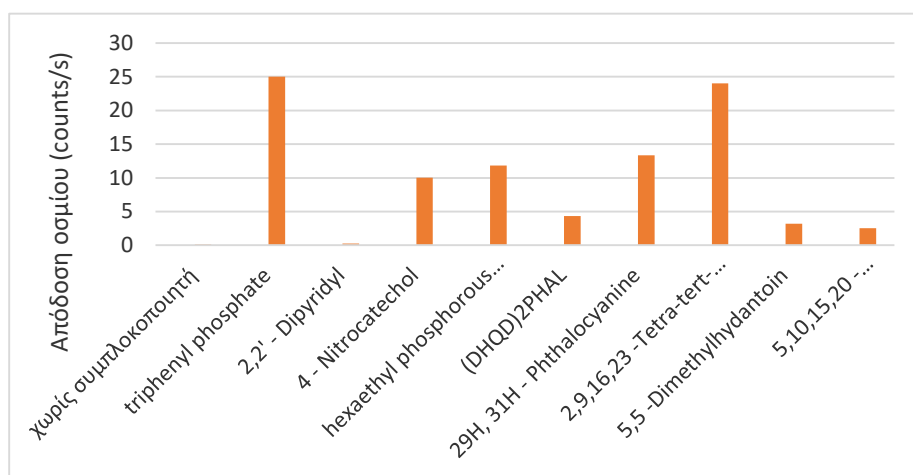
Πίνακας 5: Συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν ως συστατικό συμπλοκοποιητικών μεμβρανών για την δέσμευση οσμίου.

2,2' - Dipyridyl
4 - Nitrocatechol
hexaethyl phosphorous triamide
(DHQD)2PHAL
29H, 31H - Phthalocyanine
2,9,16,23 -Tetra-tert-butyl-29H, 31H - Phthalocyanine
5,5 -Dimethylhydantoin
5,10,15,20 - Tetraphenyl- 21 H, 23H- porphine
triphenyl phosphate

Τα διαλύματα των μεμβρανών, τοποθετήθηκαν στην επιφάνειας φιλμ σε 4 επαναλαμβανόμενα στρώματα των 6 mL το καθένα, και τα κύπελλα τοποθετήθηκαν σε 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στα οποία είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα οσμίου σε περιεκτικότητα 200 µg/L. Τα υδατικά διαλύματα τέθηκαν υπό συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες, και στη συνέχεια τα κύπελλα απομακρύνθηκαν από αυτά, ξεπλύθηκαν και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN. Εξετάστηκε η ικανότητα των μεμβρανών να δεσμεύουν όσμιο, μέσω της La

=8,91 keV κορυφής του οσμίου, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 7. Φαίνεται ότι οι συμπλοκοποιητές που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα είναι ο 2,9,16,23 -Tetra-tert-butyl-29H, 31H – Phthalocyanine και ο φωσφορικό τριφαινυλεστέρας (triphenyl phosphate). Για τα πειράματα που ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες με το συμπλοκοποιητή triphenyl phosphate. Πρόκειται για τον ίδιο συμπλοκοποιητή που επιλέχθηκε και για την ανίχνευση του λευκόχρυσου, και αυτό αποτελεί ένα πλεονέκτημα γιατί το ένα μέταλλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικό πρότυπο για την ανίχνευση του άλλου.

Επιπλέον οι μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν υπό τη μορφή αυτοφερόμενων μεμβρανών, όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 6 για τον λευκόχρυσο.



Σχήμα 7: Απόδοση των μεμβρανών ως προς τη δέσμευση οσμίου περιεκτικότητας 200 µg/L, από 100 mL υδατικού δείγματος.

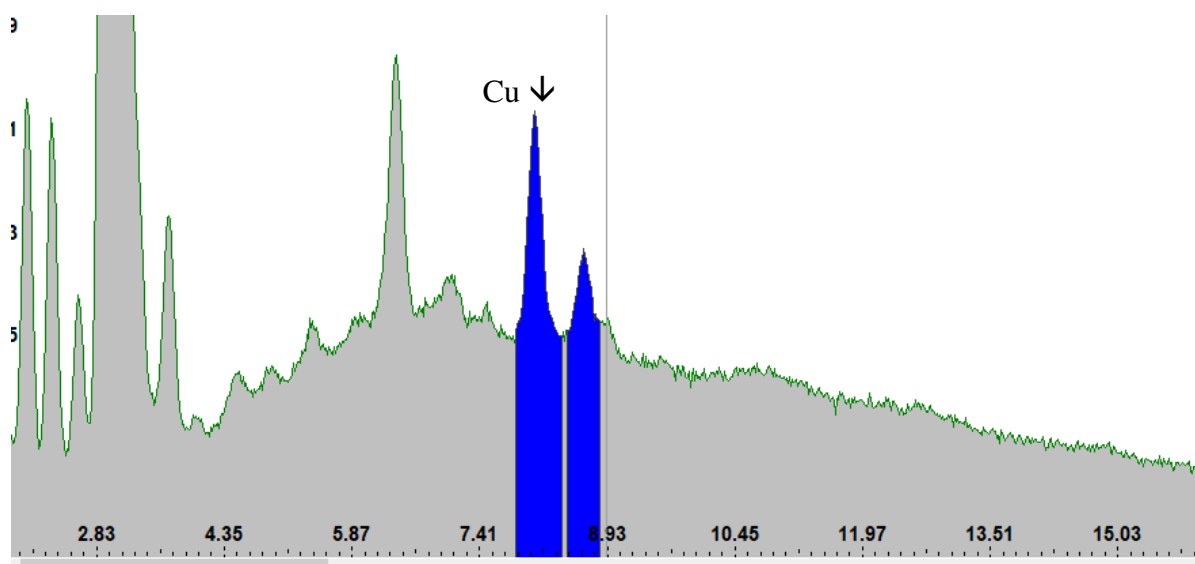
Έτσι, παρασκευάστηκαν ελεύθερες μεμβράνες που περιείχαν το συμπλοκοποιητή φωσφορικό τριφαινυλεστέρα (triphenyl-phosphate) και εξετάστηκε η ικανότητά τους να δεσμεύουν όσμιο σε διαφορετικές περιοχές pH. Τα υδατικά διαλύματα ήταν 250 mL απιοντισμένου νερού, που περιείχε πρότυπο διάλυμα οσμίου σε περιεκτικότητα 20 µg/L. Κάποια υδατικά δείγματα οξινίστηκαν σε pH 4 με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HCl 1M, κάποια άλλα ρυθμίστηκαν σε pH 10 με προσθήκη ποσότητας διαλύματος NH₃ 9 M, ενώ κάποια άλλα

παρέμειναν χωρίς ρύθμιση σε pH 6-7. Οι ελεύθερες μεμβράνες, μάζας 6-9 mg, εμβαπτίστηκαν στα υδατικά διαλύματα και αφέθηκαν υπό ανακίνηση για 24 ώρες. Στη συνέχεια οι μεμβράνες επαναδιαλύθηκαν σε μικρή ποσότητα διαλύτη THF, τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια φιλμ και ακτινοβολήθηκαν με το σύστημα EDXRF-SDD. Η συμπεριφορά του οσμίου, όσον αφορά το pH, ήταν αντίστοιχη με αυτή του λευκόχρυσου, δηλαδή σε ουδέτερο και όξινο pH η απόδοση της μεμβράνης είναι σταθερή, ενώ σε αλκαλικό pH η απόδοση μειώνεται σημαντικά.

7.3.2. Φθορισμομετρία ακτίνων X (X-ray Fluorescence).

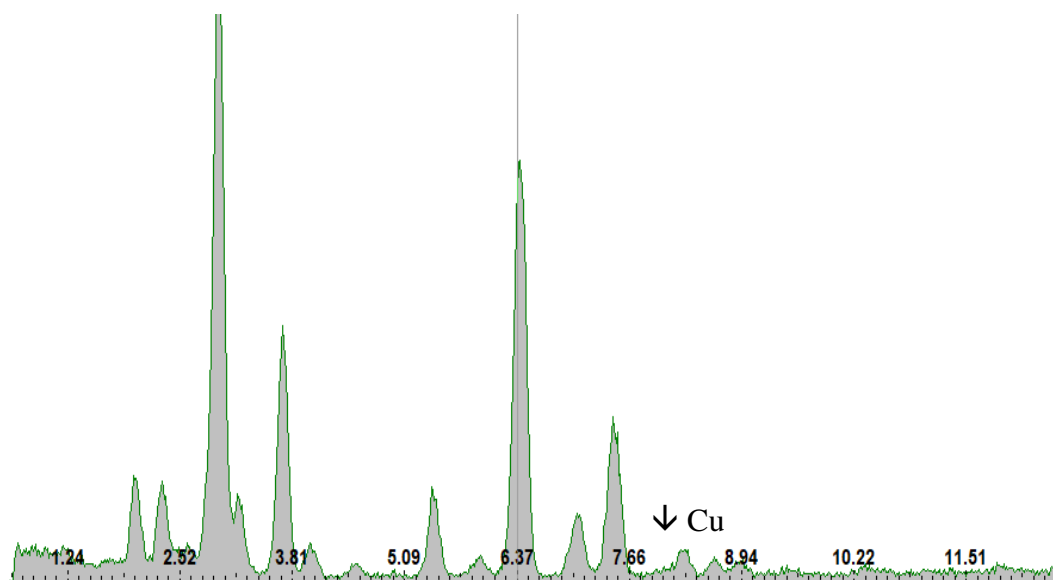
Κοντά στην περιοχή που εμφανίζεται η κορυφή La του οσμίου ($L\alpha=8,91$ KeV) εμφανίζεται η κορυφή Ka του Zn ($K\alpha = 8,64$ KeV) και η κορυφή Kβ του Cu ($K\beta$ Cu $=8,90$ KeV). Η Ka του ψευδαργύρου μπορεί να διαχωριστεί ικανοποιητικά από την La του οσμίου, όμως στην περίπτωση που το δείγμα περιέχει και χαλκό, η Kβ κορυφή του Cu ταυτίζεται με την La κορυφή του οσμίου. Σε αυτή την περίπτωση, γνωρίζοντας την αναλογία των κορυφών Ka και Kβ του Cu, μπορεί να γίνεται κάθε φορά η αντίστοιχη αφαίρεση Cu, οπότε η κορυφή στα 8,91 keV να καταγράφεται με σαφήνεια ως κορυφή του οσμίου, εξαλείφοντας τυχόν επικαλύψεις.

Ο χαλκός είναι μέταλλο που υπήρχε ως υπόβαθρο στο σύστημα EDXRF-Si-PIN που χρησιμοποιήθηκε, πιθανότατα από τα μεταλλικά στοιχεία του συστήματος XRF-Si-PIN. Η κορυφή του Cu φαίνεται στο φάσμα του Σχήματος 8. Το φάσμα αυτό έχει προκύψει από μεμβράνη που έχει βυθιστεί σε απιοντισμένο νερό στο οποίο δεν έχει γίνει καμία προσθήκη μετάλλων.



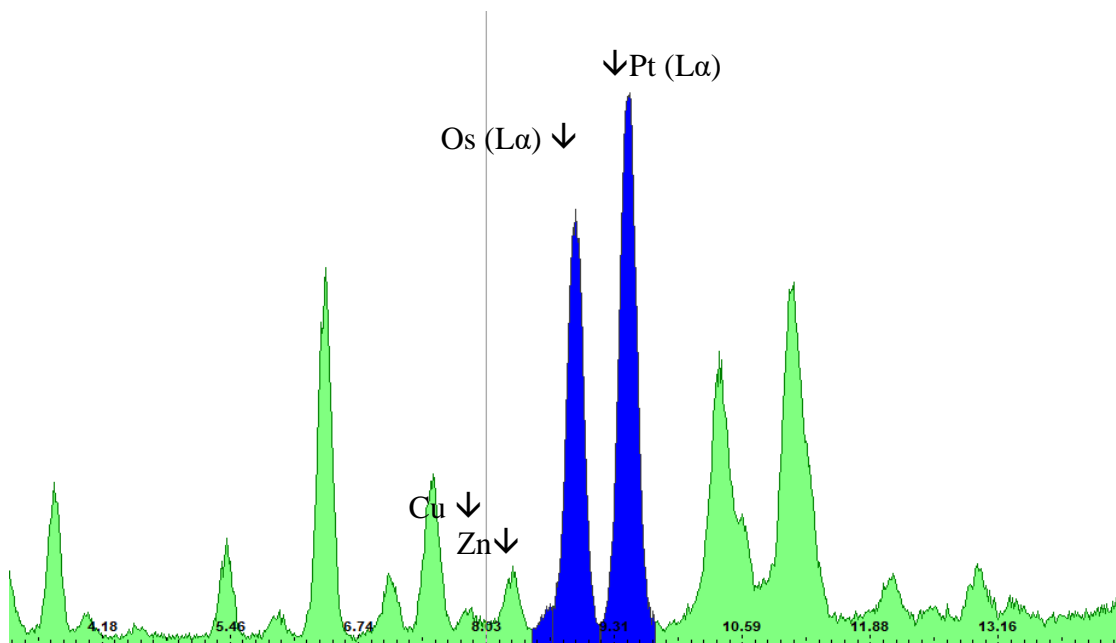
Σχήμα 8: Λευκό φάσμα που έχει προκύψει από μεμβράνη, που αφέθηκε για 24 ώρες σε απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκε με το σύστημα EDXRF Si-PIN.

Αντίστοιχα το φάσμα του Σχήματος 9 έχει προκύψει από μεμβράνη που βυθίστηκε σε απιοντισμένο νερό χωρίς προσθήκη μετάλλων, και ακτινοβολήθηκε με το σύστημα EDXRF-SDD. Φαίνεται ότι δεν υπάρχει κορυφή στην περιοχή του χαλκού, σε αυτό το λευκό φάσμα.



Σχήμα 9: Λευκό φάσμα που έχει προκύψει από μεμβράνη, που χρησιμοποιήθηκε υπό τη μορφή ελεύθερης μεμβράνης, αφέθηκε για 24 ώρες σε απιοντισμένο νερό χωρίς προσθήκη κάποιου μετάλλου, και ακτινοβολήθηκε με το σύστημα EDXRF SDD.

Στο φάσμα του Σχήματος 10 φαίνεται η κορυφή του οσμίου, όπως προκύπτει από το σύστημα EDXRF-SDD. Πρόκειται για φάσμα που προέκυψε από ελεύθερη μεμβράνη με συμπλοκοποιητή triphenylphosphate, η οποία βυθίστηκε σε 250 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ σε όσμιο, παρουσία άλατος MgCl_2 . Φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία κορυφή στην περιοχή που αντιστοιχεί ο Cu, ενώ και η κορυφή του ψευδαργύρου είναι περιορισμένη.



Σχήμα 10: Φάσμα οσμίου από μεμβράνη που τοποθετήθηκε υπό μορφή ελεύθερης μεμβράνης σε 250 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$, παρουσία λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ και παρουσία άλατος MgCl_2 . Το φάσμα ελήφθη με το σύστημα EDXRF-SDD. Η μεμβράνη περιέχει το συμπλοκοποιητή φωσφορικό τριφαινυλεστέρα (triphenyl phosphate) σε pH 4.

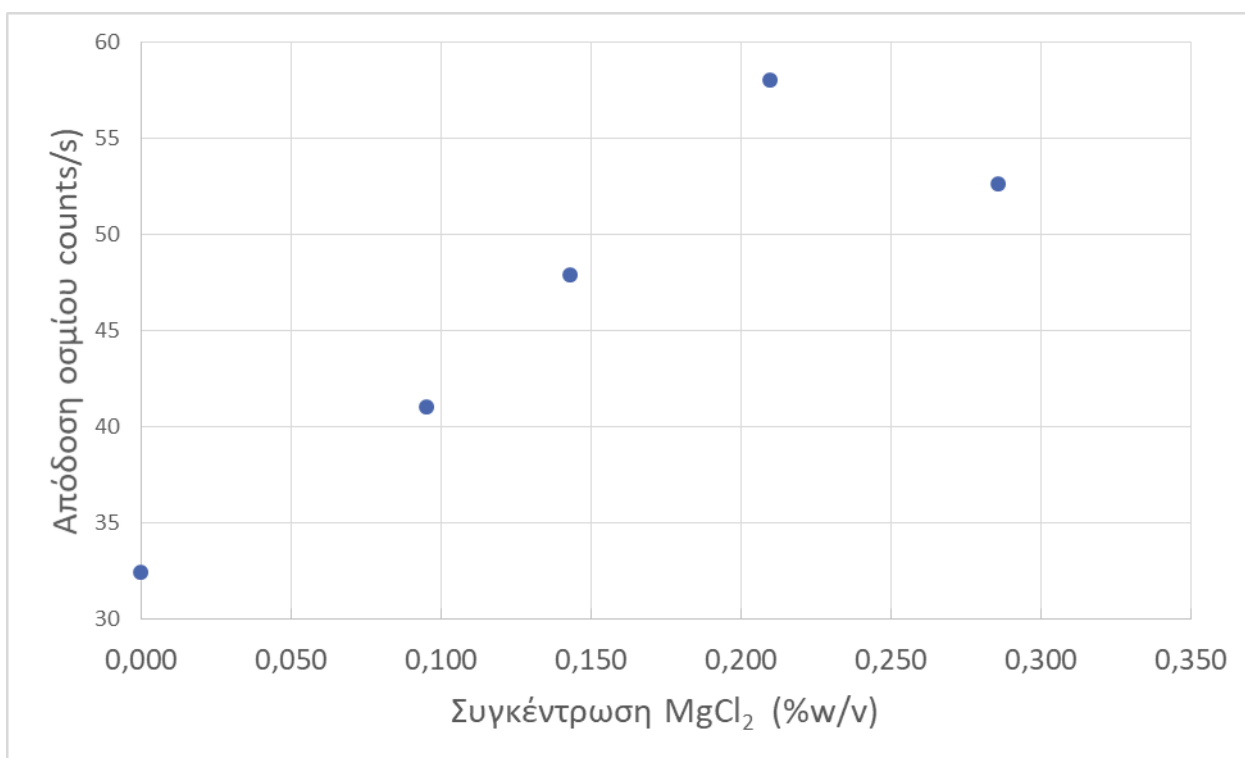
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το EDXRF-SDD είναι το καταλληλότερο σύστημα για την ανίχνευση του οσμίου, τόσο γιατί μπορεί να δώσει φάσματα με καλύτερη απόδοση και χαμηλότερο υπόβαθρο, όσο και γιατί δεν υπάρχουν ανεπιθύμητες παρεμβολές.

7.3.3 Ανίχνευση οσμίου παρουσία αλάτων.

Εξετάστηκε η επίδραση που είχε η προσθήκη διαφόρων αλάτων στην δέσμευση του οσμίου και διαπιστώθηκε ότι η συμπεριφορά του ήταν αντίστοιχη με αυτή του λευκόχρυσου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσθήκη χλωριούχου νατρίου ή χλωριούχου καλίου στο υδατικό

διάλυμα ευνοούν την δέσμευση του ψευδαργύρου από την μεμβράνη και την εμφάνισή του στο φάσμα στην ενεργειακή περιοχή στην οποία ανιχνεύεται το όσμιο, επιλέγεται η προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου που ευνοεί να μην εμφανιστούν ανεπιθύμητες παρεμβολές στην περιοχή. Εξετάστηκε η κατάλληλη ποσότητα χλωριούχου μαγνησίου που είχε την μεγαλύτερη θετική επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης.

Στο Σχήμα 11 φαίνεται η επίδραση που έχει η προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου στη δέσμευση οσμίου από θαλασσινό νερό. Παρόλο το υψηλό ιοντικό φορτίο της θάλασσας, η προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου εξακολουθεί να συμβάλει αυξητικά στην απόδοση του οσμίου, ενώ φτάνει σε κορεσμό σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 0,2% w/v. Για τα πειράματα που ακολουθούν επιλέχθηκε να γίνεται κάθε φορά προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου στο υδατικό διάλυμα σε περιεκτικότητα 0,286% w/v.



Σχήμα 11: Η επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης (counts/s οσμίου) που προκύπτει από την προσθήκη $MgCl_2$ σε θαλασσινό νερό (περιεκτικότητα οσμίου 20 $\mu g/L$, όγκος υδατικού δείγματος 250 mL).

7.3.4. Ελάχιστο όριο ανίχνευσης και ποσοστό ανάκτησης.

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του οσμίου προσδιορίστηκε από συμπλοκοποιητική μεμβράνη, που τοποθετήθηκε σε 250 mL απιοντισμένο νερό και 250 mL νερό θαλασσας, παρουσία άλατος $MgCl_2$, υπό τη μορφή ελεύθερης μεμβράνης. Οι μεμβράνες ακτινοβολήθηκαν με το σύστημα XRF-SDD για χρόνο 1000 s, και το ελάχιστο όριο προσδιορίστηκε 70 ng/L (ppt) για το απιοντισμένο και 100 ng/L (ppt) για το θαλασσινό νερό, από τη σχέση [120]:

$$\text{Minimum detection limit} = 3 \cdot \sqrt{\text{background}}.$$

Το ποσοστό ανάκτησης του οσμίου από δείγμα απιοντισμένου νερού στις παραπάνω συνθήκες προσδιορίστηκε 96%.

Αντίστοιχα, το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του οσμίου από 250 mL θαλασσινού νερού στις ίδιες συνθήκες, υπολογίστηκε 140 ng/L (ppt) για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s.

7.3.5. Παρεμβολές.

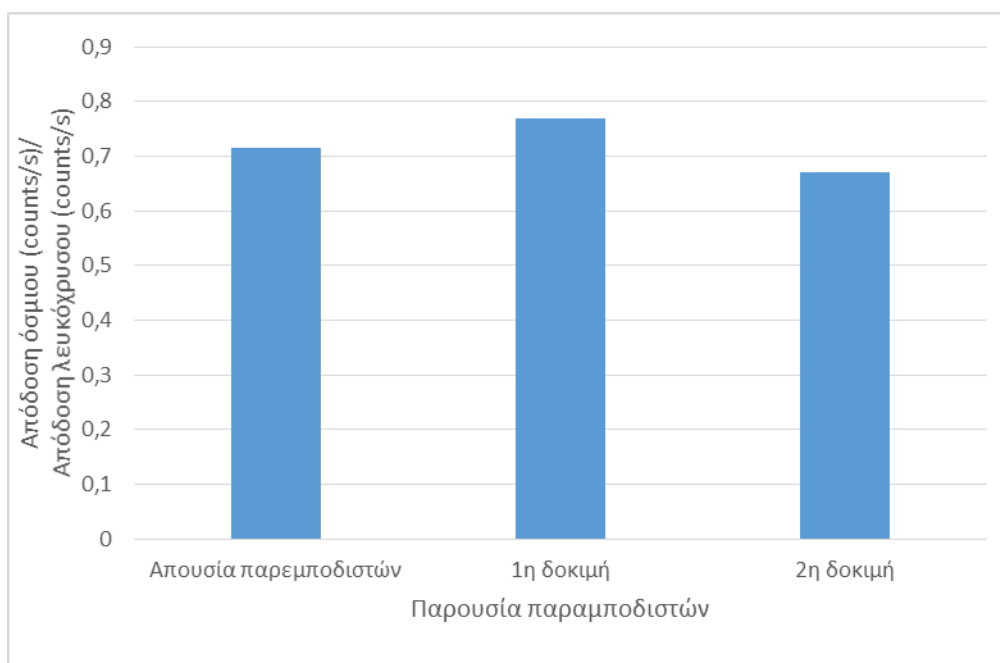
Εκτός από το χλωριούχο μαγνήσιο, που όπως αναπτύχθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, ευνοεί τη δέσμευση του οσμίου από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη, εξετάστηκε η πιθανή παρεμβολή ή επίδραση της παρουσίας άλλων μετάλλων στην απόδοση της μεμβράνης, ως προς τη δέσμευση οσμίου. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν είναι αυτά που απαντώνται συχνότερα στα υδατικά δείγματα, όπως ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το ασβέστιο (Ca) και το κάλιο (K). Εξετάστηκε η παρουσία τους σε απιοντισμένο νερό σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5 (1^η-2^η δοκιμή). Το ασβέστιο και το κάλιο εισήχθησαν σε υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας από τα υπόλοιπα μέταλλα και στις δύο δοκιμές, γιατί στα φυσικά υδατικά δείγματα βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα.

Στο Σχήμα 12 φαίνεται η απόδοση των ακτίνων X του οσμίου (counts/s), απουσία και παρουσία των μετάλλων- πιθανών παρεμποδιστών, του Πίνακα 6. Διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχει καμία αρνητική επίδραση στην απόδοση του οσμίου από τα μέταλλα που προστέθηκαν, ούτε καν από τον ψευδάργυρο, στις συγκεντρώσεις που εισήχθησαν, γιατί τα

περισσότερα μέταλλα δεν δεσμεύονται από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη και σε κάθε περίπτωση δεν παρεμποδίζουν (ούτε επηρεάζουν) τη δέσμευση του οσμίου από αυτήν.

Πίνακας 6: Μέταλλα, η παρουσία των οποίων στα υδατικά διαλύματα, είναι πιθανό να επηρεάζουν τη διαδικασία δέσμευσης του οσμίου από συμπλοκοποιητική μεμβράνη.

1 ^η δοκιμή		2 ^η δοκιμή	
Ca	20 mg/L	Ca	20 mg/L
Cu	20 µg/L	Cu	1 mg/L
Fe	20 µg/L	Fe	1 mg/L
K	1 mg/L	K	20 mg/L
Ni	20 µg/L	Ni	1 mg/L
Pt	20 µg/L	Pt	20 µg/L
Zn	20 µg/L	Zn	1 mg/L



Σχήμα 12: Η απόδοση των ακτίνων Χ του οσμίου (counts/s), απουσία και παρουσία των μετάλλων που θα μπορούσαν να δράσουν ως παρεμποδιστές, όπως αναφέρονται στον Πίνακα 5.

7.3.6. Γραμμικότητα οσμίου.

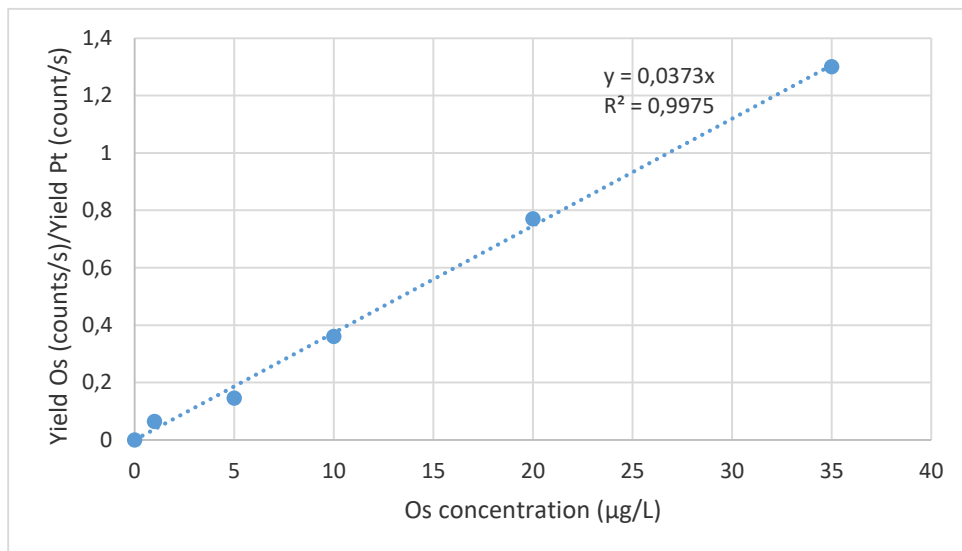
Για τα πειράματα γραμμικότητας το εύρος συγκέντρωσης του οσμίου ήταν 1-35 $\mu\text{g/L}$. Το λευκό σήμα λήφθηκε από ελεύθερη μεμβράνη που βυθίστηκε σε απιοντισμένο νερό και δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί σε όσμιο κατά την ανάλυση με EDXRF-SDD.

Στο Κεφάλαιο 6 αναφέρθηκε ότι το όσμιο είναι το στοιχείο που επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για την ανίχνευση του λευκόχρυσου, γιατί έχει κοινά χαρακτηριστικά με αυτόν. Με τον τρόπο αυτό βελτιώθηκαν σημαντικά οι αστάθειες στην απόδοση του λευκόχρυσου. Με το ίδιο ακριβώς σκεπτικό, ο λευκόχρυσος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εσωτερικό πρότυπο για την ανίχνευση του οσμίου.

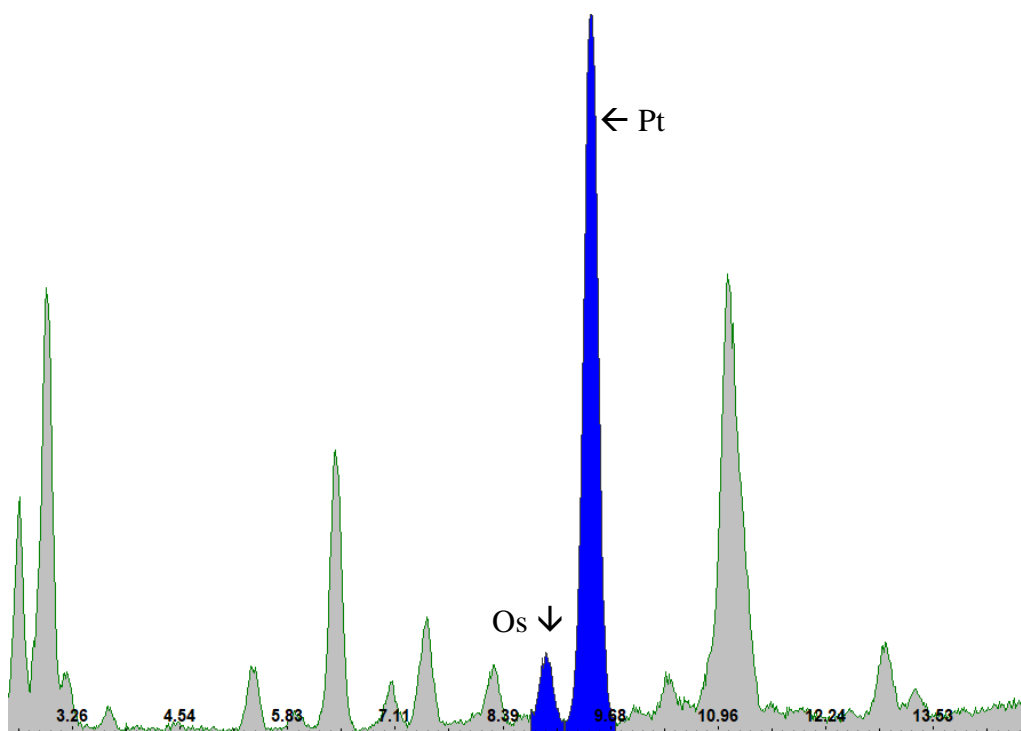
Έτσι, σε 250 mL απιοντισμένου νερού, που είχαν οξινιστεί σε $\text{pH}=4$, γινόταν προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου σε τελική περιεκτικότητα 0,286 % w/v, καθώς και πρότυπου διαλύματος λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$, που είχε το ρόλο του εσωτερικού πρότυπου. Κάθε φορά προστίθεντο η κατάλληλη ποσότητα προτύπου διαλύματος οσμίου 1000 mg/L , ώστε η τελική περιεκτικότητα να είναι 1 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 35 $\mu\text{g/L}$. Κάθε δοκιμή επαναλαμβάνονταν 4 φορές για να υπάρχει καλύτερη στατιστική. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με το σύστημα EDXRF-SDD. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 13.

Από την ευθεία βαθμονόμησης της απόδοσης των ακτίνων X του οσμίου ως προς την απόδοση των ακτίνων X του λευκόχρυσου, μπορεί να υπολογιστεί η άγνωστη περιεκτικότητα οσμίου σε ένα πραγματικό υδατικό δείγμα.

Στο Σχήμα 14 φαίνεται φάσμα ακτίνων X μεμβράνης από δείγμα απιοντισμένου νερού στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα οσμίου σε περιεκτικότητα 1 $\mu\text{g/L}$ και πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ για 1000 s (όγκος δείγματος 250 mL, οξινισμένο σε pH 4, παρουσία άλατος MgCl_2 σε περιεκτικότητα 0,286% w/v).



Σχήμα 13: Ο λόγος της απόδοσης των ακτίνων Χ του όσμιου ως προς την απόδοση των ακτίνων Χ του λευκόχρυσου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του όσμιου στο απιοντισμένο νερό ($R^2 = 0,9975$).



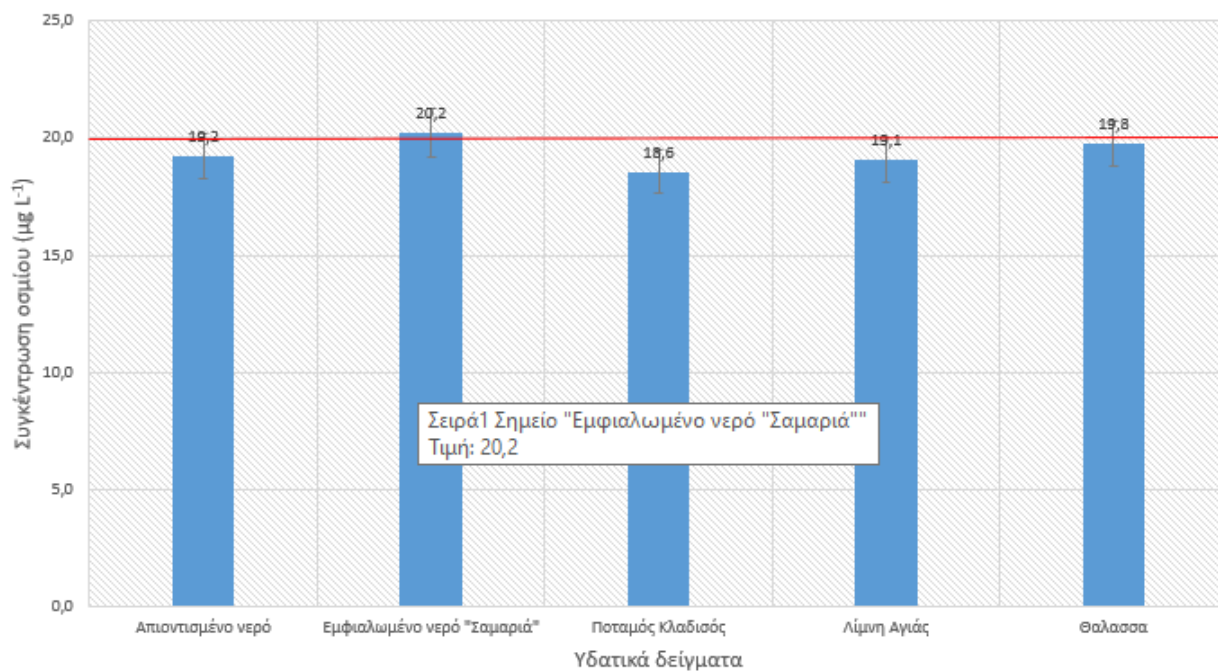
Σχήμα 14: Φάσμα ακτίνων Χ από συμπλοκοποιητική μεμβράνη που βυθίστηκε σε απιοντισμένο νερό στο οποίο είχε γίνει προσθήκη πρότυπου διαλύματος οσμίου σε περιεκτικότητα 1 $\mu\text{g/L}$ και πρότυπο διάλυμα λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ για 300 s (όγκος δείγματος 250 mL, οξινισμένο σε pH 4, παρουσία άλατος MgCl_2 σε περιεκτικότητα 0,286% w/v).

7.3.7. Ανάλυση οσμίου σε υδατικά πρότυπα δείγματα.

Για τον έλεγχο της εγκυρότητας της μεθόδου για την ανίχνευση οσμίου, και επειδή δεν υπάρχουν πρότυπα υδατικά δείγματα αναφοράς από πιστοποιημένους διεθνείς οργανισμούς, τα πρότυπα δείγματα που παρασκευάστηκαν για την ανάλυση λευκόχρυσου στην Ενότητα 6.10, εξετάστηκαν και για την ανάλυση οσμίου. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν εισάγοντας όσμιο και λευκόχρυσο σε νερό που προέρχονταν από τη λίμνη της Αγιάς, από τον ποταμό Κλαδισό, από θαλασσινό νερό και από εμφιαλωμένο νερό από πηγές κοντά στο φαράγγι της Σαμαριάς. Όλα τα δείγματα ήταν από το νομό Χανίων, Κρήτης. Επιπλέον εξετάστηκε δείγμα απιοντισμένου νερού. Ο όγκος κάθε δείγματος που αναλύθηκε ήταν 250 mL, στο οποίο προστέθηκε χλωριούχο μαγνήσιο σε περιεκτικότητα 0,286% w/v και οξινίστηκε με HNO_3 σε pH=4. Σε κάθε δείγμα, εισήχθησαν πρότυπο διάλυμα οσμίου και λευκόχρυσου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$ (ppb). Η περιεκτικότητα του οσμίου θεωρήθηκε «άγνωστη» σε κάθε δείγμα νερού, και υπολογίστηκε από το πηλίκο της απόδοσης ακτίνων Χ του όσμιου ως προς

την απόδοση του λευκόχρυσου, μετά την δέσμευσή τους από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη, με τη διαδικασία που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15: Ανάλυση πρότυπων δειγμάτων νερού με περιεκτικότητα 20 μg/L σε όσμιο και λευκόχρυσο. (σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

7.4. ΙΡΙΔΙΟ

7.4.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ιριδίου.

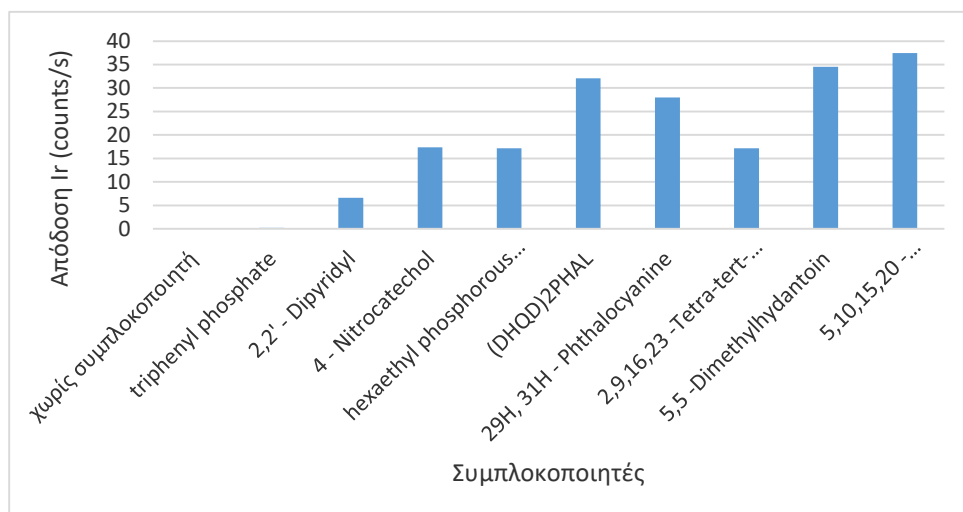
Παρασκευάστηκαν μεμβράνες που είχαν τη σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1, και δοκιμάστηκαν διαφορετικοί συμπλοκοποιητές ως συστατικό της μεμβράνης, που φαίνονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν ως συστατικό συμπλοκοποιητικών μεμβρανών για την δέσμευση ιριδίου.

2,2' - Dipyridyl
4 - Nitrocatechol
hexaethyl phosphorous triamide
(DHQD)2PHAL
29H, 31H - Phthalocyanine
2,9,16,23 -Tetra-tert-butyl-29H, 31H - Phthalocyanine
5,5 -Dimethylhydantoin
5,10,15,20 - Tetraphenyl- 21 H, 23H- porphine
triphenyl phosphate

Τα διαλύματα των μεμβρανών, αφού ομογενοποιήθηκαν, τοποθετήθηκαν στο κέντρο της επιφάνειας φιλμ σε 4 στρώματα των 6 μL το καθένα, το ένα πάνω στο προηγούμενο αφού είχε στεγνώσει. Τα κύπελα τοποθετήθηκαν στον πυθμένα ποτηριών με 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου, στα οποία είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα ιριδίου σε περιεκτικότητα 200 $\mu\text{g/L}$. Αφέθηκαν υπό συνεχή ανακίνηση για 24 ώρες, και στη συνέχεια απομακρύνθηκαν από το υδατικό διάλυμα, ξεπλύθηκαν με απιοντισμένο νερό και ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN. Εξετάστηκε η ικανότητά τους να δεσμεύουν ιρίδιο, μέσω της $\text{La}=9,17 \text{ KeV}$ κορυφής του ιριδίου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 16.

Φαίνεται ότι το ιρίδιο, όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου, δεν μπορεί να δεσμευτεί από μεμβράνη χωρίς εισαγωγή συμπλοκοποιητή, καθώς με κάποιους συμπλοκοποιητές δεν δίνει καν ανιχνεύσιμη κορυφή ακτίνων Χ.



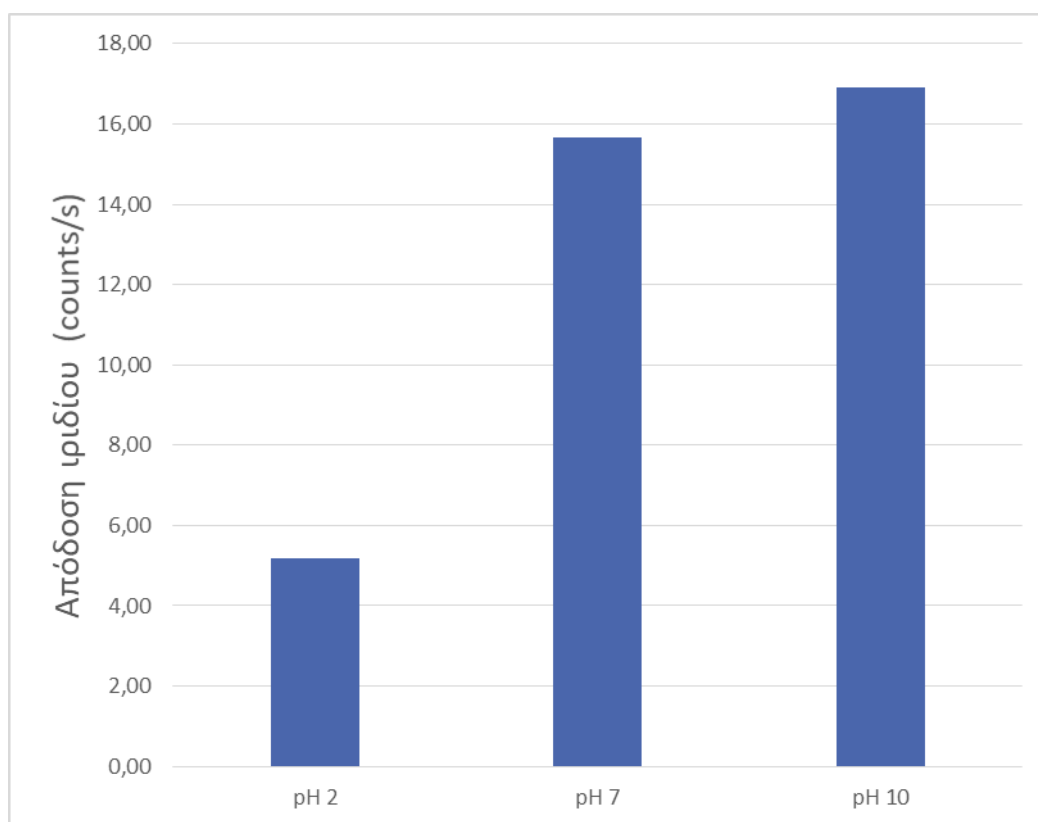
Σχήμα 16: Απόδοση ιριδίου για υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 200 ppb (100 mL υδατικού δείγματος, pH 7).

Ο συμπλοκοποιητής που έδωσε την καλύτερη απόδοση και επιλέχθηκε για τα πειράματα που ακολούθησαν ήταν ο 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine. Το Ir μπορεί να ανιχνευτεί από την 1α κορυφή του τόσο με το σύστημα EDXRF-Si-PIN όσο και το EDXRF-SDD σε μια περιοχή που είναι απαλλαγμένη από άλλες παρεμβολές και στα δύο συστήματα. Έτσι, παρόλο που η αρχική διερεύνηση για να προσδιοριστεί ο βέλτιστος συμπλοκοποιητής που μπορεί να συμπλέξει το μέταλλο έγινε με EDXRF-Si-PIN, στη συνέχεια οι υπόλοιπες δοκιμές έγιναν με το σύστημα EDXRF-SDD. Επιλέχθηκε επίσης τα πειράματα που ακολούθησαν να γίνουν με εφαρμογή ελεύθερων μεμβρανών στα υδατικά διαλύματα.

7.4.2. Έλεγχος pH - Επίδραση παρουσίας αλάτων στην ανίχνευση ιριδίου.

Παρασκευάστηκαν ελεύθερες μεμβράνες που περιείχαν το συμπλοκοποιητή 5,10,15,20-Tetraphenyl- 21 H, 23H- porphine και εξετάστηκε η ικανότητά τους να δεσμεύουν ιρίδιο σε διαφορετικές περιοχές pH. Τα υδατικά διαλύματα ήταν 250 mL απιοντισμένου νερού, που περιείχε πρότυπο διάλυμα ιριδίου σε περιεκτικότητα 20 µg/L. Κάποια υδατικά δείγματα οξινίστηκαν σε pH 2 με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HCl 1M, κάποια άλλα

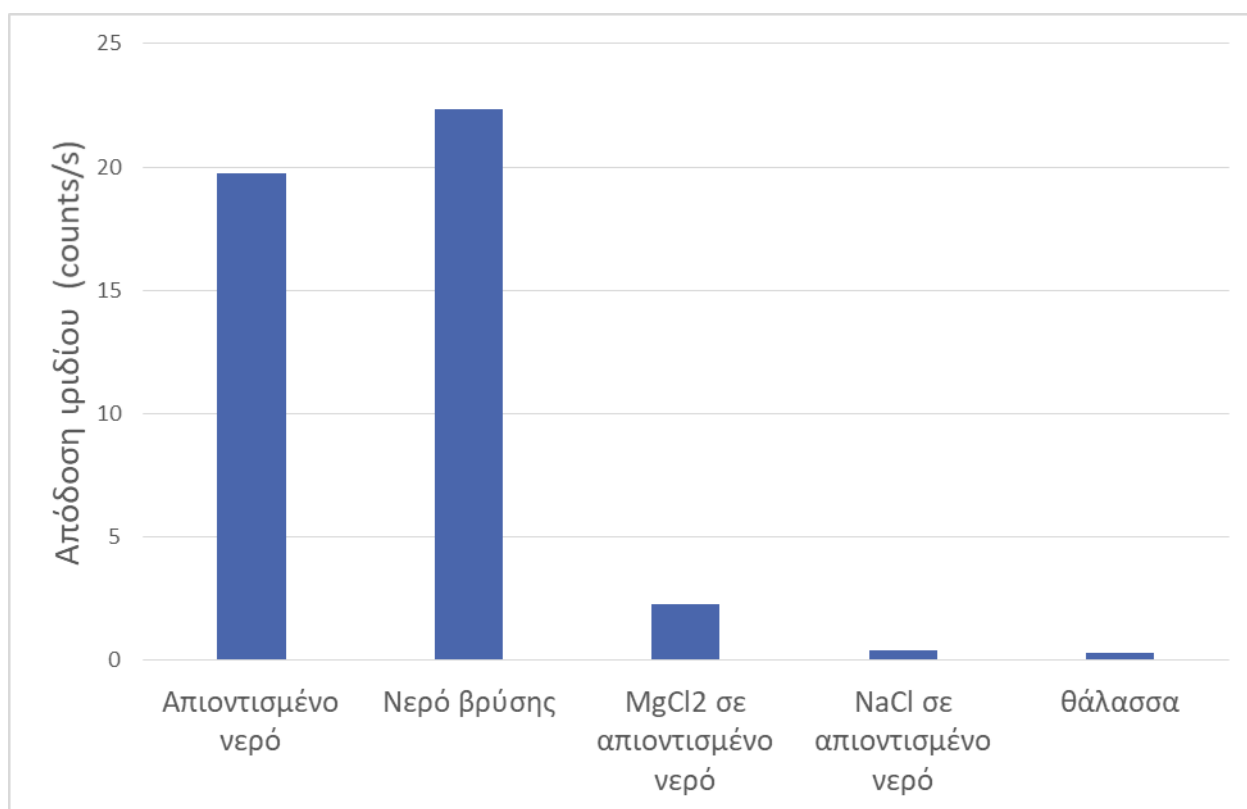
ρυθμίστηκαν σε pH 10 με προσθήκη ποσότητας διαλύματος NH_3 9 M, ενώ κάποια άλλα παρέμειναν χωρίς ρύθμιση σε pH=6-7. Ελεύθερες μεμβράνες, μάζας 6-9 mg, εμβαπτίστηκαν στα υδατικά διαλύματα και αφέθηκαν υπό ανακίνηση για 24 ώρες. Στη συνέχεια οι μεμβράνες επαναδιαλύθηκαν σε μικρή ποσότητα διαλύτη THF, τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια φιλμ και ακτινοβολήθηκαν με το σύστημα EDXRF-SDD. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 17. Φαίνεται ότι σε ουδέτερο και αλκαλικό pH η απόδοση της μεμβράνης είναι σταθερή, ενώ σε όξινο pH υπάρχει σαφής μείωση της απόδοσης.



Σχήμα 17: Απόδοση δέσμευσης ιωδίου από συμπλοκοποιητική μεμβράνη σε υδατικό διάλυμα σε σχέση με το pH του υδατικού διαλύματος.

Παράλληλα, εξετάστηκε η επίδραση που είχε η προσθήκη διαφόρων αλάτων στα υδατικά διαλύματα ως προς τη δέσμευση του ιωδίου. Έτσι, έγινε εφαρμογή ελεύθερων μεμβρανών σε απιοντισμένο νερό στο οποίο είχε γίνει προσθήκη χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου

μαγνησίου καθώς και σε θαλασσινό νερό. Οι συνθήκες ήταν ανάλογες με αυτές που εφαρμόστηκαν στον έλεγχο του pH, ενώ τα άλατα είχαν περιεκτικότητα, 4% το χλωριούχο νάτριο και 0,286% το χλωριούχο μαγνήσιο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 18. Φαίνεται ότι η συμπεριφορά του ιριδίου είχε ομοιότητες αλλά και σημαντικές διαφορές με σχέση με αυτή του λευκόχρυσου, του οσμίου και του παλλαδίου. Ενώ, όλα τα άλλα μέταλλα που αναφέρθηκαν παραπάνω, παρουσιάζουν σαφή αύξηση στην απόδοσή τους, παρουσία αλάτων στο υδατικό διάλυμα, το ιρίδιο δεν συμπεριφέρεται με αυτό τον τρόπο. Παρουσία αλάτων στο υδατικό διάλυμα, καταγράφονταν μεγάλη μείωση της απόδοσης του ιριδίου. Το ίδιο αποτέλεσμα καταγράφηκε και για το θαλασσινό νερό. Προφανώς το ιοντικό φορτίο της θάλασσας παρεμποδίζει πλήρως τη δέσμευση του ιριδίου από τη συμπλοκοποιητική μεμβράνη. Αυτό αποτελεί μια σημαντική δυσκολία της μεθόδου για την δέσμευση του συγκεκριμένου μετάλλου.

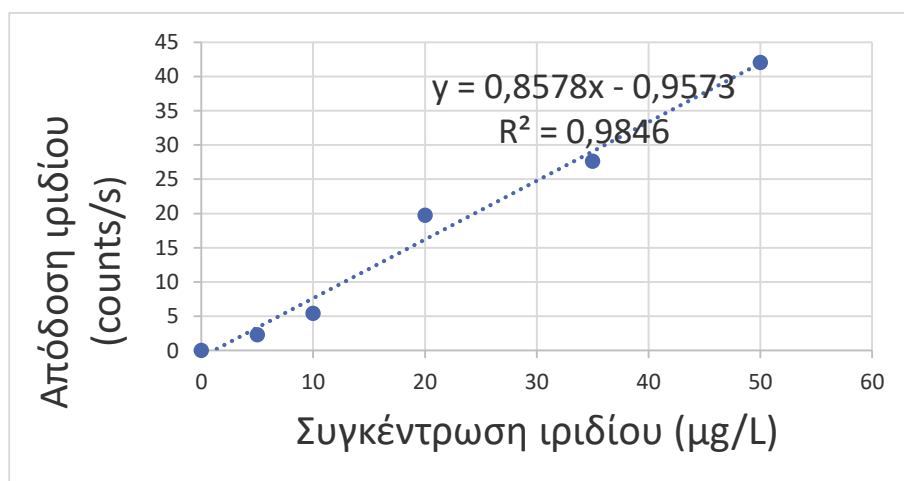


Σχήμα 18: Απόδοση ιριδίου Σ (counts/s) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε άλατα.

7.4.3. Γραμμικότητα ιριδίου.

Για τα πειράματα γραμμικότητας το εύρος συγκέντρωσης του ιριδίου ήταν 0-50 $\mu\text{g/L}$. Το σήμα από το λευκό δείγμα λήφθηκε από ελεύθερη μεμβράνη που βυθίστηκε σε απιοντισμένο νερό και δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή που να αντιστοιχεί στην περιοχή 9,19 keV, όπου ανιχνεύεται η La κορυφή του ιριδίου.

Έτσι, σε 250 mL απιοντισμένου νερού, γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου διαλύματος ιριδίου 1000 $\mu\text{g/L}$, ώστε η τελική περιεκτικότητα ιριδίου να είναι 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 35 $\mu\text{g/L}$ και 50 $\mu\text{g/L}$. Κάθε δοκιμή επαναλαμβάνονταν 4 φορές για να υπάρχει καλύτερη στατιστική. Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με το σύστημα EDXRF-SDD για χρόνο 300 s. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 19. Από την ευθεία βαθμονόμησης της απόδοση των ακτίνων X του ιριδίου μπορεί να υπολογιστεί η άγνωστη περιεκτικότητα ιριδίου σε ένα πραγματικό υδατικό δείγμα.



Σχήμα 19: Η απόδοση των ακτίνων X του ιριδίου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του στο απιοντισμένο νερό.

7.4.4. Ελάχιστο όριο ανίχνευσης και ποσοστό ανάκτησης ιριδίου.

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του ιριδίου, καθώς και το ποσοστό ανάκτησης του από το υδατικό δείγμα υπολογίστηκαν για δύο διαφορετικούς όγκους δείγματος. Σε απιοντισμένο νερό προστέθηκε πρότυπο διάλυμα ιριδίου σε περιεκτικότητα 20 $\mu\text{g/L}$, σε ουδέτερο pH και

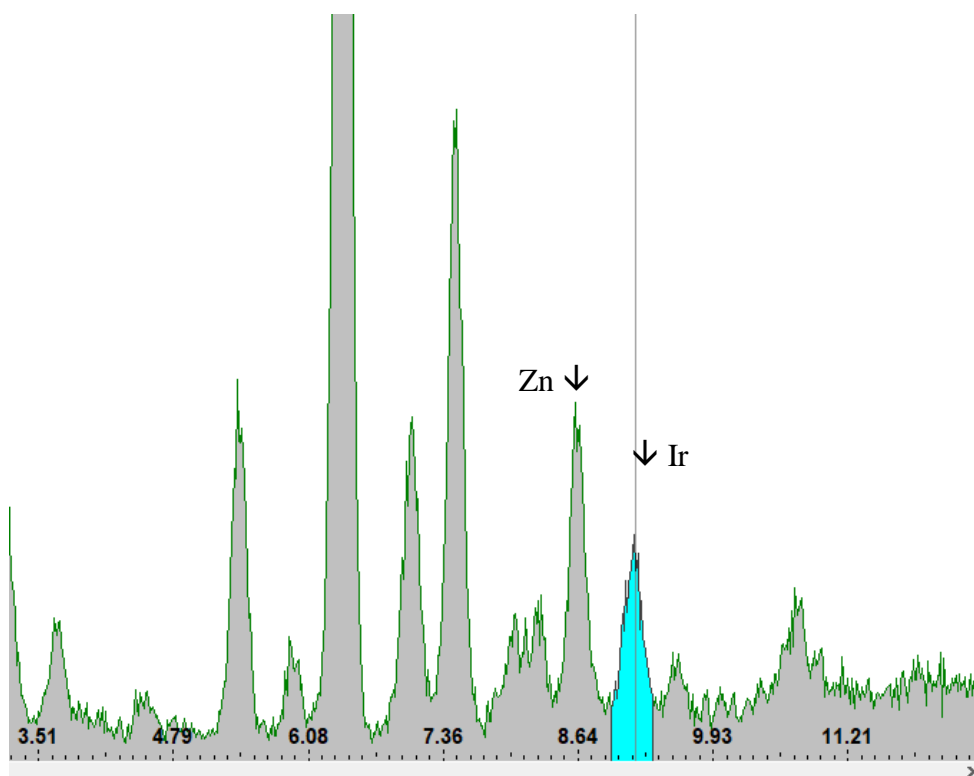
χωρίς καμία προσθήκη άλατος. Η ελεύθερη μεμβράνη, μάζας 6-9 μg, παρέμεινε στο διάλυμα υπό τη μορφή της ελεύθερης μεμβράνης και υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Μετά την απομάκρυνση της από το διάλυμα, επαναδιαλύθηκε με THF, μεταφέρθηκε στην επιφάνεια λεπτού φιλμ και ακτινοβολήθηκε με EDXRF-SDD για χρόνο 1000 s. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 8.

Προσδιορίστηκε το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του ιριδίου, από διάλυμα απιοντισμένου νερού όγκου 250 mL και συγκέντρωσης 20 μg/L, στις παραπάνω πειραματικές συνθήκες, όταν ακτινοβολήθηκε από το σύστημα EDXRF-Si-PIN για χρόνο 1000 s, ίσο με 2,5 μg/L.

Πίνακας 8: Ανάκτηση και ελάχιστο όριο ανίχνευσης ιριδίου σε συνάρτηση με τον όγκο του υδατικού δείγματος, για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s.

Όγκος απιοντισμένου νερού με ιρίδιο 20μg/L	Απόδοση ιριδίου La X-ray (counts/s)	Ελάχιστο όριο ανίχνευσης (ng/L)	Ανάκτηση
250	70,95	320	80%
500	77,90	180	74%

Στο Σχήμα 20 φαίνεται φάσμα ακτίνων Χ ελεύθερης μεμβράνης, που βρέθηκε για 24 ώρες υπό ανάδευση σε δείγμα απιοντισμένου νερού 250 mL σε ουδέτερο pH, στο οποίο είχε εισαχθεί πρότυπο διάλυμα ιριδίου σε περιεκτικότητα 5 μg/L. Η μεμβράνη ακτινοβολήθηκε για 300 s στο σύστημα EDXRF-SDD.

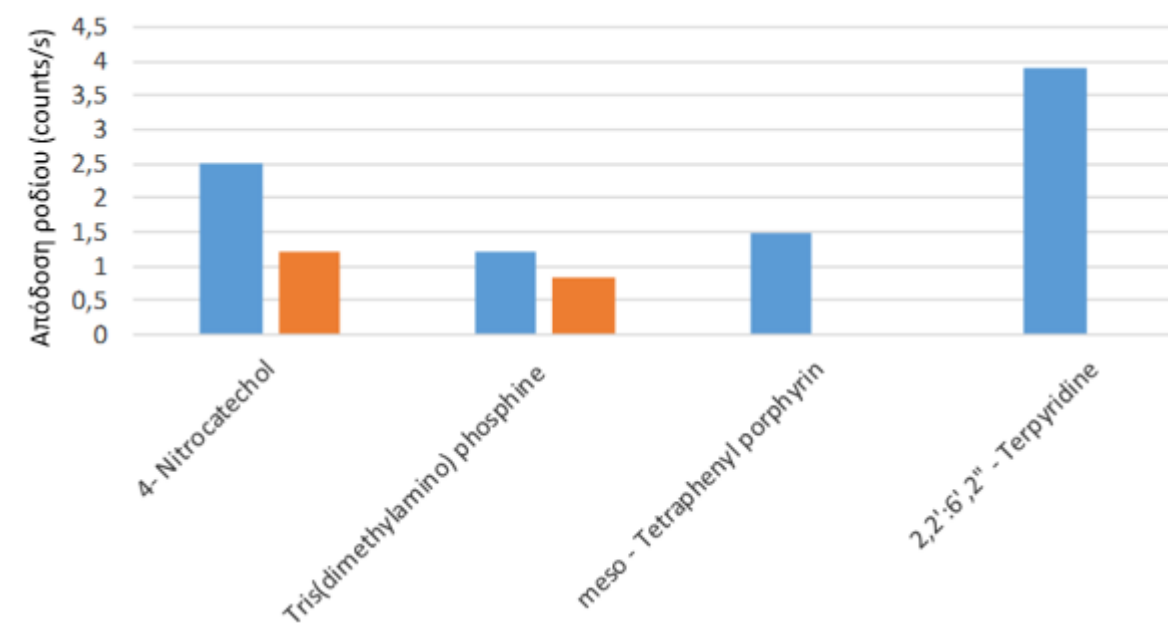


Σχήμα 20: Φάσμα ιριδίου από 250 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 5 $\mu\text{g/L}$, που δεσμεύεται από συμπλοκοποιητική μεμβράνη σε pH 7 και χρόνο ακτινοβολήσης 300 s.

7.5. ΡΟΔΙΟ (Rh)

7.5.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ροδίου.

Παρασκευάστηκαν μεμβράνες με τέσσερις διαφορετικούς συμπλοκοποιητές, με σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1, και έγινε διερεύνηση για να διαπιστωθεί σε ποιο pH είναι πιο πιθανό να γίνει η δέσμευση του ροδίου από ένα υδατικό διάλυμα. Έτσι, κάθε μια από τις υγρές μεμβράνες, τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια φιλμ σε 4 στρώσεις των 6 μL η κάθε μια, και εισήχθησαν σε 100 mL υδατικού διαλύματος που ήταν νερό της βρύσης του εργαστηρίου, με πρότυπο διάλυμα ροδίου σε συγκέντρωση 500 $\mu\text{g/L}$, σε όξινο pH (pH 2) με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος HCl 1M, σε αλκαλικό pH (pH 10) με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος NH_3 9 M, αλλά και στο φυσικό pH του νερού της βρύσης (pH 6-7). Τα δείγματα αφέθηκαν σε ανακίνηση για 18 ώρες και στη συνέχεια τα κύπελα με τη μεμβράνη ακτινοβολήθηκαν με EDXRF-Si-PIN. Η ανίχνευση του ροδίου έγινε από την K α κορυφή του (K α =20,21 keV).



Σχήμα 21: Η απόδοση 4 διαφορετικών συμπλοκοποιητικών μεμβρανών που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν ρόδιο σε pH 2,7,10 (συγκέντρωση ροδίου 500 $\mu\text{g/L}$, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

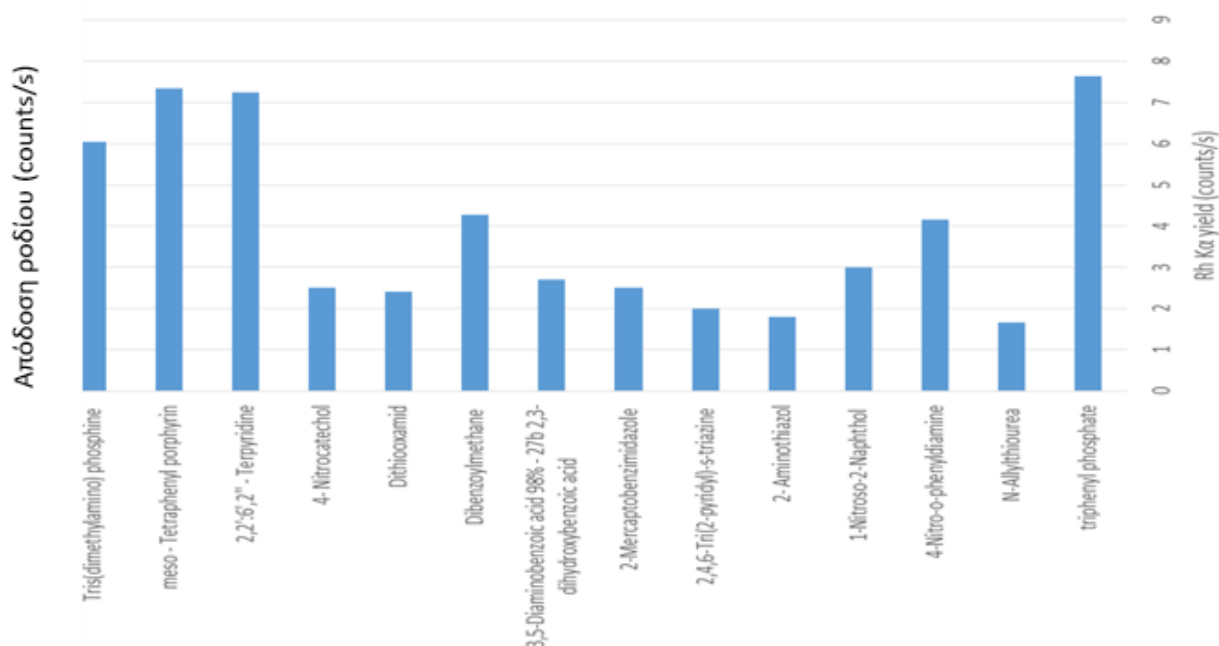
Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν φαίνονται στο Σχήμα 21. Φαίνεται ότι σε αλκαλικό pH οι μεμβράνες δεν μπορούν να δεσμεύσουν καθόλου το ρόδιο. Σε όξινο pH το ποσοστό δέσμευσης είναι εξαιρετικά περιορισμένο, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα, από αυτό τον μικρό αριθμό μεμβρανών που εξετάστηκαν, προκύπτουν από υδατικά διαλύματα που βρίσκονται σε ουδέτερο pH.

Έτσι, στα πειράματα που ακολούθησαν, εξετάστηκε ένας μεγαλύτερος αριθμός συμπλοκοποιητών μόνο σε ουδέτερο pH (pH 7). Ο συγκεντρωτικός πίνακας με τους συμπλοκοποιητές που εξετάστηκαν φαίνεται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν για την δέσμευση του ροδίου.

meso - Tetraphenyl porphyrin	2- Aminothiazol
Tris(dimethylamino) phosphine	Dibenzoylmethane
4-Nitro-o-phenyldiamine	Dithiooxamid
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	4- Nitrocatechol
2,2':6',2'' - Terpyridine	triphenyl phosphate
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine	N-Allylthiourea
2-Mercaptobenzimidazole	1-Nitroso-2-Naphthol

Τα αποτελέσματα με τις αποδόσεις κάθε μεμβράνης φαίνονται στο Σχήμα 22. Φαίνεται ότι οι συμπλοκοποιητές φωσφορικός τριφαινυλεστέρας (triphenylphosphate), meso-Tetraphenyl porphyrin, και 2,2':6',2''-Terpyridine έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα δέσμευσης του ροδίου, από αυτούς που δοκιμάστηκαν.



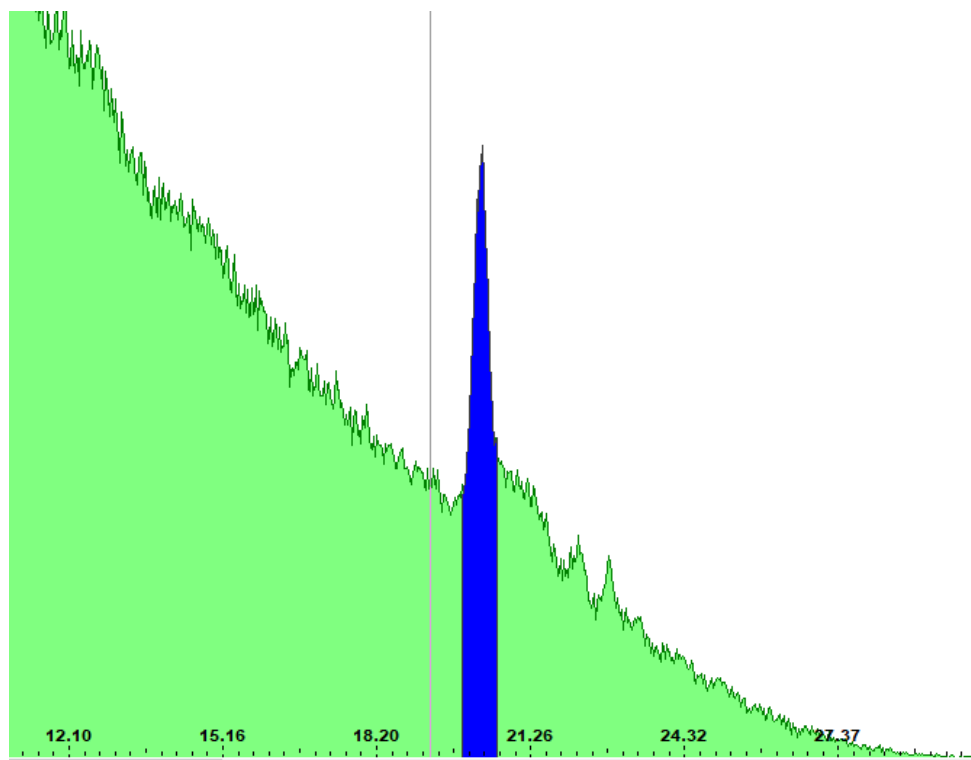
Σχήμα 22: Η απόδοση συμπλοκοποιητικών μεμβρανών που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν ρόδιο σε pH 7 (συγκέντρωση ροδίου 1 mg/L, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).

Από τις πειραματικές δοκιμές με ακτινοβολήση των μεμβρανών στο σύστημα EDXRF-Si-PIN, και τους συμπλοκοποιητές που δοκιμάστηκαν είναι εμφανές ότι το ρόδιο παρουσιάζει αυξημένες δυσκολίες στη δέσμευσή του από συμπλοκοποιητικές μεμβράνες, και οι αποδόσεις που δίνει είναι αρκετά χαμηλές, όπως είχε αναφερθεί και στην εισαγωγική ενότητα αυτού του κεφαλαίου. Το σύστημα EDXRF-SDD, που έχει πηγή παλλαδίου, δεν μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση του ροδίου, όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του παλλαδίου. Η κορυφή Κα του ροδίου είναι στα 20,21 KeV και επικαλύπτεται από την Κα του παλλαδίου που είναι στα 21,18 keV και είναι (όπως αναμένεται) πολύ έντονη ενώ ταυτόχρονα υπάρχει και η ανελαστική σκέδαση.

Στο Σχήμα 23 φαίνεται το φάσμα που ελήφθη από υδατικό διάλυμα, που περιείχε ρόδιο σε περιεκτικότητα 1 mg/L με ανιονανταλακτική μεμβράνη με συμπλοκοποιητή φωσφορικό τριφαινυλεστέρα (triphenylphosphate).

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης προσδιορίστηκε από αντιπροσωπευτικό φάσμα, από τη σχέση:

Minimum detection limit = $3 \cdot \sqrt{\text{background}}$ [120], να είναι 41 $\mu\text{g/L}$, για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s και όγκο υδατικού δείγματος 100 mL.



Σχήμα 23: Φάσμα ροδίου που βρίσκεται σε 100 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα ροδίου 1 mg/L , που δεσμεύτηκε από μεμβράνη με συμπλοκοποιητή φωσφορικό τριφαινυλεστέρα (triphenyl phosphate) σε pH 7.

7.6. ΡΟΥΘΗΝΙΟ

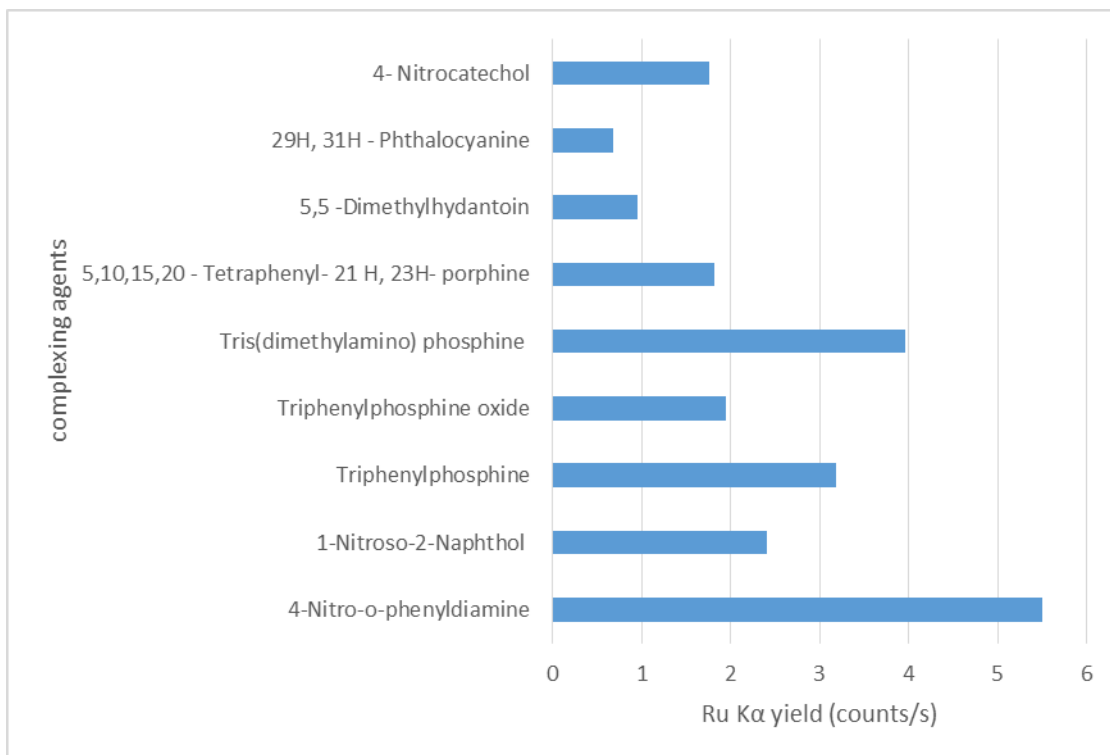
7.6.1. Επιλογή κατάλληλου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση ρουθηνίου.

Το ρουθίνιο, όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου δεν μπορεί να δεσμευτεί από κατιονανταλλακτικές μεμβράνες, και δεν μπορεί να δεσμευτεί καθόλου από κανένα συμπλοκοποιητή που δοκιμάστηκε σε όξινο ή αλκαλικό pH, αλλά μόνο σε ουδέτερο pH. Παρασκευάστηκε ένας μεγάλος αριθμός ανιονανταλλακτικών μεμβρανών με διαφορετικούς συμπλοκοποιητές, με σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 1. Οι μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε 4 επαναλαμβανόμενα στρώματα των 6 mL το καθένα στην επιφάνεια φιλμ, και εισήχθησαν σε 100 mL νερού της βρύσης του εργαστηρίου που περιείχε πρότυπο διάλυμα ρουθηνίου σε περιεκτικότητα 1 mg/L. Τα διαλύματα παρέμεναν υπό ανακίνηση για 18 ώρες και στη συνέχεια τα κύπελλα με το φιλμ ακτινοβολούνταν με EDXRF-Si-PIN. Η ανίχνευση του ρουθηνίου γινόταν από την Kα κορυφή του ($K\alpha=19,28$ keV).

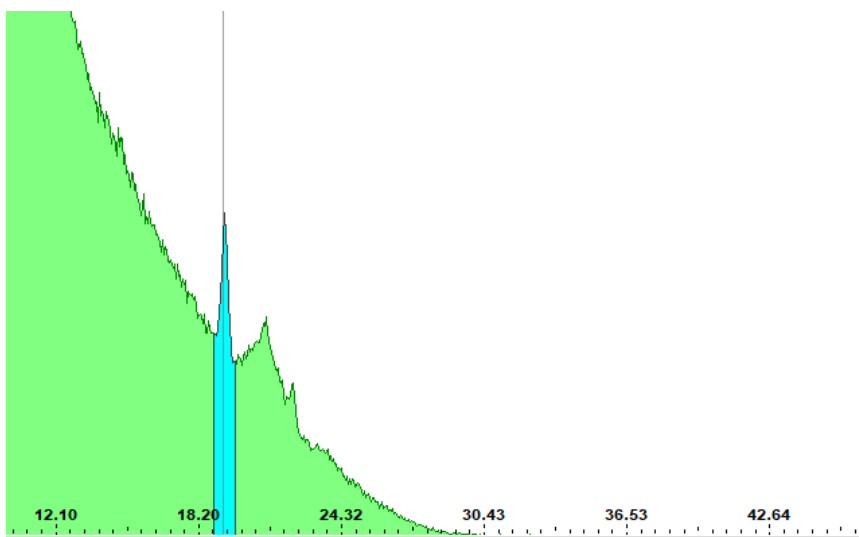
Οι περισσότερες από τις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες που παρασκευάστηκαν δεν κατάφεραν να δεσμεύσουν το ρουθίνιο σε συγκέντρωση 1 mg/L ούτε σε μικρό βαθμό. Το ρουθίνιο ήταν το στοιχείο που παρουσίασε τις μεγαλύτερες δυσκολίες στη δέσμευσή του από συμπλοκοποιητικές μεμβράνες. Παρόλο που δοκιμάστηκε ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών συμπλοκοποιητών, η απόδοση των μεμβρανών ήταν πολύ περιορισμένη.

Στο Σχήμα 24 φαίνονται οι συμπλοκοποιητές που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Το φάσμα που έδωσε η μεμβράνη του συμπλοκοποιητή 4- nitro-o- phenyldiamine όταν βρέθηκε σε υδατικό διάλυμα ρουθηνίου συγκέντρωσης 1 mg/L φαίνεται στο Σχήμα 25.

Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του ρουθηνίου στις παραπάνω συνθήκες και για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s προσδιορίστηκε 383 μ g/L.



Σχήμα 24: Η απόδοση συμπλοκοποιητικών μεμβρανών που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν ρουθίνιο σε pH 7 (συγκέντρωση ρουθινίου 1 mg/L, όγκος υδατικού δείγματος 100 mL).



Σχήμα 25: Φάσμα ρουθινίου από 100 mL υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα 1 mg/L, που δεσμεύτηκε από μεμβράνη με συμπλοκοποιητή 4-Nitro-o-phenyldiamine σε pH 7.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα πρωτότυπη μέθοδος για την ανίχνευση του λευκόχρυσου και των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας του σε υδατικά δείγματα, με φθορισμομετρία ακτίνων Χ, χρησιμοποιώντας συμπλοκοποιητικές πολυμερείς μεμβράνες.

Αποδείχθηκαν, για πρώτη φορά, οι δυνατότητες που έχει η φθορισμομετρία ακτίνων Χ για την ανάλυση στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου σε εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης που σε ορισμένες περιπτώσεις φθάνουν, στα υδατικά διαλύματα, τις λίγες δεκάδες μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt).

Πιο συγκεκριμένα, εξετάσθηκε η βέλτιστη σύσταση των μεμβρανών που μπορούσε να συγκεντρώνει το σύνολο σχεδόν των ιόντων του μετάλλου από τα υδατικά διαλύματα. Δεδομένου ότι όλα τα στοιχεία της ομάδας PGM στα υδατικά διαλύματα εμφανίζονται σε ανιοντική μορφή, η προσθήκη του Aliquat-336 στη μήτρα ήταν απαραίτητη για να μπορούν οι μεμβράνες να δρουν ως ανιοντικοί εκλεκτικοί συμπλέκτες. Εξετάστηκε ένας πολύ μεγάλος αριθμός αντιδραστηρίων συμπλοκοποίησης για κάθε μέταλλο χωριστά, και εντοπίστηκε ποιο έδινε τα καλύτερα αποτελέσματα για το κάθε μέταλλο.

Εξετάστηκαν, για πρώτη φορά, διαφορετικοί τρόποι εισαγωγής των μεμβρανών στα υδατικά διαλύματα. Έγινε, έτσι δυνατή η παρασκευή τους υπό τη μορφή ελεύθερων, αυτοφερόμενων μεμβρανών, οι οποίες αποδείχθηκαν πολύ πιο αποτελεσματικές στη δέσμευση του λευκόχρυσου και των υπόλοιπων στοιχείων από υδατικά διαλύματα, γιατί έχουν τη δυνατότητα να στροβιλίζονται σε όλη τη μάζα του διαλύματος, διευκολύνοντας τη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνειά τους. Το αποτέλεσμα ήταν ότι επιτεύχθηκαν μεγάλα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα. Έτσι, η ανάκτηση του λευκόχρυσου για όγκο νερού έως 250 mL ήταν 90%, ενώ αντίστοιχα για το όσμιο ήταν 96%. Η περαιτέρω αύξηση του όγκου του υδατικού δείγματος μειώνει την ανάκτηση της μεθόδου αλλά ταυτόχρονα βελτιώνει (μειώνει) το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

Κατά τη διαδικασία ανάκτησης του λευκόχρυσου με τις αυτοφερόμενες συμπλοκοποιητικές μεμβράνες μεσολαβούσαν πειραματικά στάδια, που μείωναν την επαναληψιμότητα της

μεθόδου, αυξάνοντας τη σχετική τυπική της απόκλιση. Αυτή η αύξηση μπόρεσε να περιοριστεί σημαντικά με την αναζήτηση και εύρεση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου. Για την ανίχνευση του λευκόχρυσου χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο το όσμιο, (ενώ για την ανίχνευση του οσμίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστοιχα ο λευκόχρυσος). Με την τρόπο αυτό εξασφαλίστηκε η σταθερότητα της μεθόδου και η καλύτερη επαναληψιμότητα της.

Τα διαφορετικά συστήματα φθορισμομετρίας ακτίνων Χ που εφαρμόστηκαν, Si-SDD και Si-PIN, είχαν το καθένα διαφορετικές δυνατότητες. Το πρώτο διέθετε ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (SDD) και λυχνία ακτίνων Χ παλλαδίου. Αν και υπερτερούσε σε παράγοντες όπως η επίτευξη χαμηλότερου υποβάθρου (background), η αυξημένη ισχύς της λυχνίας ακτίνων Χ, η δυνατότητα συλλογής ακτίνων Χ σε υψηλούς ρυθμούς (counting rate), η διακριτική ικανότητα κ.α., δεν μπορούσε να δώσει αποτελέσματα για τα στοιχεία παλλάδιο, ρόδιο και ρουθίνιο λόγω επικάλυψης των Κ α κορυφών τους με την ελαστική και την ανελαστική κορυφή της πηγής. Το δεύτερο σύστημα με ανιχνευτή Si-PIN και λυχνία ακτίνων Χ αργύρου (mini X-ray tube) μπορούσε να ανιχνεύσει σχεδόν όλα τα στοιχεία της ομάδας του λευκοχρύσου αλλά με σαφώς μικρότερη ευαισθησία. Τα στοιχεία παλλάδιο, ρουθίνιο και ρόδιο, ανιχνεύονταν από τις Κ α κορυφές τους, που βρίσκονταν σε περιοχή με υψηλό υπόβαθρο, επηρεασμένο από την ανελαστική κορυφή της πηγής αργύρου. Και τα δύο συστήματα μπορούσαν να ανιχνεύσουν τα στοιχεία ιρίδιο, όσμιο και λευκόχρυσο πολύ ικανοποιητικά από τις L α κορυφές τους.

Εξετάστηκε ο χρόνος στον οποίο μπορεί να διατηρηθεί και να είναι αποτελεσματική η μεμβράνη, τόσο στη μορφή υγρού διαλύματος, όσο και στη μορφή στερεής μεμβράνης. Έτσι, η υγρή μορφή της μεμβράνης αλλοιώνεται σε περίπου μία εβδομάδα λόγω της δημιουργίας καρβονυλικών ομάδων που επιβαρύνουν την αποτελεσματικότητά της, επομένως πρέπει να χρησιμοποιηθεί αμέσως μετά την παραγωγή της ή να διατηρηθεί στην κατάψυξη πριν από τη χρήση. Η στερεή μορφή της μεμβράνης δεν αλλοιώνεται εάν διατηρηθεί σε θερμοκρασία ψυγείου (4°C) μέχρι το πολύ για ένα μήνα.

Εξετάστηκε η επίδραση παραγόντων, όπως το pH και η προσθήκη διαφορετικών αλάτων στο υδατικό δείγμα, και φάνηκε ότι δεν είχαν όλα τα μέταλλα την ίδια συμπεριφορά και απόκριση σε αυτά. Έτσι για το λευκόχρυσο και το όσμιο, η μέθοδος είναι σταθερή σε όξινο ως ουδέτερο pH, για το ιρίδιο η μέθοδος δρα καλύτερα σε ουδέτερο ως και αλκαλικό pH, για τα ρόδιο και ρουθίνιο σε ουδέτερο pH, ενώ για το παλλάδιο η μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε

όξινο pH. Σε αλκαλικό pH τα περισσότερα μέταλλα, εκτός του ιριδίου, δεν μπορούσαν να δεσμευτούν καθόλου από συμπλοκοποιητική μεμβράνη, πιθανόν λόγω σχηματισμού αδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων.

Όσον αφορά την παρουσία διαφορετικών αλάτων στα υδατικά διαλύματα τα περισσότερα μέταλλα επηρεάζονται πολύ θετικά από την προσθήκη χλωριούχων αλάτων, καθώς βελτιωνόταν πολλαπλά η απόδοσή τους, με εξαίρεση το ιρίδιο. Για το λευκόχρυσο, το χλωριούχο κάλιο έδωσε ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από το χλωριούχο νάτριο και απέτρεψε την αυξημένη συσσώρευση ψευδαργύρου, ενώ η προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου στο υδατικό δείγμα νερού βελτίωσε ακόμα περισσότερο της απόδοση του λευκόχρυσου χωρίς να αυξήσει αντίστοιχα την παρουσία άλλων μετάλλων, όπως του ψευδάργυρου. Τα στοιχεία ρόδιο και ρουθίνιο εμφάνισαν συγκεκριμένες δυσκολίες στην απόδοσή τους για να μπορεί να εξαχθεί αξιόπιστο αποτέλεσμα, ενώ το ιρίδιο είχε σαφή διαφοροποίηση από τα υπόλοιπα καθώς η απόδοσή του μειώνονταν παρουσία αλάτων στο υδατικό δείγμα. Ενώ ο λευκόχρυσος και το όσμιο μπορούσαν να ανιχνευθούν εξαιρετικά ικανοποιητικά ακόμα και σε θαλασσινό νερό, η απόδοση του ιριδίου στο θαλασσινό νερό ήταν πολύ περιορισμένη.

Η μέθοδος συμπλοκοποίησης του λευκόχρυσου και του οσμίου με μεμβράνες συμπλοκοποίησης και ανίχνευσης με EDXRF διαπιστώθηκε να μπορεί να είναι ανεξάρτητη από την υδατική μήτρα στην οποία εφαρμόστηκε, μετά την κατάλληλη αύξηση της σκληρότητας του υδατικού διαλύματος με την προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας χλωριούχου μαγνησίου. Για την επικύρωση της μεθόδου, και επειδή δεν υπάρχουν πρότυπα υδατικά δείγματα από αναγνωρισμένους διεθνείς οργανισμούς, παρασκευάστηκαν πρότυπα υδατικά δείγματα, με συγκεκριμένη συγκέντρωση. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν νερό λίμνης, νερό ποταμού, εμφιαλωμένο νερό, θαλασσινό νερό. Οι συγκεντρώσεις λευκόχρυσου και οσμίου προσδιορίστηκαν με πολύ καλή ακρίβεια και πάντα εντός των ορίων αβεβαιότητας της μεθόδου.

Παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων που βρίσκονται συνήθως σε υδατικά δείγματα, η απόδοση τόσο του λευκόχρυσου όσο και του οσμίου έμεινε κατ' ουσίαν ανεπηρέαστη.

Για τον λευκόχρυσο διαπιστώθηκε εξαιρετική γραμμικότητα, τόσο στο απιοντισμένο νερό ($R^2=0,9973$) όσο και στο θαλασσινό νερό ($R^2=0,9972$), ενώ το ελάχιστο όριο ανίχνευσης ήταν

75 ng/L σε 250 mL θαλασσινού νερού και 60 ng/L σε 250 mL απιοντισμένου νερού (για 1000 s χρόνο ακτινοβολήσης). Για 1000 mL απιοντισμένου νερού το ελάχιστο όριο ανίχνευσης μειωνόταν ακόμη περισσότερο και ήταν για τον λευκόχρυσο ήταν 37 ng/L.

Η ανίχνευση του όσμίου έδωσε αντίστοιχα αποτελέσματα με τον λευκόχρυσο, με ποσοστό ανάκτησης 96 %. Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης οσμίου ήταν 70 ng/L από 250 mL απιοντισμένο νερό, και 100 ng/L από θαλασσινό νερό με ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (SDD) για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s.

Το ιρίδιο είχε διαφορετική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα μέταλλα, όσον αφορά το pH και την παρουσία αλάτων στο υδατικό δείγμα. Το όριο ανίχνευσης ήταν 320 ng/L από 250 mL απιοντισμένο νερό για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s.

Το παλλάδιο μπορούσε να ανιχνευτεί μόνο από το σύστημα Si-PIN, χωρίς ελεύθερες αυτοφερόμενες μεμβράνες (ώστε να μειωθούν οι ανελαστικά σκεδαζόμενες ακτίνες X) σε όξινο pH. Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης για όγκο υδατικού δείγματος 100 mL και χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s ήταν 23 µg/L.

Για το στοιχείο ρόδιο και ρουθίνιο, που ανιχνεύθηκαν σε ουδέτερο pH από το σύστημα Si-PIN χωρίς ελεύθερες αυτοφερόμενες μεμβράνες, τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης για όγκο υδατικού δείγματος 100 mL και χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s ήταν 41 µg/L και 383 µg/L αντίστοιχα.

Στις περισσότερες πειραματικές δοκιμές ο χρόνος εξισορρόπησης ήταν 24 ώρες. Μελλοντικά θα μπορούσε να διερευνηθεί κάποιος τρόπος ή μηχανισμός ώστε να μπορεί να γίνει η δέσμευση των μεταλλικών ιόντων από τις συμπλοκοποιητικές μεμβράνες σε μικρότερο χρονικό διάστημα χωρίς όμως να μικρύνει σημαντικά το ποσοστό ανάκτησης.

Η σημαντικότερη βελτίωση της επαναληψιμότητας της μεθόδου που επετεύχθη με την ανεύρεση κατάλληλων εσωτερικών προτύπων θα μπορούσε πλέον να επεκταθεί σε άλλα στοιχεία ή ιόντα (ιδιαίτερα για τοξικά)

Επίσης δεδομένου ότι οι ελεύθερες αυτοφερόμενες μεμβράνες έχουν τη δυνατότητα να έρχονται πολύ πιο αποτελεσματικά σε επαφή με όλο τον όγκο του υδατικού δείγματος και να δεσμεύουν σχεδόν πλήρως τα μεταλλικά ιόντα, αυτό δημιουργεί σημαντικές προοπτικές, τόσο στην κατεύθυνση της ανίχνευσης και άλλων μετάλλων και ιόντων (ιδιαίτερα των τοξικών) από

υδατικά διαλύματα με βελτιωμένα αποτελέσματα, όσο και στην κατεύθυνση της ανάκτησης, ανακύκλωσης και επανάχρησης μεταλλικών στοιχείων (και ιδιαίτερα αυτών που έχουν υψηλό οικονομικό ενδιαφέρον).

Βιβλιογραφία

1. Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples, R. Komendova, Trends in Analytical Chemistry **2020**, 122, 115708.
2. Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, European Commission, June **2010**.
3. Study on the review of the list of Critical Raw Materials Criticality Assessments, European Commission, June **2017**.
4. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review, I. Yakoumis, M. Panou, A.M. Moschovi, D. Parias, Cleaner Engineering and Technology, **2021**, 3, 100112.
5. Platinum group metals, EPA-600/1-77-040, **1977**.
6. Platinum metals in the Environment R. Allan, U. Förstner, W. Salomons, Springer **2015**.
7. Platinum-Group Metals, Production, Use and Extraction Costs, in book: Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Frank Crundwell, Michael Moats, Venkoba Ramachandran, Tim Robinson, William Davenport, December **2011**.
8. Review, Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals, Karolina Pianowska, Joanna Kluczka, Grzegorz Benke, Karolina Goc, Joanna Malarz, Michał Ochmanski, Katarzyna Leszczynska-Sejda, Materials **2023**, 16, 4681.
9. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C., Reactive and Functional Polymers **2005**, 65, 205-217.
10. Metals and their compounds in the environment, occurrence, analysis and biological relevance, E. Merian, VCH **1991**.
11. Chemistry of the Elements, Greenwood N., Earnshaw, A., Oxford **1997**.
12. Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων, Χαριστός Δ., Γιούρη-Τσοχατζή Α., Μανουσάκης Γ., β έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, **1998**.

13. Physical and Chemical properties of platinum group metals, chapter 2, International Platinum Group Metals Association (IPA), **1987**, <https://ipa-news.com>.
14. Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium and palladium, Peach, C.L., Mathez, E.A., Keays, R.R. and Reeves, S.J. Chem. Geol., **1994**, 117, 361-377.
15. Introduction to Mineralogy, W. Nesse, Oxford University Press, 3rd Edition, **2016**.
16. Platinum-Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery, by L.J.Cabri (Editor), **1981**.
17. Minerals of the World, Schumann W., Sterling Publishing Company, Inc., **2008**.
18. Σημειώσεις Κοιτασματολογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, **2013**, 110–136.
19. Critical Mineral Resources of the United States – Economic and Environmental Geology and Prospects for future supply, U.S Geological Survey, Chapter N (Platinum group elements), M.Zientek, P. Loferski, H. Parks, R. Schulte, R. Seal), Reston, Virginia **2017**.
20. Mine production of platinum-group metals worldwide from 2010 to 2022 (in metric tons), Statista global data and business platform, **2024**.
21. The primary production of platinum group metals (PGMs), International Platinum Group Metals association, (IPA), **2024**, <https://ipa-news.com>.
22. Johnson Matthey publishes latest PGM market report, **2024**, <http://platinum.matthey.com/about-pgm/production/south-africa>.
23. Reserves of platinum-group metals worldwide from 2010 to 2023, Statista global data and business platform, **2024**.
24. World mineral production, Brown, T.J; Idoine, N.E.; Wrighton, C.E.; Raycraft, E.R.; Hobbs, S.F.; Shaw, R.A.; Everett, P.; Kresse, C.; Deady, E.A.; Bide, T., British Geological Survey, 2014-2018, **2020**, <https://nora.nerc.ac.uk>.
25. Κοιτάσματα της Ελλάδας, Β. Μέλφος, Π. Βουδούρης, Κάλλιπος, ανοικτές ακαδημαϊκές εκδόσεις, **2022**.
26. Extraterrestrial Cause for the Cretaceous-Tertiary Extinction, Alvarez L et al., Science 208, **1980**, Vol. 208, No. 4448, 1095–1108.

27. Electrochemical Recycling of Platinum Group Metals from Spent Catalytic Converters, Cornelia Diac, Florentina Iuliana Maxim, Radu Tirca, Serban N. Stamatina, Metals **2020**, 10 (6) 822.
28. Ruthenium as an important element in nuclear energy and cancer treatment, Review, Iga Zuba, Michał Zuba, Michał Piotrowski, Andrzej Pawlukoj, Applied Radiation and Isotopes, **2020**, Vol. 162, 109176.
29. Feasibility of Separation and Utilization of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes, International atomic energy agency, Vienna, technical reports series no.308, **1989**.
30. <https://pmm.umicore.com/en/prices/>
31. Improvements in the Manufacture of Nitric Acid and Nitrogen Oxides, Ostwald, Wilhelm, 20, **1902**.
32. General Chemistry, Ebbing D.D, Gammon S.D. **2008**.
33. Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts, S. Ilyas, R. Ranjan Srivastava, H. Kim, H. Akram Cheema, Separation and Purification Technology, **2020**, 248, 117029.
34. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, Crabtree R.H, Yale University, New Haven, Connecticut, **2005**.
35. The Nobel Prize in Chemistry **2010** : Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi, Akira Suzuki.
36. Χημεία ενώσεων συναρμογής, Ι.Τοσσίδης, **1988**, Υ.Δ. Αρ. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
37. Oxaliplatin, tetraplatin, cisplatin, and carboplatin: Spectrum of activity in drug-resistant cell lines and in the cell lines of the national cancer institute's anticancer drug screen panel, Olivier Rixe, Waldo Ortuzar, Manuel Alvarez, Ricardo Parker, Eddie Reed, Ken Paull, Tito Fojo, Biochemical Pharmacology, **1996**, Vol. 52, pp. 1855-1865.
38. Dipyrrophenazine iridium(III) complex as a phototoxic cancer stem cell selective, mitochondria targeting agent, Lenka Markova, Vojtech Novohradsky, Jana Kasparkova, Jose Ruiz,, Viktor Brabec, Chemico-Biological Interactions, **2022**, Vol. 360, 1, 109955.

39. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the Deposition of Platinum, Palladium, and Rhodium in the Northern Hemisphere , S.Rauch, H. Hemond, C. Barbante, M. Owari, G. Morrison, B. Peucker- Ehrenbrink, U. Wass, Environ. Sci. Technol, **2005**, 39, 8156-8162.
40. Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium, C. Barbante, A. Veyseyre, C. Ferrari, K. Van de Velde, C. Morel, G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi, C. Boutron, Environ. Sci. Technol, **2001**,35, pp 835-839.
41. Particle-water interactions of platinum-based anticancer drugs in river water and estuarine water, A. Turner, L. Mascorda, Chemosphere, **2015**, 119, 415-422.
42. Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry, E.Marguí, I.Queralt, M.Hidalgo, Spectrochimica Acta Part B, **2013**, 86 50-54.
43. Platinum group elements in the environment and their health risk, Review, K. Ravindra, L. L. Bencs, R. Van Grieken, The science of the total environment, **2004**, 318, 1-43.
44. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices, R.R. Barefoot, Trends in Analytical Chemistry, **1999**, 18, 11, pp702-707.
45. Influence of platinum, palladium and rhodium as compared with cadmium, nickel and chromium on cell viability and oxidative stress in human bronchial epithelial cells, M. Schmid, S. Zimmermann, H. Krug, B.Sures, Environmental International, **2007**, 33, 385-390.
46. The environmental impact of the platinum group elements (Pt, Pd, Rh) emitted by the automobile catalyst converters, I. Kalavrouziotis, P. Koukoulakis, Water Air soil Pollution, **2009**, 196, 1, 393-402, doi: 10.1007/s11270-008-9786-9.
47. Latest developments in metal complexes as anticancer agents, R. Paprocka, M. Wiese – Szadkowska, S. Janciauskiene, T. Kosmalski, M. Kulik, A. Helmin – Basa, Coordination Chemistry Reviews, **2021**, 452, 214307.
48. New Platinum(II) Complexes Affecting Different Biomolecular Targets in Resistant Ovarian Carcinoma Cells Maria Francesca Hyeraci, V.Scalcon, A.Folda, L.Labela, F.Marchetti, S.Samaritani, M.Pia Rigobello, L.Dalla Via, ChemMedChem **2021**, 16, 1956–1966.

49. List of MAK and BAT Values, Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area, Report 51, **2015**.
50. Nonclinical Assessment of Abuse Potential for New Pharmaceuticals, Chapter 5 - Assessing Physical Dependence, **2015**, Pages 101-127.
51. Toxicity of platinum and platinum compounds (with summaries for other PGMs) (IPA), **2024**, chapt 6, <https://ipa-news.com>.
52. A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013, M. Birke, U. Rauch, J. Stummeyer, H. Lorenz, B. Keilert, Journal of Geochemical Exploration, **2018**, 187, pp 72-76.
53. Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state, L. Savignan, S. Faucher, P. Chery, G. Lespes, Chemosphere, **2021**, 271, 129517.
54. Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration, L. Fischer, G. Smith, S. Hann, K. Bruland, Marine Chemistry, **2018**, 199, 44-52.
55. Determination of platinum in biological and environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, Dani, P. Fodor, M. Óvári, Magy. Kém. Foly., **2001**, 107, 191-197.
56. Analysis of platinum group elements in environmental samples: a review, Schindl.R., Leopold.K., in: Platinum Metals in the Environment, Zereini.F., Wiseman.C.I.S (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp 109-128.
57. Determination of ultra- trace Pt, Pd and Rh in seawater using an off-line preconcentration method and inductively coupled plasma mass spectrometry, K. Liu, X. Gao, L. Li, C. Chen, Q. Xing, Chemosphere, **2018**, 212, 429-437.
58. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean, A. Suzuki, H. Obata, A. Okubo, T. Gamo, Marine Chemistry, **2014**, 166, 114-121.
59. State of the art in the determination of trace elements in seawater: a worldwide proficiency test, Dehouck,P; Cordeiro, F; Snell. J; De la Calle, B;, Anal. Bioanal. Chem. **2016**, 408, 3223–3232.

60. Development and Validation of an ICP-MS Method for the Detection of Platinum in the Lebanese Aquatic Environment, Nassour.C.; Zacharauskas.Z.; Nabhani-Gebara.S.; Barton.S.J.; Barker.J. *Water*, **2022**, 14, 2631. <https://doi.org/10.3390/w14172631>.
61. Simultaneous determination of traces of Pt, Pd, and Ir by ICP-OES. Test for chemical vapor generation, A. Calvo Fornieles, A. Garcia de Torres, E. Vereda Alonso, J.M. Cano Pavon, *Microchemical Journal*, **2016**, 124, 82-89.
62. Determination of rhodium: Since the origins until today ICP-OES and ICP-MS, C.Bosch Ojeda, F.Sánchez Rojas, *Talanta*, **2007**, 71 1-12.
63. Determination of Rhodium from wastewater samples using ICP-EOS technique, International symposium “The environment and the Industry” SIMI **2018**, Proceedings book, doi: 10.21698/simi.2018.fp44.
64. On-line ion-exchange preconcentration and determination of traces of platinum by electrothermal atomic absorption spectrometry, M. Gonzalez Garcia, F.Sanchez Rojas, C. Bosch Ojeda, A. Garcia de Torres, J. Cano Pavon, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 1229-1233.
65. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation, A. Limbeck, J. Rendl, H. Puxbaum, , *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18, 161-165.
66. Preconcentration of palladium in a flow-through electrochemical cell for determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, B. Godlewska-Żyłkiewicz, M. Zaleska, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 462, 305-312.
67. Possible interference in the sequential voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead Application to environmental matrices, C.Locatelli, *Electrochimica Acta*, **2006**, 52, 614–622.
68. Determination of traces of palladium by adsorptive stripping voltammetry of the dimethylglyoxime complex J. Wang, K. Varughese, , *Anal. Chim. Acta*, **1987**, 199, 185-189.
69. Determination of palladium by adsorptive stripping voltammetry M. Georgieva. B. Pilar, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 847-880.

70. NAA of Platinum Group Elements and Gold in Reference Materials: A comparison of two methods, G.Garutti, S.Meloni, M.Oddone, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **2000**, 244(1):17-23.
71. Quantitative analysis of platinum group metals using X-ray fluorescence spectrometry, H. Yoon, CS Park, C.Yoon, Kenneth N. Han, Minerals & Metallurgical Processing, **2004**, 22(2):263-268.
72. Applicability of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) as a screening platform for pharmaceutical inorganic impurity analysis, B.J Shaw, D.J Semin, M.E Rider, M.R Beebe, J Pharm Biomed Anal., **2012**, 63: 151-9.
73. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends, E. MarguÍ, I. Queralt, E. de Almeida, Chemosphere, **2022**, Vol.303-1, 135006.
74. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Study of the Products Formed on Sulfide Minerals Upon the Interaction with Aqueous Platinum (IV) Chloride Complexes, A. Romanchenko, M. Likhatski, Y. Mikhlin, Minerals, **2018**, 8, 578.
75. A novel flow-injection method for the determination of Pt(IV) in environmental samples based on chemiluminescence reaction of lucigenin and biosorption, J. Malejko, B. Godlewska-Zyłkiewicz, A. Kojłó, Talanta, **2010**, 81, 1719–1724.
76. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996), Pure and Applied Chemistry, Koros, W. J., Ma, Y. H. and Shimidzu, T., **1996**, vol. 68, no. 7, pp. 1479-1489. <https://doi.org/10.1351/pac19966807147>.
77. Non equilibrium processes in polymer membrane formation: Theory and experiment, M. Müller, V. Abetz, Chem Rev. **2021**, 121, 14189-14231.
78. The artificial kidney: a dialyser with a great area, Kolff WJ, Berk HT, ter Welle M, van der LEY AJ, van Dijk EC, van Noordwijk J. J. Am. Soc. Nephrol. **1997**, 8 (12):1959-65, doi: 10.1681/ASN.V8121959.
79. Preparation and properties of some ion selective membranes: A review, Jackson D. T., Nelson P.N., Journal of Molecular Structure, **2019**, 1182, 241-259.

80. Cation exchange membranes and process optimizations in electrodialysis for selective metal separation: A review, Tekinalp O., Zimmermann P., Holdcroft S., Stokke Burheim O., Deng L., *Membranes*, **2023**, 13, 566.
81. Characterization of porous solids: An Introductory Survey, K.Sing, *Studies of Surface Science and Catalysis*, **1991**, 62, 1-9.
82. Review on new ionophore species for membrane ion selective electrodes, Kumar V., Suri R., Mittal S., *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2023**, 20: 509-540.
83. Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 263 96-102.
84. PVC/EVA-based polymer inclusion membranes with improved stability and Cr(VI) extraction capacity: Water plasticization effect, Sellami F., Kebiche-Senhadj O., Marais S., Fatyeyeva K., *Journal of hazardous Materials*, **2022**, 436, 129069.
85. Determination of Trace Perchlorate Concentrations by Anion- Selective Membranes and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, V.Hatzistavros, N.Kallithrakas-Kontos, *Analytical Chemistry* **2011**, 83 3386-3391.
86. TXRF cation analysis by anionic membrane collection, N.Kallithrakas-Kontos, V.Hatzistavros, *X-Ray Spectrometry*, **2009**, 38, 229-233.
87. Plasticizers and their role in membrane selective electrodes, Zareh M., *Recent Advances in Plasticizers*, **2012**, doi: 10.5772/36620.
88. Polymer inclusion membrane extraction of cadmium (II) with aliquat-336 in micro-channel cell, K.Annane, A.Sahmoune, P.Montels, S.Tingry, *Chemical Engineering research and Design*, **2015**, 94, 605-610.
89. Terminology of Electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019), *Pure Appl. Chem.*, **2020**, 92 (4), 641-694.
90. Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and microfabricated ion-selective electrodes, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80 (1)85-104.

91. Electrochemical Anion Sensing: Supramolecular Approaches, R. Hein, P. Beer, J. Davis, Chemical Reviews **2020**, 120, 1888-1935.
92. X-Ray Methods, Whiston.C, John Wiley & Sons **1987**.
93. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis, B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Springer **2006**.
94. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ, Ν. Καλλίθρακας-Κόντος, σημειώσεις Αναλυτικής Χημείας, Χανιά **2014**.
95. Handbook of X-ray Spectrometry, René E. Van Grieken, Andrzej A. Markowicz, Marcel Dekker Inc, sec. Edition **2001**.
96. Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Scoog, Holler, Nieman, εκδ. Κωσταράκη **2007**.
97. Αλληλεπίδραση ακτίνων Χ με την ύλη, Δ. Αναγνωστόπουλος, Τμήμα μηχανικών επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα **2013**.
98. Practical Handbook of Spectroscopy, J. W. Robinson, CRC Press **1991**.
99. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, B. Dziunikowski, Elsevier **1989**.
100. Nist, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>, Xcom, Element/Compound/Mixture Selection.
101. Silicon Drift Detectors, K. Thompson, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA, technical note 52342, **2015**.
102. Comparison of thermoelectrically cooled and conventional Si (Li) X-ray detectors, N. Haselberger, A. Markowicz, V. Valkovic, Appl. Radiat. Isot, **1996**, 47, 455-456.
103. A comparison of silicon drift (SDD) and Si-pin detectors, Amptek AN-AMP-005, **2020**.
104. Silicon Drift EDS Detectors (SDDs), Practical Electron Microscopy and Database, An Online Book, **2024**, <https://www.globalsino.com/EM>.
105. Selective Mercury determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis, P. Koulouridakis, N. Kallithrakas-Kontos, Analytical Chemistry **2004**, 76, 4315-4319.

106. X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels, V.Hatzistavros, N. Kallithrakas –Kontos, *Analytica Chimica Acta* **2014**, 809, 25-29.
107. Selective Membrane Complexation and Uranium Isotopes Analysis in Tap Water and Seawater Samples, N. Kallithrakas-Kontos, D.Xarchoulakos, P.Boultadaki, C.Potiriadis, K.Kehagia, *Analytical Chemistry* **2018**, 90, 4611-4615.
108. Mercury determination of trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis, E. Margui, I. Queralt, M. Guerra, N. Kallithrakas-Kontos, *Spectrochimica Acta Part B*, **2018**, 149, 84-90.
109. Simple and low cost dithizone-functionalized polymer membranes as a tool for mercury preconcentration and monitoring in aqueous bodies. Preliminary results using X-ray absorption near –edge structure (XANES), N.Kallithrakas-Kontos, S.Foteinis, *Global NEST J.* **2019**, 21, 471-476.
110. A database of 112 ligands for the preconcentration of mercury, uranium, lanthanum and other pollutants and heavy metals in water, N.Kallithrakas-Kontos, P. Boultadaki, S. Foteinis, *Data in brief*, **2020**, 29, article number 105236. doi: 10.1016/j.dib.2020.105236.
111. Chromium speciation by TXRF analysis, N. Kallithrakas- Kontos, P.Koulouridakis, V. Hatzistavros and I.N.Aretaki, *X-ray Spectrometry* **2009**, 38, 152-156.
112. Comparison of Several Background Compensation Methods Useful for Evaluation of Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectra, Vekemans, B.; Janssens, K.; Vincze, F.; Van Espen, P., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1995**, 50, 149–169.
113. Analysis of layers, V. Roessiger, B. Nensel, in: B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (Eds.), *Handb. Pract. X-Ray Fluoresc. Anal.*, Springer-Verlag, **2006**, pp. 554–600.
114. Synthesis and characterization of square-planar platinum (II) and palladium (II) complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H₂dipic).K[Pt(dipic)I].1/2H₂O, G. Chessa, G. Marangoni, B.Pitteri, *Inorganica Chimica Acta*, **1991**, 185, 201-210.
115. Spectrophotometric determination of traces of platinum in palladium with dithizone after matrix precipitation as a compound with ammonia and iodide, Z. Marczenko, S. Kus, *Analytica Chimica Acta*, **1987**, 196, 317-322.

116. Pyridine derivative platinum complexes: Synthesis, molecular structure, DFT and initial anticancer activity studies, E. Kutlua, F.M.Emena, G.Kismali, N.Kaya, Kınaytürkc, D.Kılıç, A.Ihsan Karacolaka, R.E.Demirdogen, Journal of Molecular Structure, **2021**, 1234, 130191.
117. Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilization, N. S. Allen, M. Edge, S. Hussain, Polymer degradation and stability, **2022**, 201, 109977.
118. Sea water mercury analysis at ppb levels, P.E. Koulouridakis, N.G.Kallithrakas-Kontos, V.C.Gekas, Instrumentation Science and Technology, **2006**, 34: 425-433,.
119. Kinetic analysis of sequential multistep reactions, Y. Zhou, X. Zhuang, J. Phys. Chem. B, **2007**, 111, 13600-13610.
120. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, R.M. Rousseau, the Rigaku Journal, **2001**, vol. 18 / no.2.
121. Internal standards, B.A.R. Vrebos; In Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis, Burkhard Beckhoff, Birgit Kanngiesser, Reiner Wedell, and Helmut Wolff (Eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**; pp 358-361.
122. X-ray fluorescence spectrometry, R. Jenkins.; in J.D. Winefordner, I.M. Kolthoff (Eds.), Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, vol. 99, Wiley-Interscience, New York **1988**.