

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Σ. ΧΑΤΖΗΣΤΑΥΡΟΣ

Επιβλέπων : Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ- ΚΟΝΤΟΣ

Χανιά, Μάρτιος 2010

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

**ΤΟΜΕΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΤΙΤΛΟΣ**

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ  
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Σ. ΧΑΤΖΗΣΤΑΥΡΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ ΜΑΡΤΙΟΣ 2010**

**Επταμελής εξεταστική επιτροπή :**

**Καλλίθρακας – Κόντος Νικόλαος**, Επιβλέπων Καθηγητής Γενικού Τμήματος

**Γεντεκάκης Ιωάννης**, Μέλος Τριμελούς επιτροπής Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

**Στράτης Ιωάννης**, Μέλος Τριμελούς επιτροπής Καθηγητής Χημικού Τμήματος Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

**Καλοκαιρινός Αντώνιος**, Καθηγητής Χημικού Τμήματος Πανεπιστημίου Αθηνών

**Ζαχαριάδης Γεώργιος**, Αναπληρωτής Καθηγητής Χημικού Τμήματος Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

**Μαραβελάκη Καλαιτζάκη Παγώνα**, Επίκουρη Καθηγήτρια Γενικού Τμήματος Πολυτεχνείου Κρήτης

**Κονσολάκης Μιχαήλ**, Λέκτορας Γενικού Τμήματος Πολυτεχνείου Κρήτης

## Περιεχόμενα

### **1<sup>Ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΗΜΙΚΗ ΕΙΔΟΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ**

1.1 Χημική Ειδοταυτοποίηση	1
1.2 Κατηγορίες Χημικής Ειδοταυτοποίησης	2
1.3 Χημική Ειδοταυτοποίηση βάση οξειδωτικής κατάστασης	3
1.4 Παράδειγμα Χημικής Ειδοταυτοποίησης	4
1.5 Συναρμογή βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα	5
1.6 Μετρήσεις Χημικής Ειδοταυτοποίησης	7
1.7 Η βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα	7
1.8 Βαρέα Μέταλλα	8
1.9 Τεχνικές Ανάλυσης Ειδοταυτοποίησης σε Διαλυμένα Είδη	9
1.10 Τεχνικές Ανάλυσης Ειδοταυτοποίησης σε Ιζήματα	10
1.11 DGT Τεχνικές	11
1.12 Βιβλιογραφία	13

### **2<sup>Ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ – ΧΡΗΣΕΙΣ- ΠΗΓΕΣ- ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

2.1 Χρώμιο	14
2.2 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες	14
2.3 Προσδιορισμός Χρωμίου με Χημικές Μέθοδοι	15
2.4 Οξειδωτικές καταστάσεις	16
2.5 Πηγές	17
2.6 Χρήση	17
2.7 Κατανομή στο Περιβάλλον	18
2.8 Τοξικότητα	19
2.9 Επιπτώσεις στην Υγεία	19
2.10 Βρώμιο	21
2.11 Βρωμικά Ιόντα	21
2.12 Τοξικότητα Βρωμικών Ιόντων	22
2.13 Μηχανισμός Σχηματισμού Βρωμικών Ιόντων	24
2.14 Μέθοδοι Προσδιορισμού Βρωμικών Ιόντων	26
2.15 Στοιχεία Μετάπτωσης	29
2.16 Χαλκός	29
2.17 Κοβάλτιο	30
2.18 Νικέλιο	31
2.19 Ψευδάργυρος	32
2.20 Σελήνιο	33
2.21 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Σεληνίου	34
2.22 Βιολογική Σημασία Σεληνίου	35
2.23 Εφαρμογές Σεληνίου	36
2.24 Το Σελήνιο στο Περιβάλλον	36
2.25 Βανάδιο	37

2.26 Επιπτώσεις στον Άνθρωπο	37
2.27 Μέθοδοι Προσδιορισμοί Βαναδίου	39
2.28 Αρσενικό	40
2.29 Πηγές και Χρήση Αρσενικού	41
2.30 Τοξικότητα των ενώσεων του Αρσενικού	42
2.31 Βιβλιογραφία	43
 <b>3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΙΟΝΤΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ</b>	
3.1 Εκλεκτικές Ανιοντικές Μembrάνες	47
3.2 Κατηγοριοποίηση Εκλεκτικών Ηλεκτροδίων	48
3.3 Ιονανταλλακτικές Μembrανικές Ρητίνες	49
3.4 Παρεμποδίσεις	49
3.5 Τεχνητές Μembrάνες	50
3.6 Τύποι Μembrανών και Δομή	51
3.7 Εκλεκτικές Μembrάνες Ιόντων	52
3.8 Χαρακτηριστικά Πολυμερών Μembrανών	53
3.9 Κατηγοριοποίηση Εκλεκτικών Μembrανών	54
3.10 Υγρές Μembrάνες	55
3.11 Παράγοντες που επιδρούν στην λειτουργία εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων	56
3.12 Πολυμερής Μembrανική Μήτρα	56
3.13 Χαρακτηριστικά Πολυμερών	58
3.14 Πλαστικοποιητής	61
3.15 Ανιοανταλλάκτης	63
3.16 Ιονοφόρο	64
3.17 Βιβλιογραφία	65
 <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ</b>	
4.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ	66
4.2 Θεωρία Φθορισμού Ακτινών Χ	67
4.3 Απορρόφηση ακτινών Χ- Ο νόμος των Beer- Lambert	68
4.4 Φθορισμός Ακτινών Χ	69
4.5 Επιπλέον κορυφές κατά τη μέτρηση στο φθορισμό των ακτινών Χ	70
4.6 Παρεμβολές κατά τη μέτρηση φασμάτων Χ	73
4.7 Κατάλληλες συνθήκες λήψης φασμάτων ΧRF	74
4.8 Πηγή διέγερσης ακτινών Χ	74
4.9 Λυχνίες ακτινών Χ	75
4.10 Ανιχνευτές ακτινών Χ	75
4.11 Βαθμονόμηση διάταξης	77
4.12 Όρια ανίχνευσης	77
4.13 Ποσοτική και Ποιοτική Ανάλυση	78
4.14 Πλεονεκτήματα των τεχνικών ανάλυσης με φθορισμομετρία ακτινών Χ	78
4.15 TXRF	79
4.16 Πακέτο λογισμικής ανάλυσης φασμάτων ακτινών Χ- WINQxas	80
4.17 Εφαρμογές της τεχνικής TXRF	81
4.18 Βιβλιογραφία	82
 <b>5<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ- ΧΗΜΙΚΗ ΕΙΔΟΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ</b>	
5.1 Πειραματικό Μέρος- Χημική Ειδοταυτοποίηση χρωμικών ιόντων	83
5.2 Μέθοδοι Παρασκευής Μembrανών	85
5.3 Πειραματική Διαδικασία	87

Αποτελέσματα	
5.4 Επιλογής καλύτερης μεμβρανικής μήτρας	90
5.5 Ελέγχου της επίδρασης του pH	92
5.6 Εύρεσης χρόνου ισορροπίας	94
5.7 Εκλεκτικής Δέσμευσης των Χρωμικών Ιόντων	96
5.8 Εκτίμησης του Εύρους γραμμικότητας	98
5.9 Συμπεράσματα	99

## **6<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΧΗΜΙΚΗ ΕΙΔΟΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΒΡΩΜΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ**

6.1 Χημική Ειδοταυτοποίηση Βρωμικών Ιόντων	101
6.2 Πειραματική Διαδικασία	104
Αποτελέσματα	
6.3 Εύρεση καλύτερης μεμβράνης για δέσμευση βρωμικών ιόντων	108
6.4 Εύρεση καλύτερης μεμβράνης για δέσμευση βρωμιούχων ιόντων	109
6.5 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για δέσμευση βρωμικών ιόντων	111
6.6 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για δέσμευση βρωμιούχων ιόντων	113
6.7 Εύρεση καλύτερου καλυπτικού αντιδραστηρίου	115
6.8 Εύρεση καλύτερου όγκου καλυπτικού αντιδραστηρίου	117
6.9 Έλεγχος εκλεκτικότητας της μεμβράνης	118
6.10 Εκτίμηση εύρους γραμμικότητας	120
6.11 Εύρεση χρόνου ισορροπίας και δέσμευσης βρωμιούχων ιόντων από το καλυπτικό αντιδραστήριο	122
6.12 Συμπέρασμα	123

## **7<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΙΟΝΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

7.1 Παρασκευή ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών για ανίχνευση κατιόντων μετάλλων- Πειραματικό Μέρος	125
Αποτελέσματα	
7.2 Εύρεση καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης για τη δέσμευση των κατιόντων	129
7.3 Εύρεση καλύτερης συγκέντρωσης ανιοντικού αντιδραστηρίου	136
7.4 Εύρεση καλύτερου ανιοντικού αντιδραστηρίου	141
7.5 Έλεγχος επίδρασης του pH	146
7.6 Εύρεση καλύτερης αναλογίας μεμβρανικής μήτρας για δέσμευση μεταλλικών κατιόντων	151
7.7 Εκτίμηση ιδανικού όγκου διαλύματος	156
7.8 Εκτίμηση εύρους γραμμικότητας	161
7.9 Έλεγχος χημικής ειδοταυτοποίησης μετάλλων	165
7.10 Συμπέρασμα	164

## **8<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ- Ποσοτικός και Ποιοτικός Προσδιορισμός αρσενικού, βαναδίου και σεληνίου με ανιοντικές εκλεκτικές μεμβράνες**

8.1 ΣΕΛΗΝΙΟ- Πειραματικό Μέρος	172
Αποτελέσματα	
8.2 Εύρεση καλύτερης μεμβρανικής Μήτρας	176
8.3 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για δέσμευση σεληνίου	177
8.4 Εκτίμηση Εύρους γραμμικής απόκρισης	179
8.5 Εύρεση χρόνου ισορροπίας	181

8.6 Έλεγχος επίδρασης pH	182
8.7 Συμπέρασμα	183
8.8 ΒΑΝΑΔΙΟ- Πειραματικό Μέρος	185
Αποτελέσματα	
8.9 Εύρεση καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης	186
8.10 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για συναρμογή του Βαναδίου	187
8.11 Έλεγχος Επίδρασης pH	188
8.12 Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας	189
8.13 Συμπέρασμα	190
8.14 ΑΡΣΕΝΙΚΟ- Πειραματικό Μέρος	191
Αποτελέσματα	
8.15 Εύρεση καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης- συμπλοκοποιητή	194
8.16 Εκτίμηση εύρους γραμμικότητας	198
8.17 Εύρεση χρόνου ισορροπίας	199
8.18 Έλεγχος επίδρασης του pH	200
8.19 Συμπέρασμα	202
<b>9<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>	<b>203</b>
Παράρτημα	206

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Επιστημών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας νιώθω μεγάλη ανάγκη να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με στήριξαν καθόλη τη διάρκεια και συνεισφεραν ο κάθε ένας με το δικό του τρόπο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της παρούσης διατριβής Καθηγητή Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο για όλη την εμπιστοσύνη που μου έχει δείξει από το 2003 που ξεκίνησε η συνεργασία μας. Ειλικρινά αισθάνομαι πολύ τυχερός που έχω συνεργαστεί με ένα τόσο σπουδαίο άνθρωπο ο οποίος τόσο με τις επιστημονικές του συμβουλές και υποδείξεις όσο και με τον εξαιρετο χαρακτήρα και ήθος του αφιέρωσε αρκετό χρόνο σε όλες τις ερευνητικές μου ανησυχίες δείχνοντας μου συνεχώς στήριξη και εμπιστοσύνη καθόλη τη διάρκεια τόσο της μεταπτυχιακής όσο και της διδακτορικής διατριβής. Του εύχομαι ολόψυχα κάθε προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

Ευχαριστώ θερμά και τα μέλη της τριμελούς επιτροπής μου Καθηγητή Ιωάννη Στράτη και Καθηγητή Ιωάννη Γιεντεκάκη για τις πολύτιμες συμβουλές τους στη βελτίωση της παρούσης διατριβής. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Επίκουρη καθηγήτρια του Γενικού Τμήματος Παγώνα Μαραβελάκη-Καλαιτζάκη για τις πολύτιμες συμβουλές της και καθοδηγήσεις καθόλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής έχοντας μια εξαιρετική σχέση και συνεργασία, καθώς και στον Λέκτορα Μιχάλη Κονσολάκη ο οποίος αν και είμασταν σε διαφορετικούς επιστημονικούς τομείς είμαι σίγουρος ότι πάντα θα ήταν διαθέσιμος να με βοηθήσει σε οποιοδήποτε πρόβλημα. Ιδιαίτερα ένα μεγάλο ευχαριστώ για τους Καθηγητές Αντώνιο Καλοκαιρινό και Γεώργιο Ζαχαριάδη για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και να συνεισφέρουν με τις πολύτιμες γνώσεις τους στη βελτίωση της παρούσας διατριβής.

Επίσης ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του Τομέα Χημείας του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας για το ευχάριστο κλίμα, την αρμονική συνεργασία καθώς και για την συμπαράσταση και την φιλίας τους, την Ιωάννα Αρετάκη, την Αργυρώ Γεωργιακάκη, την Γεωργία Βλαμάκη, την κ. Σμαράγδη Νικολακάκη, την Γιούλη Καβελάκη. Τους εύχομαι τα καλύτερα μέσα από την καρδιά μου.

Τέλος περισσότερο από όλους θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Σπύρο και Κυριακή, τον αδερφό μου και την οικογένεια του, Πέτρο –Βαγγελιώ- Κέλλυ, οι οποίοι στήριζαν και στηρίζουν πάντα αμέριστα κάθε απόφαση μου και η ευγνωμοσύνη και η αγάπη μου για ότι μου προσφέρουν δεν εκφράζεται σε λίγες γραμμές.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε μια νέα μέθοδος ανάλυσης χημικής ειδοταυτοποίησης και ανίχνευσης στοιχείων με ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία κάνοντας χρήση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών και ανάλυση αυτών μέσω της τεχνικής της TXRF.

Πιο συγκεκριμένα η αναλυτική μέθοδος περιλαμβάνει τη δημιουργία και εφαρμογή μηχανισμών χημικής ειδοταυτοποίησης στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα τα οποία εξαιτίας των διαφορετικών χημικών τους μορφών (κυρίως αριθμού οξείδωσης), παρουσιάζουν διαφορετική χημική συμπεριφορά ως προς την τοξικότητα τους και τη βιοδιαθεσιμότητα τους ως προς τους ζωντανούς οργανισμούς καθώς και τις επιπτώσεις τους σε αυτούς. Επίσης επιτυγχάνεται ποσοτική και ποιοτική ανίχνευση χημικών στοιχείων ( Σελήνιο, Αρσενικό, Βανάδιο) τα οποία αποκτούν ανιοντική μορφή σε υδατικά διαλύματα και έχουν σημαντική επίδραση στους ζωντανούς οργανισμούς.

Σε ξεχωριστό κεφάλαιο αναφέρεται εκτενέστατα η τοξικότητα και η επικινδυνότητα των στοιχείων που μελετώνται τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον, και γίνεται ανάλυση των διαφόρων χημικών μορφών με τις οποίες μπορούμε να τις συναντήσουμε στο οικοσύστημα. Επίσης αναλύονται οι έως τώρα γνωστές μέθοδοι προσδιορισμού τους.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται με τη χρήση εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων, ενός αναλυτικού εργαλείου το οποίο επιτρέπει την επιλεκτική πρόσδεση του επιθυμητού στοιχείου πάνω σε μια μεμβρανική μήτρα πολυμερούς υλικού. Η πολυμερής αυτή δομή (συνήθως PVC,EVA ή CTA) είναι ακινητοποιημένη πάνω σε ένα quartz από χαλαζία και έχει εμπλουτιστεί με συγκεκριμένα χημικά αντιδραστήρια που προσδίδουν στην μήτρα κατάλληλη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς την ικανότητα πρόσδεσης των διαφόρων στοιχείων( πλαστικοποιητές, συμπλοκοποιητές-ιονοφόρα, ανιοανταλλάκτες).Ταυτόχρονα έχει την ικανότητα της άμεσης

δέσμευσης των ιόντων μέσα από ένα οποιαδήποτε υδατικό διάλυμα (αποσταγμένο, πόσιμο, θαλασσινό νερό).

Η ανάλυση των παραπάνω μεμβρανών πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής της TXRF η οποία αν και πραγματοποιεί μόνο στοιχειακές αναλύσεις με τη συγκεκριμένη μέθοδολογία που έχει αναπτυχθεί επιτρέπεται η διάκριση ανάμεσα σε διαφορετικές μορφές του ίδιου στοιχείου. Λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη των μικρό χρόνο ανάλυσης των δειγμάτων, την απουσία διαδικασιών προκατεργασίας δειγμάτων καθώς και άλλων πλεονεκτημάτων που αναφέρονται παρακάτω καθιστά την εφαρμογή της συγκεκριμένης οργανολογίας ιδιαίτερα πρακτική και ωφέλιμη.

Στην συνέχεια της εργασίας γίνεται εκτενής αναφορά ανά κεφάλαιο σε όλες τις επιμέρους ερευνητικές διαδικασίες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν.

Αρχικά παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την χημική ειδοταυτοποίηση του Χρωμίου. Δύο από τις κυρίαρχες μορφές που απαντάται το χρώμιο στη φύση είναι το τρισθενές χρώμιο  $\text{Cr}^{+3}$  και το εξασθενές χρώμιο  $\text{Cr}^{+6}$ . Οι δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του ίδιου στοιχείου διαφέρουν αρκετά ως προς την επίδραση που έχουν στους ζωντανούς οργανισμούς και κυρίως στον άνθρωπο. Η τρισθενής μορφή του χρωμίου είναι γνωστό ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη διατροφή καθώς συμμετέχει στην δημιουργία της ινσουλίνης και στον μεταβολισμό της γλυκόζης. Από την άλλη η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη καθώς σχετίζεται άμεσα με καρκινογενέσεις. Με την χρήση τόσο ανιοντικών όσο και κατιονικών μεμβρανών PVC και Nafion καθιστάται εφικτός ο διαχωρισμός και η ταυτοποίηση των διαφορετικών μορφών του χρωμίου.

Στη συνέχεια αναφέρεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την χημική ειδοταυτοποίηση του Βρωμίου ανάμεσα στις δύο μορφές του, σαν βρωμιούχα ( $\text{Br}^-$ ) και σαν βρωμικά ιόντα ( $\text{BrO}_3^-$ ). Τα βρωμικά ιόντα είναι παραπροϊόν της μεθόδου της οζονόλυσης που πραγματοποιείται στο πόσιμο νερό από ειδικές συσκευές που κυκλοφορούν στο εμπόριο με σκοπό την εξουδετέρωση παθογόνων μικροοργανισμών. Η εμφάνιση τους ωστόσο στο πόσιμο νερό τα καθιστά ιδιαίτερα τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα βρωμιούχα ωστόσο σε επαρκής συγκεντρώσεις δεν εμφανίζουν προβλήματα για τα έμβια όντα.

Το 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο της εργασίας περιέχει τη διαδικασία ανίχνευσης κατιονικών μετάλλων (κυρίως βαρέων μετάλλων) που υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό (όπως χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο, κοβάλτιο) μέσω ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών. Η παραπάνω διαδικασία επιτυγχάνεται με την εισαγωγή στο υπό μελέτη διάλυμα του εκτός του μετάλλου και ανιοντικών υποκαταστατών οι οποίοι δημιουργούν μια σφαίρα συναρμογής με το κεντρικό μεταλλικό ιόν προσδίδοντας του ανιοντικό φορτίο και λόγω της παρουσίας του τα ανιοντικά σύμπλοκα προσδένονται πάνω στη επιλεκτική μεμβράνη.

Επίσης μελετήθηκαν χημικά στοιχεία(βανάδιο, σελήνιο, αρσενικό )τα οποία εμφανίζονται με ανιοντικές μορφές σε υδατικά διαλύματα και έχουν αυξημένο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον προσδέθηκαν σε εκλεκτικές ανιοντικές μεμβράνης διαφορετικής σύστασης η κάθε μια με τη παρουσία συγκεκριμένων χημικών αντιδραστηρίων.

Σε κάθε πειραματικό κομμάτι αναλύθηκαν αρκετοί παράμετροι για την βελτιστοποίηση των συνθηκών μέτρησης όπως το pH, η αναλογία των συστατικών της μεμβρανικής μήτρας το μέγεθος της μήτρας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα γραμμικότητας και ελαχιστοποιήθηκαν τα όρια ανίχνευσης. Όλες αυτές οι παράμετροι αναφέρονται αναλυτικά σε κάθε κεφάλαιο που περιγράφει τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη νέων ερευνητικών μεθόδων προσδιορισμού χημικής ειδοαυτοποίησης και ανίχνευσης άλλων χημικών στοιχείων με ιδιαίτερο περιβαλλοντικό και αναλυτικό ενδιαφέρον. Παράλληλα είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν σε πειράματα διαχωρισμού στοιχείων που εμφανίζονται τόσο σε οργανομεταλλικές ενώσεις που αποτελούν απειλή για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα, όσο και σε ανόργανες μορφές. Η υπεροχή της συγκεκριμένης μεθόδου έναντι των πιο γνωστών και εμπορικών τεχνικών ανάλυσης χημικών στοιχείων έγκειται τόσο στην ευκολία χρήσης της και άμεσης ανάλυσης των δειγμάτων όσο και στην οικονομική και τη φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία. Προυποθέσεις πολύ σημαντικές για την εφαρμογή της ιδιαίτερα στις μέρες μας.

## **ABSTRACT**

The present thesis is proposing a new method analysis of chemical speciation and elemental detection with environmental significance by using anionic selective membrane and analyzing them with TXRF.

Specifically this analytical method include the production and application of a mechanism of chemical speciation of elements of Periodic Table that due to their different chemical forms (mostly oxidation states) behave differently towards their toxicity, bioavailability and its effect on living organisms. Also a qualitative and quantitative detection of chemical elements is presented that have anionic form in water solutions and have important effects on living organisms.

The above procedure is accomplished by the use of anion selective membranes, an analytical tool, which allows the selective bound of the desirable element on a membrane polymer matrix. This polymer structure (usually PVC or EVA) is immobilized on a quartz and has been enriched with certain chemical reagents that provide the membrane with ionic activity and selectivity towards their ability to complex several elements (plasticizers, ligands, ionophores, anion exchangers). At the same time it has the ability of direct complex of ions from any water solution(distilled, sea water, drinking water).

The analysis of the membrane was performed by TXRF. Even though this technique offers only elemental analysis, with the specific methodology, the discrimination between different forms of the same element is achieved. Taking into account the small time of sample analysis, the absence of pretreatment processes and the other advantages that are mentioned below, the specific instrumentation establishes as very practical and useful.

At first is presented the procedure followed by the chemical speciation of Chromium. Two of the predominant species of Chromium in nature are the trivalent and the hexavalent form. The two different oxidation states differ on

the affection with the living organisms and particularly to humans. Whilst trivalent chromium plays a crucial role in nutrition and is an essential element for the formation of insulin and the metabolism of glucose, hexavalent is extremely dangerous as it is a potential carcinogen. With the use of anionic and cationic membrane the discrimination and speciation of different forms of chromium is accomplished.

Continuously is presented the procedure followed for the chemical speciation of bromine between its two forms : bromine ions and bromates ones. Bromate ions are a byproduct of the ozonization of drinking water, which is being done in order to extinguish all the pathogenic microbes present in water. The presence of bromates though is dangerous because of its toxic effects. Bromine in adequate concentration in water is not dangerous at all.

The 7<sup>th</sup> section of the project presents the detection process of cation metallic ions (mostly heavy metals) that exist in high concentrations in drinking water (such as copper, zinc) by the use of anionic selective membranes. The above procedure is being succeeded by the addition in the examined metal solution of appropriate amount of anionic ligand that produces a complex compound with the metal of anionic charge and because of its presence the anionic compounds are bound on the membrane.

Also several chemical elements that are present in anionic forms in water solution and have increased environmental interest are being examined and attached on the selective membrane with the use of particulate ligands.

In each experimental section many parameters were examined such as, pH, proportions of membrane matrix components, size of the membrane, linearity experiments and minimization of the detection limits. All these parameters are referred analytically in each chapter that describes the experimental procedures followed.

The results of the present thesis can be used in the development of new experimental methods for the determination of chemical speciation and detection of other chemical elements with increased environmental and analytical interest as well as finding applications in the discrimination experiments of elements that are present in organometallic and inorganic forms. The superiority of this method towards all known used analytical

methods consists in easy use, direct analysis of samples, less expensive and environmentally friendly technology very important requirements in our days.

## 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### 1.1 Χημική Ειδοταυτοποίηση

Το 2000 σε ένα περιεκτικό τεύχος η IUPAC έδωσε οδηγίες σχετικά με τον ορισμό της χημικής ειδοταυτοποίησης και το διαχωρισμό των στοιχείων και όρισε την ειδοταυτοποίηση των στοιχείων ως την κατανομή τους μέσα σε ορισμένα χημικά είδη καθώς και τη χρήση των όρων χημικής ανάλυσης ειδοταυτοποίησης και διαχωρισμού στοιχείων σε διάφορες αναλυτικές δραστηριότητες[1].

Η ισχυρή εξάρτηση της τοξικότητας ενός στοιχείου σε σχέση με τη συγκεκριμένη χημική του μορφή οδήγησε σε αυξημένο ενδιαφέρον για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεκριμένων ειδών. Για αυτό τις τελευταίες δεκαετίες πολλές ερευνητικές ομάδες απασχολούνται με ανάλυση ιχνοστοιχείων όχι μόνο όσο αφορά μετρήσεις ολικής συγκέντρωσης στοιχείου αλλά συγκεκριμένων χημικών μορφών και κυρίως των πιο τοξικών και επιβλαβών για το περιβάλλον και τους οργανισμούς[2-6].

Όπως είναι γνωστό τα ιχνοστοιχεία παίζουν σημαντικό ρόλο στη λειτουργία της ζωής στον πλανήτη μας. Μερικά στοιχεία ωστόσο είναι πολύ τοξικά σε διάφορες μορφές ενώ άλλα θεωρούνται απαραίτητα αλλά μπορεί να γίνονται τοξικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Οι περισσότερες ωστόσο περιπτώσεις τοξικότητας ιχνοστοιχείων εξαρτώνται από τη συγκεκριμένη μορφή με την οποία υπάρχει ένα στοιχείο στο οικοσύστημα. Για παράδειγμα το  $\text{Cr}^{+6}$  είναι πολύ πιο τοξικό από το  $\text{Cr}^{+3}$ . Από την άλλη μεριά ενώ τόσο η οργανική μορφή του υδραργύρου (μέθυλο υδραργύρου) όσο και η ανόργανη είναι επικίνδυνες παρόλα αυτά εμφανίζουν διαφορετική τοξικότητα.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη του ενδιαφέροντος για τη μελέτη των ιδιοτήτων των συγκεκριμένων συμπλόκων ιχνοστοιχείων καθώς και την πρόκληση να αναπτυχθούν κατάλληλες αναλυτικές τεχνικές για την ταυτοποίηση τους. Για αυτό η ειδοταυτοποίηση γίνεται απαραίτητη για την

κατανόηση της τοξικότητας των στοιχείων και της βιολογικής τους ενεργότητας καθώς πολλά στοιχεία μπορεί να υπάρχουν σε διάφορες χημικές μορφές με ποικίλα αποτελέσματα. Οι μετρήσεις ειδοταυτοποίησης πραγματοποιούνται για πολλούς λόγους όπως, χαρακτηρισμός και εκτίμηση των συστημάτων περιβαλλοντικής έρευνας, ιατρική, σχεδιασμός βιολογικών διαδικασιών, ιατροδικαστικές έρευνες, διατροφή και βιομηχανία. Οι βιοχημικές και τοξικολογικές έρευνες έχουν δείξει ότι για τους ζωντανούς οργανισμούς η χημική μορφή ενός συγκεκριμένου στοιχείου ή η οξειδωτική του κατάσταση στην οποία βρίσκεται στο περιβάλλον είναι πολύ σημαντική καθώς καθορίζει την επίδραση τους στους οργανισμούς[7-9].

Με την εξέλιξη ωστόσο νέων τεχνολογιών αναλυτικής οργανολογίας και μεθοδολογίας επιτρέπεται πλέον στις μέρες μας ο προσδιορισμός, η ταυτοποίηση αλλά και μέτρηση των διαφόρων ειδών σε ένα συγκεκριμένο σύστημα με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

### **1.2 Κατηγορίες χημικής ειδοταυτοποίησης**

Ωστόσο η χρησιμοποίηση του συγκεκριμένου όρου επέφερε γενικότερα σύγχυση όσο αφορά την ακριβή ετοιμολογία ως έννοια. Σε μια εργασία τους το 1984 στο <The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes> οι Bernhard, Brinckman και Sadler επισήμαναν ότι ο όρος ειδοταυτοποίηση έχει χρησιμοποιηθεί με περίπου 4 διαφορετικές έννοιες και κατέληξαν στο ότι οι συγγραφείς θα πρέπει να αποφεύγουν τον όρο ή να τον ορίζουν σαφώς[7].

Πάντως η αναλυτική μεθοδολογία σε συνδυασμό με το θεωρητικό υπόβαθρο υπαγορεύουν ότι η ανάλυση ειδοταυτοποίησης χημικών στοιχείων παράγει μια ικανοποιητική εικόνα διαφοροποιήσιμων και μετρήσιμων ειδών σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο χημικής συμπεριφοράς. Πολλοί παράγοντες δομής συνεισφέρουν στην ταυτοποίηση ειδών ενός συγκεκριμένου στοιχείου όπως διαφορετικές διαμορφώσεις, βαθμοί οξειδωσης, μεταβατικές μορφές των στοιχείων, βαθμό συναρμογής ατόμων και μορίων που αποτελούν τμήμα τους τα οποία μπορεί να διαφέρουν σε σημαντικότητα εξαρτώμενη από τον λόγο για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η ανάλυση. Η διαφοροποίηση των ειδών αφορά :

- Ισοτοπικά συστήματα

- Ηλεκτρονικές ή οξειδωτικές καταστάσεις
- Ανόργανα σύμπλοκα
- Οργανομεταλλικά σύμπλοκα
- Οργανικά και μακρομοριακά σύμπλοκα[1].

### **1.3 Χημική ειδοταυτοποίηση χημικών στοιχείων βάση οξειδωτικής κατάστασης**

Από τις σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των ειδών είναι η ηλεκτρονική οξειδωτική τους βαθμίδα. Η οξειδωτική κατάσταση ενός στοιχείου επηρεάζει άμεσα την τοξικότητα του. Το τρισθενές χρώμιο(+3) μπορεί να είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για το φυσιολογικό μεταβολισμό της γλυκόζης, αλλά το εξασθενές χρώμιο (6) είναι τοξικό και καρκινογενές. Το χρώμιο (6) δεν προσδένεται μόνο του στο DNA αλλά ανάγεται σε χρώμιο(3) το οποίο έχει την ικανότητα πρόσδεσης. Η πρόσδεση του χρωμίου(3) προκαλεί ανεπαρκής βλάβη στο DNA εργαστηριακά αλλά θεωρείται ότι η βλάβη ξεκινάει από τις ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου. Η περίπτωση του χρωμίου επίσης δείχνει πως επηρεάζει η οξειδωτική κατάσταση τη βιοδιαθεσιμότητα. Το χρώμιο(6) λαμβάνεται από πολλά κύτταρα ως χρωμικά ιόντα χρησιμεύοντας ως ανιοντικοί μεταφορείς ενώ το χρώμιο (3) διαπερνά τη μεμβράνη λιπιδίων με δυσκολία [10-12]. Σε αντίθεση με το χρώμιο, τα περισσότερα αναγωγικά είδη του αρσενικού είναι περισσότερο τοξικά. Αρσίνη ( $\text{AsH}_3$ ), As (III), As(IV). Τα τρισθενή και πεντασθενή ανόργανα αρσενικά σύμπλοκα είναι παρόμοιας βιοδιαθεσιμότητας αλλά παρουσιάζουν διαφορετική βιοχημεία εξαιτίας της προτίμησης της τρισθενής μορφής για πρόσδεση σε θειόλες[13].

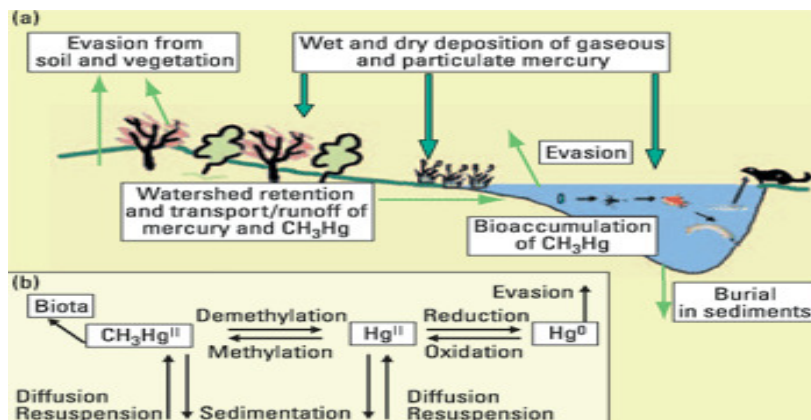
Η οξειδωτική κατάσταση επίσης μπορεί να επηρεάσει την απορρόφηση και εξουδετέρωση ενός στοιχείου. Τα ιόντα του Σιδήρου(II) είναι ευδιάλυτα κάτω από φυσιολογικές συνθήκες και διαχέονται εύκολα διαμέσου των μεμβρανών ενώ ο τρισθενές σίδηρος δεν εισέρχεται μέσα στα κύτταρα και έχει μεγαλύτερη προδιάθεση υδρόλυσης σε υδάτινα και βιολογικά συστήματα. Η λήψη οργανικών συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου από τα ευκαρυωτικά κύτταρα πιθανόν περιλαμβάνει διαχωρισμό του συμπλόκου ακολουθούμενο από αναγωγή και μεταφορά σε σίδηρο(II). Το ιόν του υδραργύρου(II)



παγιδεύεται σε κύτταρα αλλά μερικά βακτήρια έχουν ένα σύστημα αναγωγής υδραργύρου το οποίο ανάγει τον υδράργυρο σε πτητικό υδράργυρο το οποίο στη συνέχεια διαχέεται στο κύτταρο. Μια παρόμοια ενεργότητα είναι πιθανή στο ανθρώπινο συκώτι.

#### **1.4 Παράδειγμα Χημικής Ειδοταυτοποίησης**

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα χημικής ειδοταυτοποίησης παρατίθεται παρακάτω όπου εξετάζεται ο χημικός κύκλος ενός συγκεκριμένου χημικού στοιχείου, του υδραργύρου στο περιβάλλον. Μια περίληψη των διαφορετικών μορφών του υδραργύρου και των μετασχηματισμών του στη φύση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτό το στοιχείο υπάρχει σε ποικιλία οξειδωτικών καταστάσεων και μορφών. Επίσης τα οργανο- υδραργυρικά σύμπλοκα περιέχουν ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα- υδραργύρου και σε σχέση με πολλούς οργανικούς ρυπαντές είναι υδρόφοβοι. Από την άλλη μεριά σύμπλοκα του υδραργύρου +2, και +1 με χουμικά υλικά ως σύμπλοκα συναρμογής είναι διαλυτά στο νερό.



**Σχήμα 1.1** Απεικόνιση πορείας σύμπλοκων ενώσεων του Υδραργύρου στο οικοσύστημα

Η συμπεριφορά των οργανό-υδραργυρικών ειδών ελέγχεται από υδρόφοβες ιδιότητες. Για παράδειγμα αν και υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε φυσικά υδατικά διαλύματα συγκεντρώνονται ευκολότερα σε ιζήματα και βιομεγενθύνονται κατά μήκος των τροφικών επιπέδων της χλωρίδας και της πανίδας. Τα άλκυλιωμένα υδραργυρικά σύμπλοκα έχουν

μικρό ποσοστό 0.1 % του συνολικού μετάλλου μέσα σε υδατικό διάλυμα (Topping κ Darious 1981) και η παρουσία τους εξαρτάται από την ποικιλία παραγόντων όπως μικροβιακή ενεργότητα, συνθήκες οξειδοαναγωγής και συγκέντρωση οργανικής ύλης.

Αντιστρόφως οι οργανικοί χηλικοί υποκαταστάτες καθώς και τα ανόργανα σύμπλοκα του υδραργύρου ακολουθούν την αρχή της χημείας συναρμογής και της ισορροπίας στο διάλυμα. Το συναρμοζόμενο είδος ενός μετάλλου εξαρτάται πάντα από τη σύνθεση ή τη μήτρα του διαλύματος. Για παράδειγμα το θαλασσινό νερό τα πιο σημαντικά σύμπλοκα που είναι παρόντα είναι τα ακόλουθα : Χλωριούχα  $\text{Cl}^-$ , υδροξύλια  $\text{OH}^-$ , ανθρακικά  $\text{CO}_3^{2-}$  και χουμικές ουσίες.

Όλα αυτά τα αντιδραστήρια συναγωνίζονται με το ιόν του βαρέος μετάλλου για να σχηματίσουν σύμπλοκα είδη



όπου  $x$  είναι ο αριθμός συναρμογής του αντιδραστηρίου στο μέταλλο. Κάθε μια από αυτές τις αντιδράσεις χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας

$$K_{\text{ML}_x} = C_{\text{ML}_x} / C_{\text{M}} * C_{\text{L}}^x$$

Όπου  $C$  είναι η συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου είδους. Μπορεί να επιτευχθεί μια θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας αν οι συγκεντρώσεις μετατραπούν σε ισοδύναμες ενεργότητες χρησιμοποιώντας σταθερές ενεργότητας οι οποίες εξαρτώνται από την ιονική ισχύ τους [14].

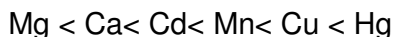
### **1.5 Συναρμογή βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα**

Η κατανομή του μετάλλου ανάμεσα στα διάφορα σύμπλοκα είδη μπορεί να προβλεφθεί αν είναι γνωστές οι ακόλουθες παράμετροι : (α) σταθερά ισορροπίας , (β) συγκεντρώσεις ligands, (γ) ιονική ισχύς. Πολυάριθμα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να πραγματοποιήσουν τις απαραίτητες μετρήσεις και έχει προσδιοριστεί η ανόργανη ειδοαυτοποίηση για πολλά βαρέα μέταλλα ελεύθερα από οργανικές ουσίες σε θαλασσινά νερά. Γενικά έχει βρεθεί ότι μια συγκεκριμένη μορφή μετάλλου υπάρχει για κάθε μέταλλο: για παράδειγμα για τον υδράργυρο είναι το  $\text{HgCl}_4^{2-}$  ενώ σε αντίθεση το Cd υπάρχει ως  $\text{CdCl}_2$  και το Cu ως  $\text{CuCO}_3$ . Σε όλες τις περιπτώσεις για τα βαρέα μέταλλα οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων μετάλλων ιόντων είναι χαμηλές και δίνεται από την αλλαγή της παραπάνω σχέσης

$$C_M = C_{MLx} / K_{MLx} * C_L^x$$

Πρέπει να τονιστεί ότι αυτά τα μοντέλα ειδοταυτοποίησης υποθέτουν έντονη κινητικότητα ανάμεσα στα διάφορα είδη του μετάλλου το οποίο αληθεύει για τα περισσότερα ανόργανα είδη.

Υπάρχει αρκετά μεγάλη αβεβαιότητα όσο αφορά τη φύση των οργανικών ειδών συναρμογής των βαρέων μετάλλων στα φυσικά νερά. Τα πιο συχνά απλά οργανικά σύμπλοκα βαρέων μετάλλων είναι με το ΝΤΑ, το EDTA και αμινοξέα αλλά στα θαλασσινά νερά βρίσκονται σε  $10^{-6}$  M συγκεντρώσεις αρκετών δισθενών μετάλλων τα οποία εμφανίζουν παρόμοια τάση για δέσμευση με τους οργανικούς υποκαταστάτες. Αυτά κατηγοριοποιούνται κάτω από τα χουμικά και φουλβικά υλικά και έχουν υψηλή συγγένεια για τα δισθενή μεταλλικά ιόντα. Η ισχύς πρόσδεσης γενικά αυξάνει σύμφωνα με τη σειρά των Irving – Williams



Πρέπει να επισημανθεί ότι η φυσική πρόσδεση σε αυτά τα σύμπλοκα διαφέρει από την πρόσδεση των απλών ligands. Αυτό οφείλεται στη μακρομοριακή και πολυηλεκτρολυτική φύση του ligand όπου τα φαινόμενα διαμόρφωσης και ηλεκτροστατικής φύσης συνεισφέρουν ισχυρά στη σταθερότητα και μεταβλητότητα του συμπλόκου. Επίσης αυτά τα αντιδραστήρια έχουν ένα μεγάλο αριθμό από μέρη πρόσδεσης. Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε χουμικά μόρια και τα μεταλλικά ιόντα είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί. Μόνο μικρές ποσοτικές εκτιμήσεις πάνω στη συναρμογή των μεταλλικών ιόντων μπορεί να γίνει. Ως αποτέλεσμα έχει γίνει γενικά αποδεκτό ότι από όλα τα ιχνοστοιχεία μετάλλων μόνο ο χαλκός και ο υδράργυρος έχουν υψηλή συγγένεια για οργανική ύλη και ο χαλκός ειδοταυτοποιείται στο θαλασσινό νερό ολοκληρωτικά σε οργανική μορφή. Αντίστροφα για Κάδμιο και Ψευδάργυρο οι οργανικές μορφές δεν είναι τόσο σημαντικές και αυτά τα μέταλλα βρίσκονται στο θαλασσινό νερό πρωταρχικά ως ανόργανα μόρια.

Η ειδοταυτοποίηση οργανικών συμπλόκων είναι πολύ πιο αβέβαιη από αυτή των ανόργανων μορφών των βαρέων μετάλλων. Αυτό γίνεται γιατί ο αριθμός των οργανικών ρυπαντών που εισέρχονται στα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι πολύ μεγάλος και περικλείει μεγάλο εύρος από φυσικές

και χημικές ιδιότητες. Το εύρος αυτό περιλαμβάνει από πτητικά, υδατοδιαλυτά υλικά όπως λιπαρά οξέα, αλκοόλες και διαλυτές κετόνες προερχόμενα από τη βιομηχανία μέχρι υψηλής συναρμογής μη πτητικούς υποκαταστάτες της βαριάς βιομηχανίας του πετρελαίου. Σε αντίθεση με την ποικιλία ταξινομώντας τα σύμπλοκα βάση φυσικοχημικών ιδιοτήτων μπορούν οι υποθέσεις να απλουστευθούν. Ως παράδειγμα μπορούμε να πούμε τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον έχει ερευνηθεί αρκετά και περικλείουν μεγάλο εύρος φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Οι υδρογονάνθρακες υπάρχουν στα θαλάσσια οικοσυστήματα ως μικίλια που απορροφούνται στην επιφάνεια των στοιχείων και κλείνονται στα σωματίδια συναρμοσμένα σε λιπαρά και ορυκτά πετρελαίου σταγόνες και ενσωματώνονται στη χλωρίδα και στην πανίδα[15].

### **1. 6 Μετρήσεις Χημικής Ειδοταυτοποίησης**

Έχει γίνει πολύ μεγάλη προσπάθεια πρόσφατα για να προσδιοριστεί η διαφορετική σχέση οργανικής ύλης και βαρέως μετάλλου στη θάλασσα και στο νερό των ποταμών. Στην 1<sup>η</sup> περίπτωση αυτό έχει πραγματοποιηθεί από μια πολύ απλή αναλυτική μεριά για να ποιοτικοποιηθούν οι διάφορες μορφές. Πάντως ο τυπικός σκοπός ήταν πάντα να αποτιμηθεί ο βαθμός της αλληλεπίδρασης των βαρέων μετάλλων με τα φυσικά οργανικά σύμπλοκα. Τέτοιου είδους μελέτες ειδοταυτοποίησης μετάλλων είναι γεμάτη με δυσκολίες εξαιτίας της πολυπλοκότητας των ειδών που ερευνώνται και της φύσης της αλληλεπίδρασης της οργανικής ύλης. Πάντως δεν πρέπει να ξεχαστεί ότι ένας από τους σκοπούς οποιαδήποτε ειδοταυτοποίησης είναι η συσχέτιση των χημικών μετρήσεων με τη βιοδιαθεσιμότητα.

### **1.7 Η βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα του μετάλλου σε έδαφος**

Ο προσδιορισμός της βιολογικής σημασίας των βαρέων μετάλλων σε έδαφος σε υδάτινα οικοσυστήματα είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Πολλοί υδάτινοι οργανισμοί έρχονται σε επαφή με συγκεκριμένα διαλυμένα βαρέα μέταλλα και μπορούν να αφομοιώσουν τα βαρέα μέταλλα είτε άμεσα από το νερό είτε από τη στερεή φάση μέσω της τροφής. Η λήψη από κάθε πηγή επηρεάζεται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες. Η βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό είναι ανεξάρτητη της

ολικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο υπέδαφος ενώ σχετίζεται στενά με τη συναρμογή των ειδών. Η ισχύς του μεταλλικού δεσμού στο συγκεκριμένο είδος εξαρτάται ισχυρά από τη βιοδιαθεσιμότητα του μετάλλου. Τα πιο ασθενή προσδεδεμένα μέταλλα είναι το πιο διαθέσιμα. Όταν σχηματίζουν σύμπλοκα συναρμογής η βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα των περισσοτέρων μετάλλων μειώνεται αλλά υπάρχουν και μερικά στοιχεία στα οποία αυξάνονται. Μερικοί συγγραφείς χρησιμοποιούν μόνο ένα εξαγωγέα για να τονίσουν τη σχέση ανάμεσα στη βιοδιαθεσιμότητα και την εξαγωγή μετάλλου από το έδαφος. Σε αυτές τις έρευνες φαίνεται ότι η βιοσυσσώρευση εξαρτάται από φυσικοχημικούς παράγοντες του υπεδάφους όπως τα οξείδια του σιδήρου και του μαγνησίου ή την οργανική φάση που βρίσκεται το μέταλλο[16].

### **1.8 Βαρέα Μέταλλα**

Σε αυτήν την κατηγορία αναφέρονται όλα τα στοιχεία της Β ομάδας ή μαλακά οξέα μεταλλικών ιόντων (Zn, Cu, Ni) όπως ταξινομούνται κατά τον Arhland. Αυτά τα στοιχεία περιλαμβάνουν τόσο χρήσιμα στοιχεία ενζυμικής ενεργότητας όσο και τα πιο τοξικά μεταλλικά ιόντα όπως Hg, Pb.

Από τα πιο μελετημένα στοιχεία είναι ο χαλκός γιατί (1) έχει ερευνηθεί καλά η τοξικότητα του σε συγκεκριμένους οργανισμούς, (2) επιτυγχάνεται πολύ καλή ειδοταυτοποίηση σε όλα τα συστήματα.

Έχει δειχτεί ότι η τοξικότητα του χαλκού στο φυτοπλαγκτόν και τα βακτήρια συνδέεται με τη συγκέντρωση του ελεύθερου ιόντος Cu. Αυτό με τη σειρά του θα είναι αντιστρόφως ανάλογο με το δυναμικό συναρμογής του αντιδραστηρίου στο διάλυμα. Πράγματι έχει χρησιμοποιηθεί για να αναλυθεί η συγκέντρωση φυσικών αντιδραστηρίων στο νερό. Σε αυτήν την περίπτωση η διαδικασία πιθανόν να οφείλεται σε συναγωνιστική πρόσδεση ανάμεσα στους υποδοχείς της μεμβράνης και τα αντιδραστήρια του διαλύματος. Έχουν πραγματοποιηθεί άπειρες μελέτες μεμβρανικής μεταφοράς. Έχει αποδειχθεί ότι τα ουδέτερα  $CdCl_2$  και  $HgCl_2$  διαχέονται μέσα στη μεμβρανική διπλοστοιβάδα λιπιδίων  $10^3$  κ  $10^7$  φορές γρηγορότερα από ότι το ελεύθερο ιόν. Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη εξαιτίας (1) της λιποδιαλυτότητας και (2) το σχηματισμό φωσφολιπιδίων μεταφορέων τα οποία μπορούν να μεταφέρουν αυτά τα είδη μέσω της μεμβράνης.

Οι Hg, Sn και Pb μπορούν να υπάρξουν ως πολύ τοξικά αλκυλιωμένα και αρυλιωμένα παράγωγα. Τα σύμπλοκα οργανό- κασσιτέρου και οργανό- μολύβδου συμπεριφέρονται παρόμοια με τα αλκυλο – υδραργυρικά σύμπλοκα καθώς η περιβαλλοντική κατανομή επηρεάζεται αρκετά από την υδρόφοβη φύση τους.

Η ανάπτυξη και επικύρωση των κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό της ειδοταυτοποίησης των χημικών στοιχείων είναι σε διαρκή πρόοδο. Σε αυτές τις μεθόδους, η χημική ειδοταυτοποίηση μπορεί να οριστεί ως τη διαδικασία ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των διαφορετικών ειδών, μορφών ή φάσεων που βρίσκεται ένα υλικό ή την περιγραφή αυτών των διεργασιών[1].

### **1.9 Τεχνικές ανάλυσης Ειδοταυτοποίησης σε Διαλυμένα Είδη**

Έχουν προταθεί διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές ανάλυσης για την χημική ειδοταυτοποίηση διαλυμένων ειδών όπως απορρόφηση σε κατιον– ανταλλακτικές ρητίνες με ή χωρίς ανταγωνισμό αντιδραστηρίων (ligands), απορρόφηση σε θήκες C<sub>18</sub>(cartridge),ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία( anodic stripping voltametry-ASV),καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (cathodic stripping voltametry–CSV), χημειοφωτοβολία (chemiluminescence). Οι βολταμετρικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρέως για τις διαφοροποιήσεις των στοιχείων των μετάλλων χωρίς διαδικασίες προ- διαχωρισμού. Πάντως η εφαρμογή άμεσης βολταμετρικής μεθόδου επιτρέπει μόνο τη διαφοροποίηση ανάμεσα σε ηλεκτροχημικά ασταθή και σταθερά είδη: η παρουσία των αντιδραστηρίων από ασταθή σύμπλοκα μπορεί να παραμείνει μη ανιχνεύσιμη. Τα ασταθή είδη μπορεί να μην προσδιοριστούν με βιοδιαθέσιμα είδη.

Κατά τη χρήση των τεχνικών ανταλλαγής ligands τα μεταλλικά ιόντα που μπορεί να είναι είτε ελεύθερα είτε προσδεδεμένα με άλλα αντιδραστήρια προσδένονται με τα ανταλλάξιμα ligands και μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωσή τους ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα μεταλλικών ιόντων σε φυσικά νερά. Αυτές οι τεχνικές βασίζονται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στα ligands που υπάρχουν στο φυσικό νερό και σε γνωστά ligands που προστίθενται και στην ειδική σύνδεση που πραγματοποιείται ανάμεσα τους.

Από τις μεθόδους που αναφέρονται παραπάνω η απορρόφηση ρητίνης με ανταγωνισμό αντιδραστηρίων, η χημειοφωτοβολία με ανταγωνισμό

αντιδραστηρίων και αυτές που κάνουν χρήση της CSV με ανταγωνιστικά ligands, περιλαμβάνουν μετρήσεις αφού έχει επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στο προστιθέμενο ligand ή την περιοχή απορρόφησης, και το φυσικά συναρμοζόμενο ligand και τα μεταλλικά ιόντα του δείγματος. Οι τεχνικές απορρόφησης ρητίνης, ASV και χημειοφωτοβολίας προσδιορίζουν τα αντίστοιχα ασταθή μεταλλικά κλάσματα βασισμένα σε κινητικά δεδομένα των σταθερών κλασμάτων, ενώ οι CSV μέθοδοι προσδιορίζουν τα ασταθή κλάσματα χωρίς να διαταράσσουν την ισορροπία. Το σταθερό κλάσμα μετάλλου της φωτοβολίας είναι αυτό που προσδένεται από το προστιθέμενο ανταγωνιστικό αντιδραστήριο EDTA, έτσι ώστε το ποσοστό όπου τα άλλα αντιδραστήρια είναι ανιχνεύσιμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση του προστιθέμενου EDTA όπου ligands παρόμοια με το EDTA δεν είναι καθόλου ανιχνεύσιμα[17].

#### **1.10 Τεχνικές Ανάλυσης Ειδοταυτοποίησης σε Ιζήματα**

Ο ρόλος του υδάτινου ιζήματος ως μια δεξαμενή για ρυπαντές ή ως πηγή ρύπανσης δεν μπορεί να αποδοθεί με μετρήσεις προσδιορισμού ολικής συγκέντρωσης μετάλλου. Η επακόλουθη μέθοδος εξαγωγής παρέχει την πιθανότητα κατανόησης διαφορετικών γεωχημικών φάσεων συναρμογής για τα μέταλλα στο νερό και στο ίζημα. Μια σειρά από απλά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται για να εξαχθούν λειτουργικά ορισμένες φάσεις από το ίζημα με μια συγκεκριμένη ακολουθία. Σκοπός είναι να μεταφερθούν τα μέταλλα από ειδικές στερεές φάσεις στο ίζημα. Η διαδικασία 5 βημάτων του Tessier (1979) χρησιμοποιείται ευρέως. Σύμφωνα με αυτήν τη διαδικασία τα βαρέα μέταλλα σε ξεχωριστά σωματίδια χωρίζονται σε πέντε κλάσματα βάση συγκεκριμένων αντιδραστηρίων : α. ανταλλάξιμα αντιδραστήρια, β. πρόσδεση σε ανθρακικά γ. πρόσδεση σε οξείδια του μαγνησίου του σιδήρου, δ. πρόσδεση σε οργανική ύλη, ε. υπόλλειμα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής : α. χλωρίδιο του μαγνησίου ή οξικό νάτριο β. υδροξείδιο του νατρίου με οξικό οξύ, γ. κιτρικό νάτριο, κιτρικό οξύ και υδροξυλαμίνη σε υδροχλώριο, δ. νιτρικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου μετά οξικό αμμώνιο σε νιτρικό οξύ και ε. υδροφθόριο και υπερχλωρικό οξύ. Η συγκεκριμένη διαδικασία προβάλλει χρήσιμες πληροφορίες στον τομέα της μηχανικής και των γεωεπιστημών δείχνοντας ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε φυσικοχημικούς παράγοντες που

επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα συγκεκριμένων μεταλλικών ιχνοστοιχείων. Πάντως έχουν πραγματοποιηθεί αρκετά επικριτικά σχόλια σχετικά με τη εγκυρότητα και τη χρησιμότητα της συγκεκριμένης μεθόδου συμπεριλαμβανομένου και του σφάλματος στην απελευθέρωση του μετάλλου από συγκεκριμένη γεωχημική φάση. Η βελτιστοποίηση της μεθόδου προτάθηκε από τον Rauret (1989) όπου προτάθηκε από την Commission of the European Community Bureau of Reference (BCR) μια διαδικασία ακολουθίας εξαγωγής τριών βημάτων. Τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα είναι τα εξής : α. οξικό οξύ, β. χλωριούχο υδροξυαλουμίνιο και γ. υπεροξειδίο του υδρογόνου όπου γίνεται εξαγωγή με οξικό αλουμίνιο. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν διάλυμα οξέος, αναγωγικές και οξειδωτικές ουσίες. Αυτή η μέθοδος ήταν και επαναλήψιμη και αναπαραγωγίσιμη[18].

### **1.11 DGT Τεχνικές**

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί μια τεχνική μέτρησης των ασταθών μεταλλικών ειδών σε διάλυμα καθώς και της ροής τους από το ίζημα στο νερό. Γνωστή ως DGT(diffusivgradients in thin films–Davison and Zhang) μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για μετρήσεις ειδοταυτοποίησης στοιχειακών μετάλλων σε φυσικά νερά καθώς και τη ροή από στερεό στο νερό μέσα από ίζημα. Αυτή η τεχνική βασίζεται στον 1<sup>ο</sup> νόμο διάχυσης του Fick. Ένα στρώμα ιονανταλλάκτικής ρητίνης διαχωρίζεται από το εσωτερικό διάλυμα με μια παχιά ημιδιαπερατή μεμβράνη ιόντων. Τα απλά μεταλλικά ιόντα διαχέονται μέσω της μεμβράνης και προσδέδονται στη ρητίνη. Εφόσον δεν υπερβαίνεται η χωρητικότητα της μεμβράνης δημιουργείται μια βαθμίδωση συγκέντρωσης στο gel στρώμα. Όταν αυτή η βαθμίδωση συγκέντρωσης παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια του χρόνου ανάπτυξης μπορεί να υπολογιστεί τόσο η ροή των ιόντων μέσω του gel στρώματος όσο και η συγκέντρωση του ιόντος στο εσωτερικό διάλυμα. Το στρώμα διάχυσης είναι μια ανοικτή δομή η οποία επιτρέπει την ελεύθερη διάχυση των ανόργανων ασταθών ειδών και μερικών μεταλλικών συμπλόκων. Ο διαχωρισμός των μετρούμενων ειδών μέσω του DGT βασίζεται σε κινητικά αποτελέσματα παρόμοια με αυτά της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας. Όταν χρησιμοποιείται σε διαλύματα μετράει εκείνα τα χημικά είδη τα οποία μπορούν να αποσυντεθούν μέσω του χρόνου



που χρειάζονται τα ιόντα για να μεταφερθούν μέσω του στρώματος διάχυσης. Όταν εφαρμοστεί σε ίζημα, επίσης μετρώντας τα ασταθή είδη.

Η DGT είναι μια αποτελεσματική και απλή πειραματική συσκευή η οποία ξεκινά μια ελεγχόμενη διατάραξη εργαστηριακά και αυτομάτως οπτικοποιεί τα αποτελέσματα. Η βαθμονόμηση δεν είναι απαραίτητη λόγω της καλά ορισμένης γεωμετρίας και του πάχους του στρώματος διάχυσης. Πάντως λεπτομερής ερμηνείες σε όρους ροής και συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν ευκολότερα χρησιμοποιώντας διαφορετικά πάχη στρωμάτων διάχυσης[18].

Η πλειοψηφία των μεθόδων χημικών αναλύσεων ειδοταυτοποίησης περιλαμβάνουν ένα βήμα διαχωρισμού πριν την ανίχνευση των διαφορετικών ειδών. Μια πρόσφατη βιβλιογραφική έρευνα αποκάλυψε ότι η κυρίαρχη τεχνική διαχωρισμού είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) ακολουθούμενη από την ιονική χρωματογραφία (IC)[19].

Στην παρούσα εργασία η χρήση της Τεχνικής της TXRF είναι ιδιαίτερα πρωτοποριακή εξαιτίας του γεγονότος ότι η TXRF είναι μια στοιχειακή ανάλυση οπότε μετρήσεις ειδοταυτοποίησης των στοιχείων αποτελεί από μόνο της μια πρόκληση.

### **1. 12 Βιβλιογραφία**

- [1] D.M Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G. Danielsson, H. Muntaut, H.P. Van Leeuwen, R. Lobinski, Pure App Chem 72 (2000) 1453
- [2] R. Lobinski, Appl. Spect. 51 (1997) 260 A
- [3] R.Cornelis, C.Camora, L.Ebdon, L. Pitts, B. Welz, R. Morabito, Fresenius J. Anal Chem 363 (1999) 2135
- [4] L. Ebdon, in : Proceeding of the IMA 99 Conference on the Importance of Speciation Analysis for the New Millenium, 1(1999) 69
- [5] D. M. Templeton, Fresenius, J. Anal. Chem. 363 (1999) 505
- [6] B. Michalke, Fresenius, J. Anal. Chem 363 (1999) 439
- [7] M. Bernhard, F.E. Brinckman, P.J. Sadler (Eds) Importance of chemical speciation in environmental processes, Springer 1986
- [8] J.A.C. Broekaert, S. Gucer, F. Adams (Eds) Metal speciation in the Environment, Springer, Berlin, 1990
- [9] D.M. Templeton in : R.A Goyer, M.E. Cherian(Eds) Toxicology of Metals-Biochemical Aspects, Springer, Berlin 115 (1995) 303-331
- [10] K. E. Wetterhahn and J.W. Hamilton, Sci. Total Envir. 86 (1989) 113
- [11] M. Standeren and K.E. Watterhahn, Pharmacol. Toxicol. 69 (1991) 469
- [12] J. Aigar, J. Berkovits, R.A Floyd, K.E. Watterhahn, Environ. Health Persp 92 (1991) 53
- [13] J.T. Hindmash and R.F. McCurdy, Crit. Rev. Clin. Lab. Sci. 23 (1986) 315
- [14] A.Nelson and P. Donkin : Processes of Bioaccumulation : The importance of Chemical speciation, Mar. Pol.Bul. 16 (1985) 164-169
- [15] D.M.Dicks and Allen, H.E, Bull Envir. Contam. Toxicol. 30 (1983) 37-43
- [16] M.L.Campos and C.M.G. Vander Berg, 284 (1994) 481-496
- [17] G.Rauret, R. Rubio and Lopez Sachenz Int. J. Environ. Anal. Chem. 36 (1989) 69-83
- [18] W.Darinso and H. Zhang Nature 367 (1994) 545-548
- [19] J.F.van Stader, R.I. Stefan, Talanta, 64 (2004) 109-113.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

#### ΠΗΓΕΣ- ΧΡΗΣΗ- ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

#### **A Μέρος : Χημική Ειδοταυτοποίηση Χρωμίου**

##### **2.1 Χρώμιο**

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο το οποίο βρίσκεται σε πολλά ορυκτά τα οποία είναι κατανεμημένα στο φλοιό της Γης. Θεωρείται ότι είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για ένα μέρος των ζωντανών οργανισμών(π.χ.το βιολογικά ενεργό χρώμιο, για το μεταβολισμό της γλυκόζης).

Το χρώμιο βρίσκεται φυσικά σε πετρώματα, έδαφος, φυτά και ζώα όπως και στους ανθρώπους. Υπάρχει σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία όπως άλατα χρωμίου, μερικά από τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Η καθαρή μεταλλική μορφή του που είναι σπάνια υπάρχει ελεύθερη στη φύση. Το χρώμιο δεν εξατμίζεται αλλά είναι παρόν στον αέρα ως σωματίδια.

Το χρώμιο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί το ατσάλι και άλλα μέταλλα, για επιμετάλλωση χρωμίου και ως πρόσθετο για να περιορίσει την διάβρωση. Γνωστό λόγω των χρωματιστών συμπλόκων, το χρώμιο επίσης χρησιμοποιείται για να φτιαχθούν βαφικές ύλες και για την παραγωγή τούβλων για φούρνους, δερμάτινα και για τη διατήρηση του ξύλου[1-3].

##### **2.2 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες**

Το χρώμιο με ατομικό αριθμό 24 έχει ατομική μάζα 52 και υπάρχει σε όλες τις οξειδωτικές μορφές από -2 σε +6, αλλά μόνο τα τρισθενή και εξασθενή σύμπλοκα μαζί με το μεταλλικό χρώμιο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το φυσικά υπάρχον ισοτοπικό μίγμα αποτελείται κυρίως από  $^{52}\text{Cr}$  ( 83,76 % ), μαζί με τρία άλλα ισότοπα. Το  $^{51}\text{Cr}$  έχει χρόνο ημιζωής 27,8 ημέρες και είναι το πιο σταθερό ανάμεσα στα ραδιοενεργά ισότοπα.

Το χρώμιο είναι ένα ασημένιο, λαμπερό, ελατό μέταλλο με πυκνότητα  $7,2\text{g/cm}^3$ , έχει σημείο τήξης τους  $1860^\circ\text{C}$  και σημείο βρασμού τους  $2670^\circ\text{C}$ . Η

επιφάνεια του καθαρού χρωμίου και των κραμάτων του μπορεί να μαλακώσει με ένα ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο όπως το νιτρικό οξύ το οποίο το κάνει πιο ανθεκτικό στη διάβρωση.

**Πίνακας 2.1** Φυσικές Ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Χρωμίου

Σύμβολο Cr	
Ατομικός Αριθμός	24
Ατομικό Βάρος	51.996
Πυκνότητα ( 293 K)	7.19 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	7.23cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης
Ανακαλύφθηκε	1798

### **2.3 Προσδιορισμός Χρωμίου Με Χημικές Μεθόδους**

Ο προσδιορισμός του χρωμίου σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις δεν είναι δύσκολος.Υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες μέθοδοι όπως :

- ιωδομετρική ογκομέτρηση,
- πολαρογραφία,
- φωτομετρία με μπλε μεθυλενίου,
- φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή γραφίτη,
- φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος
- υγρής χρωματογραφίας
- φασματοφωτομετρικές τεχνικές βασισμένες σε αντίδραση του Cr<sup>+6</sup> με το 1,5- diphenyl carbazide.
- ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων
- αέρια χρωματογραφία πτητικών συμπλόκων

Η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου είναι πολύ σημαντική όσο αφορά την ανάλυση του.Τα τρισθενή και εξασθενή σύμπλοκα μπορούν να διαχωριστούν με μεθόδους που χρησιμοποιούν οξείδωση στην εξασθενή μορφή του.Προσδιορισμός χωρίς το στάδιο της οξείδωσης λαμβάνει υπόψη μόνο το χρώμιο το οποίο βρίσκεται ήδη σε εξασθενή μορφή (ιωδομετρία,

φωτομετρία, πολαρογραφία). Το ποσό του τρισθενούς χρωμίου βρίσκεται από τη διαφορά ανάμεσα στις τιμές που βρέθηκαν σε προσδιορισμό με ή χωρίς οξειδωση. Στη μικροανάλυση π.χ. αίμα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτές οι μέθοδοι εφόσον με τις σχετικά ευαίσθητες αναλυτικές μέθοδοι δεν υπάρχει διαφοροποίηση ανάμεσα στις οξειδωτικές καταστάσεις. Πάντως κατά τη διάρκεια της χώνευσης που είναι απαραίτητη για τη προκατεργασία του δείγματος, η οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου προφανώς αλλάζει. Οι πολαρογραφικές μέθοδοι είναι πολύ χρήσιμες όπως για παράδειγμα στον έλεγχο νερού αποβλήτων επειδή οι μετρήσεις δεν μεταβάλλονται με αλλαγές του pH. Κατά τη διάρκεια της χώνευσης του δείγματος εξαιτίας της ανάλυσης πτητικά σύμπλοκα του χρωμίου μπορεί να χαθούν [4-9].

#### **2.4 Οξειδωτικές Καταστάσεις**

##### **Τρισθενές Χρώμιο $Cr^{3+}$**

Το τρισθενές χρώμιο είναι η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση. Είναι η πιο διαδεδομένη μορφή στο νερό σε τιμές του pH πάνω από το 7 όπου το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πάντως, υψηλές τιμές του pH σε συνδυασμό με κορεσμό οξυγόνου δεν συμβαίνει συχνά, με την εξαίρεση του νερού της θάλασσας και όντως έχει βρεθεί ότι το χρώμιο που υπάρχει στη θάλασσα είναι με τη μορφή των χρωμικών. Τα περισσότερα τρισθενή σύμπλοκα του χρωμίου είναι διαλυτά στο νερό μόνο σε χαμηλές τιμές pH. Σε τιμές του pH 5 με 6 κατακρημνίζεται υδροξείδιο του χρωμίου(III). Πάντως μπορούν να δημιουργηθούν σταθερά σύμπλοκα τρισθενούς χρωμίου, για παράδειγμα με θειικά ιόντα, τα οποία δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα σε pH 9 και πάνω, παρέχοντας μια μεγάλη περίσσεια θειικών παρόντων στο διάλυμα. Εφόσον τα εξασθενή σύμπλοκα με αμμωνία  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$  είναι επίσης σχετικά σταθερά είναι πιθανόν να διαλύσουν πρόσφατα παρασκευασμένο υδροξείδιο του χρωμίου σε διάλυμα αμμωνίας. Για αυτό το λόγο τα τρισθενή σύμπλοκα του χρωμίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή δερμάτων.

##### **Εξασθενές Χρώμιο $Cr^{+6}$**

Το εξασθενές χρώμιο το οποίο είναι παρόν με τη μορφή του  $CrO_4^{-2}$  και  $Cr_2O_7^{-2}$  είναι ιδιαίτερα τοξικό σε αυτήν την οξειδωτική κατάσταση.

Το  $\text{Cr}^{+6}$  είναι 100 φορές πιο τοξικό από όλα τα άλλα είδη. Αυτή η μορφή του είναι ιδιαίτερα καρκινογενής και γενικά συνδέεται με διάφορες διαταραχές υγείας όπως καταστροφή οργάνων, δερματίτιδα κ.α. Στο περιβάλλον το  $\text{Cr}^{+6}$  και τα άλατά του δεν κατακρημνίζονται ή προσδένονται σε συστατικά του εδάφους. Είναι διαλυτά στο νερό και σχηματίζουν δισθενή οξι-ανιόντα χρωμικά και διχρωμικά. Το  $\text{Cr}^{+6}$  είναι ιδιαίτερα ευκίνητο στη φύση και απορροφάται ασθενώς σε ανόργανες επιφάνειες.

## **2.5 Πηγές**

Το χρώμιο είναι ένα σχετικά κοινό στοιχείο με μέση συγκέντρωση του 100mg/ Kg(ppm). Είναι στην 21<sup>η</sup> θέση του πίνακα των στοιχείων που συναντώνται πιο συχνά στο φλοιό της Γης, και είναι πιο άφθονο από το χαλκό ή τον ψευδάργυρο. Πάντως επειδή υπάρχουν συγκεκριμένοι μηχανισμοί εμπλουτισμού, υπάρχει περιορισμένος αριθμός ορυκτών αποθεμάτων. Από την άλλη, πολλά πετρώματα και ιζήματα περιέχουν 70-90 mg/Kg του χρωμίου (5-1500mg/ Kg). Τα περισσότερα φυσικά ορυκτά είναι κυρίως ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) και λιγότερο συχνά το ( $\text{PbCrO}_4$ ). Για την παραγωγή του Cr χρησιμοποιείται αποκλειστικά  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Η ετήσια παραγωγή του ορυκτού χρωμίου είναι περίπου 9 εκατομμύρια τόνους, κυρίως ορυκτά στη Ρωσία, Νότιος Αφρική και Αλβανία.

Πάνω από 62 % του ορυκτού μετατρέπεται σε ferrochrome. Το ορυκτό χρώμιο είτε ανάγεται απευθείας σε ferrochrome με κάρβουνο σε ηλεκτρικό φούρνο ή οξειδώνεται σε χρωμικά με το οξυγόνο του αέρα. Το Ferrochrome είναι ένα μέταλλο σιδήρου-χρωμίου περιέχοντας 60 % χρωμίου [10].

## **2.6 Χρήση**

Η βιομηχανία μετάλλων χρησιμοποιεί περισσότερο από το χρώμιο που παράγεται (κυρίως στη μορφή του μεταλλικού κράματος) για το ατσάλι. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής τέτοιων μετάλλων, μικρά σωματίδια του χρωμίου μπορεί να ξεφύγουν στην ατμόσφαιρα ως σκόνη.

Στη βιομηχανία γαλβανισμού άλλα μέταλλα επιμεταλλώνονται με ένα στρώμα χρωμίου σε μια ηλεκτρολυτική διαδικασία κατά την οποία το χρώμιο έναποτίθενται από ένα διάλυμα θειικού οξέος-χρωμικών. Το μέταλλο μαλακώνει με κατεργασία με νιτρικό ή χρωμικό οξύ. Κατά τη διάρκεια αυτής

της διαδικασίας μεγάλοι όγκοι του χρωμίου που περιέχουν απόβλητα παράγονται τα οποία μετά πρέπει να κατεργαστούν π.χ. με ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων υγρών ή απομακρύνοντας το χρώμιο από τα απόβλητα νερού με μεθόδους ιονανταλλαγής.

Εξασθενή σύμπλοκα μπορούν να αναχθούν σε τρισθενή σύμπλοκα και να κατακρημνιστούν ως υδροξείδια.Υπάρχει πάντα κίνδυνος ότι το χρώμιο που περιέχει υγρά ή αέρια θα αποδράσει στο περιβάλλον.

Τα σύμπλοκα του χρωμίου χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία σε διάφορα πεδία.Το οξείδιο του χρωμίου απασχολείται ως βαφική ύλη ως καταλύτης και για την παραγωγή του καθαρού χρωμικού μετάλλου.Τα σύμπλοκα του χρωμίου περιέχονται σε βαφικά σύμπλοκα χρωμίου και συγκεκριμένες βαφικές ύλες.Στη βιομηχανία βυρσοδεψίων ,το πιο σημαντικό αντιδραστήριο είναι το θειούχο χρώμιο[10].

## **2.7 Κατανομή στο Περιβάλλον**

Καθώς κοιτάμε στους παγκόσμιους κύκλους των στοιχείων φαίνεται ότι το περισσότερο από το εκπεμπόμενα χρωμικά σύμπλοκα κινητοποιούνται, αλλά μπορεί να υπάρχουν δευτερογενής εκπομπές στην ατμόσφαιρα ή μέσα στο νερό.

Γενικά το χρώμιο βρίσκεται στο έδαφος σε συγκεντρώσεις 10-90 mg/Kg ,στη θάλασσα 0.3μg/L κυρίως ως χρωμικά.Το μέγεθος αυξάνει με το βάθος. Τα φρέσκα νερά περιέχουν 1-10μg/L χρωμίου και σε μη βιομηχανικές ατμόσφαιρες περίπου 10ng/m<sup>3</sup>. Στις μέρες μας πάνω από 25μg/L χρώμιο βρίσκεται σε πόσιμο νερό,και στην ατμόσφαιρα πάνω από βιομηχανικές πόλεις πάνω από 70ng/m<sup>3</sup> και στον καπνό από κάρβουνο πάνω από 2μg/m<sup>3</sup>

Τα φυτά συνήθως περιέχουν 0.02-14mg/Kg χρωμίου σε ξηρή βάση. Στο φαγητό καταναλώνεται από τους ανθρώπους και τα ζώα και το πιο σημαντικό στοιχείο είναι σε ποια μορφή απαντάται το χρώμιο. Το βιολογικά ενεργό χρώμιο μπορεί να βρεθεί στη μη –ρεφιναρισμένη ζάχαρη,στο μαύρο πιπέρι .Τα φρούτα περιέχουν πολύ λίγο χρώμιο.Το περιεχόμενο σε χρώμιο για τα ψάρια είναι 0.03- 2mg/kg.

Οι ενήλικες περιέχουν 5-20mg χρωμίου.Η καθημερινή απαίτηση είναι 0.01-0.04mg οργανικά συνδεδεμένου χρωμίου ή 0.1-0.3mg της ανόργανης μορφής[10].

## **2.8 Τοξικότητα**

Μια στοματική δόση 0.5-1g του διχρωμικού καλίου είναι θανάσιμη για το άνθρωπο, όπως επίσης επικίνδυνη θεωρείται και η απορρόφηση μέσω του δέρματος, οδηγώντας σε διάρροια, αιμορραγία του στομάχου και σοβαρές βλάβες στα νεφρά.

Λιγότερα είναι γνωστά για την τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου. Έχει αναφερθεί ότι 35-350g θειούχου χρωμίου δεν είχε τοξικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο[10].

**Πίνακας 2.2.** Χημική Τοξικότητα των μορφών του Χρωμίου

Μορφή Χρωμίου	Τιμές Χημικής Τοξικότητας		
	Εμφάνιση Καρκίνου Εισπνοή	Μη εμφάνιση καρκίνου Στοματικά	Εισπνοή
Cr <sup>+3</sup>	Δεν έχει καθιερωθεί	1.5mg/Kg-μέρα	-
Cr <sup>+6</sup>	12 mg/ m <sup>3</sup>	0.003mg/Kg	0.0001mg/m <sup>3</sup>

## **2.9 Επιπτώσεις στην Υγεία**

### ***Συμπτώματα Έλλειψης***

Η έλλειψη του χρωμίου είναι σπάνια στους ανθρώπους και συνήθως περιορίζεται σε ενήλικα άτομα ή σε σπάνιες περιπτώσεις ασθενών που υποβάλλονται σε συγκεκριμένη διατροφή. Συνδέεται με τη μείωση της αντοχής της γλυκόζης, μερικές μορφές του διαβήτη και καρδιοαγγειακά νοσήματα.

Το Cr μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό :

- Μέσω της αναπνοής του αέρα.
- Μέσω του πόσιμου νερού



- Μέσω τροφής
- Μέσω του δέρματος

Οι επιπτώσεις στην υγεία από έκθεση στο Χρώμιο, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Αυτοί περιλαμβάνουν τη χημική δομή, την ποσότητα ,την πάροδο του χρόνου όπου εκτέθηκε το άτομο και αν το χρώμιο απορροφηθεί, εισπνευθεί. Οι αντιδράσεις αλλά και οι επιπτώσεις εξαρτώνται ισχυρά από χαρακτηριστικά στοιχεία όπως ηλικία, βάρος, φύλο και την υγεία κάθε ατόμου.

Το Χρώμιο (+3) είναι ένα βασικό θρεπτικό για τους ανθρώπους και έλλειμμα του μπορεί να προκαλέσει καρδιακά νοσήματα, διαταραχές του μεταβολισμού και διαβήτη. Αλλά η λήψη πολύ μεγάλης ποσότητας του  $\text{Cr}^{+3}$  μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας ,όπως περιπτώσεις δερματικών ερεθισμών.

Το εξασθενές χρώμιο απορροφάται πιο εύκολα από το τρισθενές, αδιαφορώντας για την πορεία της έκθεσης. Όταν εισπνέεται αέρας που περιέχει εξασθενές χρώμιο τα σωματίδια του χρωμίου εναποτίθενται στους πνεύμονες. Αυτά επικάθονται στο πάνω μέρος των πνευμόνων και συνήθως με το βήχα καταπίνονται. Μερικά που επικάθονται βαθιά στους πνεύμονες μπορεί να διαλυθούν ,επιτρέποντας στο χρώμιο να εισέλθει μέσω του δικτύου των πνευμόνων στην κυκλοφορία του αίματος.

Η εύρεση τοξικών επιπτώσεων μέσω της δερματικής έκθεσης προτείνει ότι το χρώμιο απορροφάται μέσω του δέρματος, αν και οι πληροφορίες για το ποσοστό που απορροφάται είναι περιορισμένες. Μέσα στο κυκλοφορικό, το χρώμιο μετακινείται σε όλα τα μέρη του σώματος. Δεν μεταβολίζεται, αλλά το εξασθενές χρώμιο ανάγεται με ενζυματικές αντιδράσεις σε τρισθενές χρώμιο στο σώμα. Το εισπνεόμενο χρώμιο εξέρχεται με τα απόβλητα του οργανισμού[10].

Άλλα προβλήματα υγείας τα οποία προκαλούνται από το χρώμιο ( + 6) είναι τα εξής :

- Δερματικά εξανθήματα
- Στομαχικές διαταραχές και έλκος
- Αναπνευστικό πρόβλημα
- Εξασθενημένο ανοσοποιητικό σύστημα
- Νεφρική ανεπάρκεια

- Αλλαγή γενετικού υλικού
- Καρκίνος του Πνεύμονα
- Θάνατος

## **Β Μερός : Χημική Ειδοταυτοποίηση Βρωμίου**

### **2.10 Βρώμιο**

Στοιχείο υγρό της οικογένειας των αλογόνων. Ανακαλύφθηκε το 1826 από το Γάλλο χημικό A.A.Bullard και εξαιτίας της δυσάρεστης οσμής του το ονόμασε βρώμιο από την ελληνική λέξη βρώμος-δυσωδία Όπως όλα τα αλογόνα έχει ισχυρή δραστικότητα και για αυτό το λόγο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Εξαιτίας του χαμηλού σημείου ζέσης του έχει μεγάλη πτητικότητα γεγονός που προκαλεί προβλήματα υγείας όταν χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα. Γενικότερα το βρώμιο βρίσκει εφαρμογές σε συστήματα πυρόσβεσης απομακρύνοντας τα προϊόντα καύσης από τη φλόγα στη φωτογραφία, στα καύσιμα απομακρύνοντας τον κρότο που προκαλεί στους κινητήρες η βενζίνη, ως αντισηπτικό καταστέλλοντας τη λειτουργία του σιδήρου στα κύτταρα αλλά και στην ιατρική στη θεραπεία των νευρώσεων. Κυριότερο πρόβλημα είναι το γεγονός ότι το βρώμιο είναι από τα ισχυρότερα αλογόνα που προκαλεί καταστροφή της στιβάδας του όζοντος, κάτι που μέχρι σήμερα δεν έχει ελεγχθεί πλήρως.

**Πίνακας 2.3** Φυσικές Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά του στοιχειακού Βρωμίου

<b>Σύμβολο Br</b>	
Ατομικός Αριθμός	35
Ατομικό Βάρος	79.904
Πυκνότητα ( 293 K)	3.1 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	23.5cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Αλογόνα
Ανακαλύφθηκε	1826

### **2.11 Βρωμικά Ιόντα**

Στη δεκαετία του 70 έρευνες απέδειξαν ότι κατά τη χλωρίωση του νερού παράγονται ενώσεις υπεύθυνες για καρκινογένεσεις, όπως τα

τριχλωρο-αλογομεθάνια[11-12].Με αφορμή τη διαπίστωση αυτή, υπηρεσίες για θέματα περιβάλλοντος και υγεία καθώς και ειδικοί από όλον τον κόσμο στην κατεργασία του πόσιμου νερού, ασχολήθηκαν εντατικά με την έρευνα εναλλακτικών μεθόδων απολύμανσης οι οποίες μειώνουν το σχηματισμό επικίνδυνων για την υγεία παραπροϊόντων. Έτσι ο οζονισμός εμφανίστηκε ως η περισσότερα υποσχόμενη μέθοδος απολύμανσης του νερού. Το 1983 όμως διαπιστώθηκε ότι κατά τον οζονισμό του νερού λαμβάνει χώρα η οξειδωση των βρωμιούχων ιόντων που απαντούν στα φυσικά νερά, προς βρωμικά ιόντα. Τα βρωμικά ιόντα είναι ισχυρά οξειδωτικά και αργότερα διαπιστώθηκε ότι είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση του καρκίνου[13-14].

Η συγκέντρωση των βρωμιούχων ιόντων στα νερά, που προορίζονται για πόσιμα, κυμαίνεται από μερικά  $\mu\text{g/L}$  έως και  $\text{mg/L}$ . Για το οζονισμένο νερό έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις βρωμικών ιόντων 60-90  $\mu\text{g/L}$ . Στα υπόγεια νερά που βρίσκονται κοντά σε παραθαλάσσιες περιοχές, οι υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων αποδίδονται στη διείσδυση του θαλασσινού νερού στον υδροφόρο ορίζοντα. Οι κύριες πηγές βρωμιούχων ιόντων στα νερά σχετίζονται με τη γεωλογία, τη φυσική κλασματοποίηση και τις ανθρωπογενής εκπομπές π.χ. παραγωγή σόδας, παραγωγή καλίου και κατά την εξόρυξη άνθρακα.

Η ευρωπαϊκή ένωση σε οδηγία που εξέδωσε για το πόσιμο νερό καθόρισε ως ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση των βρωμικών στο πόσιμο νερό τα  $10\mu\text{g/L}$  με όριο ανίχνευσης τα  $2,5\mu\text{g/L}$ . Η EPA κατέταξε τα βρωμικά στην κατηγορία Β-2(πιθανό καρκινογόνο) με ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση στα πόσιμο νερό τα  $10\mu\text{g/l}$  [15-16].

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα βρωμικά ιόντα εδώ και 50 χρόνια χρησιμοποιούνται παγκοσμίως ως πρόσθετο για την ωρίμανση του αλεύρου, λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων τους. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση  $\text{KBrO}_3$  με την οποία κατεργάζεται το αλεύρι είναι τα  $75\text{mg/kg}$ . Χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι το  $\text{KBrO}_3$  μετατρέπεται σε  $\text{KBr}$  κατά την τυπική διαδικασία ζύμωσης του ψωμιού στη Βρετανία και επομένως η πραγματική έκθεση στο  $\text{KBrO}_3$  είναι αμελητέα. Αντιθέτως το  $\text{KBrO}_3$  είναι αρκετά σταθερό όταν διαλύεται στον νερό.

## **2.12 Τοξικότητα βρωμικών ιόντων**

Επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι τα βρωμικά ιόντα ευθύνονται τόσο για την εμφάνιση καρκίνου στα νεφρά όσο και για την εξέλιξη του. Είναι πιθανό ότι προ αυτήν την κατεύθυνση σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι ρίζες του οξυγόνου. Παρά το γεγονός ότι οι LD<sub>50</sub> ήταν υψηλότερες για τα θηλυκά είδη σε σχέση με τα αρσενικά που εξετάστηκαν, δεν υπήρχαν άλλες σημαντικές διαφορές. Το γεγονός ότι το εύρος των τιμών κυμαίνεται από 300 έως 500mg/kg σωματικού βάρους και για τα τρία είδη υποδηλώνει την υψηλή τοξικότητα του KBrO<sub>3</sub>.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά περιστατικά δηλητηρίασης ανθρώπων από KBrO<sub>3</sub> λόγω της εκτεταμένης χρήσης του σε διάφορα προϊόντα διατροφής και οικιακής χρήσης. Η συχνότητα εμφάνισης τέτοιου είδους περιστατικών διαφέρει ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή. Στις Δυτικές Χώρες τα περισσότερα περιστατικά δηλητηρίασης αποδόθηκαν σε κατάποση από λάθος, κυρίως από τα παιδιά. Στην Ιαπωνία το KBrO<sub>3</sub> έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί ως μέσο αυτοκτονίας, κυρίως από γυναίκες οι οποίες στην πλειοψηφία τους ήταν κομμώτριες στο επάγγελμα. Η θανατηφόρα δόση του KBrO<sub>3</sub> για τους άνδρες έχει υπολογιστεί σε 5-50mg/kg σωματικού βάρους ή 200-500mg/kg σωματικού βάρους. Σε καταγεγραμμένα περιστατικά η ποσότητα που καταπόθηκε κυμαινόταν από 12 έως 50 gr και από τους 24 ενήλικες οι 9 κατέληξαν σε 3-5 μέρες μετά την κατάποση.

Παρά το γεγονός ότι τα BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> μετατρέπονται σε Br<sup>-</sup> in vitro, οι βλάβες που έχουν παρατηρηθεί σε διάφορα όργανα αποδίδονται στα BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> γιατί σε ορό αίματος που εξετάσθηκε, βρέθηκαν πολύ χαμηλά επίπεδα βρωμιούχων ιόντων. Μετά την κατάποση τα BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> απορροφούνται αμέσως από το γαστρεντερικό σωλήνα και μετατρέπονται σε υποβρωμιώδες οξύ από το HCl του στομάχου.

Έρευνες έδειξαν ότι η γλουταθειόνη και η κυστεΐνη σε δόσεις 800mg/kg και 400mg/kg αντίστοιχα παρεμποδίζουν τη καταστροφική δράση των βρωμικών ιόντων στα κύτταρα. Η παρεμπόδιση αυτή οφείλεται στη μετατροπή των BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> σε Br<sup>-</sup>. Στη διεργασία αυτή η οποία πραγματοποιείται στο συκώτι συμμετέχει γλουταθειόνη. Επιπλέον έχει αποδειχτεί η πρόσληψη αντιοξειδωτικών, όπως η βιταμίνη C, προστατεύει το πάγκρεας από την οξείδωση που προκαλεί το KBrO<sub>3</sub>, υποδηλώνοντας τη δράση ενεργών ατόμων οξυγόνου στην παρεμπόδιση της καρκινογένεσης[17-18].

Αντιδράσεις και σταθερές ταχύτητας του μοριακού μηχανισμού όζοντος.

Αντίδρασης	κ ή pKa (20 <sup>0</sup> C)
1. $O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + OBr^-$	$160 M^{-1}s^{-1}$
2. $O_3 + OBr^- \rightarrow 2O_2 + Br^-$	$330 M^{-1}s^{-1}$
3. $O_3 + OBr^- \rightarrow BrO_2^- + O_2$	$100 M^{-1}s^{-1}$
4. $O_3 + HOBr \rightarrow BrO_2^- + O_2 + H^+$	$< 0.013 M^{-1}s^{-1}$
5. $BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^-$	$> 105 M^{-1}s^{-1}$
6. $HOBr \leftrightarrow H^+ + OBr^-$	9 (8.8)
7. $HOBr + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O$	$8 \cdot 10^7 M^{-1}s^{-1}$
8. $O_3 + NH_2Br \rightarrow Y^a$	$40 M^{-1}s^{-1}$
9. $Y^a + 2O_3 \leftrightarrow 2H^+ + NO_3^- + Br^- + 3O_2$	$K > K_7$
10. $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$	$9.3 M^{-1}s^{-1}$

### **2.13 Μηχανισμός σχηματισμού βρωμικών ιόντων**

Οι αντιδράσεις που διέπουν το μηχανισμό της αλληλεπίδρασης του μοριακού  $O_3$  με τα βρωμιούχα ιόντα, φαίνονται στις παραπάνω αντιδράσεις. Τα δεδομένα αυτά είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη σχηματισμού  $BrO_3^-$  ως συνάρτηση των  $Br^-$ , του pH και της συγκέντρωσης της  $NH_3$ . Ο συνεχής οζονισμός διαλύματος  $HOBr$  απαλλαγμένου από  $Br^-$ , έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο το σχηματισμό  $BrO_3^-$  αλλά και σημαντικών ποσοτήτων  $Br^-$  (pH 8). Με τον οζονισμό τα βρωμιούχα ιόντα μετατρέπονται αρχικά σε υποβρωμιώδες οξύ και υποβρωμιούχα ιόντα. Η οξειδωση του  $HOBr$  από  $O_3$  αρχικά είναι αργή και για το λόγο αυτό δε συμβάλλει σημαντικά στο σχηματισμό  $BrO_3^-$ . Ενώ η αντίδραση 1 είναι ανεξάρτητη από το pH, η συνολική ταχύτητα των αντιδράσεων 2 και 3 μειώνεται με τη μείωση του pH λόγω της πρωτονίωσης του  $OBr^-$ . Οι Haag κ.α (1983) έδειξαν ότι για μια δεδομένη ποσότητα προστιθέμενου  $HOBr$ , ο ρυθμός κατανάλωσης του  $O_3$  αυξάνεται 10 φορές ανά μονάδα pH ενώ μειώνεται και σταθεροποιείται για τιμή pKa (8.8) του  $HOBr$ . Αυτό καταδεικνύει ότι το  $O_3$  αντιδρά σχεδόν

αποκλειστικά με το  $\text{OBr}^-$  ενώ η αντίδραση με τη πρωτονιωμένη του μορφή ( $\text{HOBr}$ ) είναι σχεδόν αμελητέα. Σε pH 7-8 μόνο το 1-10 % της συνολικής ποσότητας του  $\text{HOBr}$  ( με τη μορφή  $\text{OBr}^-$ ) παίρνει μέρος στις αντιδράσεις με το μοριακό όζον[19-20].

#### *Επίδραση της αμμωνίας.*

Παρουσία αμμωνίας, το  $\text{HOBr}$  δίνει το μονό- βρωμοαμίνες, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται προς  $\text{Br}^-$ . Στο pH του πόσιμου νερού, η κατεργασία αυτή είναι αρκετά γρήγορη. Η μονοβρωμαμίνη οξειδώνεται από το όζον προς νιτρικά και βρωμιούχα και τελικά τα βρωμικά ιόντα σχηματίζονται αφού έχει καταναλωθεί όλη η αμμωνία σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1-5. Με τον τρόπο αυτό, η αμμωνία επιβραδύνει το σχηματισμό βρωμικών. Κάτω από τις τυπικές συνθήκες ( pH < 11), ο σχηματισμός της μόνο- βρωμαμίνης οφείλεται στις μη ιονικές μορφές της αμμωνίας και στο ελεύθερο  $\text{HOBr}$ . Έτσι η αμμωνία αντιδρά ταχύτερα σε pH 9 το οποίο είναι ενδιάμεσο σημείο των τιμών του  $\text{pK}_a$  του αμμωνιακού ιόντος ( $\text{pK}_a = 9.3$ ) και  $\text{HOBr}$  ( $\text{pK}_a = 8.8$ ).[20-21]

#### *Επίδραση των ριζών του $\text{OH}$*

Κατά την κατεργασία του νερού το όζον διασπάται και δημιουργούνται δευτερογενή οξειδωτικά όπως οι ρίζες  $\text{OH}$ . Ο σχηματισμός ριζών  $\text{OH}$  είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το pH και η απόδοση σχηματισμού είναι περίπου το 50 % του διασπώμενου όζοντος. Οι αντιδράσεις των ριζών αυτών, πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη γιατί ως ισχυρά οξειδωτικά είναι πιθανό να συμμετέχουν σημαντικό στη συνολική οξείδωση. Ο μηχανισμός των ριζών  $\text{OH}$  συνεισφέρει σημαντικά ( - 60 %) στο σχηματισμό βρωμικών , για μικρή έκθεση σε όζον. Για μεγαλύτερη έκθεση στο όζον, η συνεισφέρει των ριζών του  $\text{OH}$  είναι μικρότερη από εκείνη με το μηχανισμό του μοριακού όζοντος. Βεβαίως, το ποσοστό συμμετοχής του ενός ή του άλλου μηχανισμού εξαρτάται και από τη συγκέντρωση των βρωμιούχων ιόντων. Για υψηλές συγκεντρώσεις, ο μηχανισμός του μοριακού όζοντος είναι περισσότερο σημαντικός γιατί η στάσιμης- κατάστασης (steady – state) συγκέντρωση των ριζών  $\text{OH}$  είναι σχετικά χαμηλή, γεγονός που περιορίζει την αντίδραση με τα υποβρωμιούχα ιόντα και τα υποβρωμιώδες οξύ. Όταν η συγκέντρωση

των βρωμιούχων είναι χαμηλή η σταθερής κατάστασης συγκέντρωση των  $\text{OH}^-$  είναι υψηλότερη και επαρκεί για την οξειδωση των υποβρωμιούχων ιόντων και του υποβρωμιούχου οξέος. Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού βρωμικών ιόντων όταν το μόνο οξειδωτικό είναι η ρίζα του  $\text{OH}^\cdot$ . Για τη μετάβαση των βρωμιούχων σε μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση, απαιτούνται και υποβρωμιούχα ιόντα για την περαιτέρω αντίδραση. Το πρώτο στάδιο της αλληλεπίδρασης των  $\text{Br}^-$  και  $\text{OH}^\cdot$  είναι η αντιστρεπτή αντίδραση σχηματισμού  $\text{BrOH}^\cdot$ , ως ενδιάμεσο προϊόν.

$$\text{Br}^- + \text{OH}^\cdot \rightleftharpoons \text{BrOH}^\cdot$$

Το γεγονός ότι η αντίδραση αυτή είναι αμφίδρομη έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του σχηματισμού  $\text{Br}^\cdot$ , το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω σε  $\text{OBr}^-$ . Άλλα δευτερογενή οξειδωτικά που είναι δυνατόν να αντιδράσουν με τα υποβρωμιούχα είναι οι ρίζες  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  [20-21].

#### *Επίδραση του $\text{H}_2\text{O}_2$*

Σε προηγούμενες μεθόδους οξειδωσης, συχνά χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο συνδυασμός όζοντος και  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  αυξάνεται και η ποσότητα των βρωμικών ιόντων που σχηματίζονται φτάνοντας το μέγιστο για τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου 0,7 mg/L ενώ μειώνεται για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , μειώνεται η έκθεση του διαλύματος στο όζον ενώ αυξάνεται η παραγωγή ριζών  $\text{OH}^\cdot$ . Η βέλτιστη συνεργιστική δράση του  $\text{O}_3$  και του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , όσον αφορά στο σχηματισμό βρωμικών ιόντων παρατηρείται για συγκέντρωση 0.7 mg/L. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις  $\text{H}_2\text{O}_2$  η μετατροπή του  $\text{O}_3$  σε ρίζες  $\text{OH}^\cdot$  γίνεται υπερβολικά γρήγορα με αποτέλεσμα η απευθείας αντίδραση του  $\text{O}_3$  με τα  $\text{Br}^-$  ή τα  $\text{OBr}^-$  να είναι λιγότερο σημαντική. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται η ποσότητα των βρωμικών ιόντων που σχηματίζονται [20-21].

#### **2.14 Μέθοδοι Προσδιορισμού βρωμικών ιόντων**

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανίχνευση των βρωμικών ιόντων στο νερό είναι αυτή της ιοντικής χρωματογραφίας. Τον Αύγουστο του 1993 οπότε και αναπτύχθηκε η πρώτη παραλλαγή της

μεθόδου έχει σημειωθεί σημαντική βελτίωση σε όλες τις παραμέτρους της. Η πρώτη παραλλαγή ονομάστηκε E.P.A. Method 300.0 ( Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών, Μέθοδος 300.0 ) και συνίσταται σε δύο μέρη. Το πρώτο αφορά τον προσδιορισμό των κοινών ανιόντων, ενώ το δεύτερο τον προσδιορισμό των οξειδίων. Ως εκλουστικό χρησιμοποιείται το ανθρακικό νάτριο ( $1,8Mm NaCO_3$ ), ενώ η ανίχνευση των ανιόντων γίνεται σε αγωγιμετρικό ανιχνευτή. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι τα 20μg/L για τα βρωμικά. Όπως γίνεται αντιληπτό μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί υψηλό όριο ανίχνευσης. Επίσης σημαντικό πρόβλημα αποτελούν και οι υψηλές παρεμποδίσεις οι οποίες οφείλονται στην παρουσία άλλων ανιόντων και κυρίως των χλωριούχων. Τα χλωριούχα επιδρούν στη χρωματογραφική συμπεριφορά της κορυφής των βρωμικών αφού απορροφώνται ισχυρά στην ίδια περιοχή με αυτά.

Η θέσπιση του ανώτατου ορίου των βρωμικών τα 10μg/L για το πόσιμο νερό αποτέλεσε τη βασική αιτία για τη βελτίωση της παραπάνω μεθόδου. Έτσι αναπτύχθηκε η EPA Method 300.1 η οποία αποτελεί ουσιαστική βελτίωση αλλά και απλοποίηση της μεθόδου 300.0. Συγκεκριμένα η αρχή της μεθόδου είναι η ίδια ενώ χρησιμοποιείται και το ίδιο εκλουστικό. Η κυριότερη διαφορά αφορά την αύξηση χωρητικότητας της ιονανταλλακτικής στήλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούνται οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από τα υπόλοιπα ιόντα (κυρίως από τα χλωριούχα) έστω και αν αυτά βρίσκονται στο δείγμα σε περικεκτικότητες έως και 10.000 φορές μεγαλύτερες από τα βρωμικά. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 1,4 μg/L για τα βρωμικά.

Η μέθοδος 300.1 εξακολουθεί να θεωρείται ως η επίσημη για τον προσδιορισμό των βρωμικών παγκοσμίως αλλά γίνονται προσπάθειες για τη βελτίωση των τεχνικών χαρακτηριστικών της. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε πρόσφατη έρευνα όπου συγκρίθηκαν διάφορες διατάξεις καταστολής της αγωγιμότητας του εκλουστικού προέκυψε ότι η συσκευή AMMS III παρουσιάζει εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα από τις υπόλοιπες τόσο στα όρια ανίχνευσης όσο και στο θόρυβο της βασικής γραμμής. Έτσι, αντικατάσταση σε ένα ιοντικό χρωματογράφο της αντίστοιχης διάταξης από την AMMS III έχει ως αποτέλεσμα την ουσιαστική αναβάθμιση του οργάνου και συνεπώς τη βελτίωση του εξοπλισμού του εργαστηρίου.



Μια βελτίωση της μεθόδου E.P.A. 300.1 παρουσιάστηκε το 2000 και αποτέλεσε την μέθοδο E.P.A.317.0 Η σημαντικότερη διαφοροποίηση της μεθόδου είναι στο σύστημα ανίχνευσης. Συγκεκριμένα τα εκλούμενα από τη στήλη βρωμικά αντιδρούν με αντιδραστήρια μικροστήλης (post column reagent, PCR), το οποίο είναι συνδεδεμένο σε σειρά, με αποτέλεσμα το σχηματισμό χρωμοφόρου το οποίο προσδιορίζεται φασματομετρικά. Ως αντιδραστήριο μικροστήλης χρησιμοποιείται η διυδροχλωριούχος ο-διανισιδίνη (o- dianisidine dichydrochloride, ODA). Τελικά επιτυγχάνεται βελτίωση της ευαισθησίας της αρχικής μεθόδου καθώς το όριο ανίχνευσης πέφτει στα 0.71 µg/l, επιτρέποντας την ανίχνευση ιχνών των βρωμικών. Η μέθοδος αυτή θεωρείται επικρατέστερη να αντικαταστήσει την 300.1 όχι μόνο στον προσδιορισμό των βρωμικών αλλά και συνολικά των ανόργανων οξειδίων που σχηματίζονται ως παραπροϊόντα απολύμανσης.

Μια μέθοδος που αναπτύχθηκε ταυτόχρονα με την 300.1 και η οποία δεν έχει άμεση σχέση με τις προηγούμενες είναι η μέθοδος 321.8 (EPA Method 321.8). Αποτελεί συνδυασμό ιοντικής χρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών (IC-MS). Συγκεκριμένα κατά τη μέθοδο αυτή, τα βρώμο-παράγωγα καθώς εκλούνται από την αναλυτική στήλη ιοντίζονται από πλάσμα αργού και στη συνέχεια καταγράφονται από φασματογράφο μάζας. Το σύστημα αυτό ( Ion Chromatography – Inductively Coupled Argon Plasma – Mass Spectrometry , IC-ICAP-MS) αποδίδει στην τεχνική υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Το όριο ανίχνευσης για τα βρωμικά είναι 0.30 µg/l. Ως εκλουστικό χρησιμοποιείται ρυθμιστικό διάλυμα νιτρικού οξέος και νιτρικού αμμωνίου ( 5,0 Mm HNO<sub>3</sub> – 25,0 Mm NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος των οργάνων καθώς και η απαίτηση για εξειδικευμένο προσωπικό για τα χειρισμό τους.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το 2003 δημοσιεύτηκε στην Κίνα μια μέθοδος για τον προσδιορισμό ιόντων, μεταξύ των οποίων και βρωμικών, αποκλειστικά για εμφιαλωμένα νερά. Αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου 300.1 με ουσιαστική διαφοροποίηση την προκατεργασία του δείγματος πριν την εισαγωγή του στο χρωματογράφο. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, λαμβάνονται 20ml εμφιαλωμένου νερού των οποίων το pH ρυθμίζεται σε τιμές ανάμεσα στο 10.5 και 11 και κατόπιν ακολουθεί προσυγκέντρωση του δείγματος, μέσω εξάτμισης με δεκάλεπτη επίδραση

μικροκυμάτων. Στη συνέχεια αυτό οδηγείται στον ιοντικό χρωματογράφο. Ως εκλουστικό χρησιμοποιείται το ανθρακικό νάτριο, ενώ η ανιοανταλλακτική στήλη είναι υψηλής χωρητικότητας, όπως ακριβώς και στη μέθοδο 300.1. Το όριο ανίχνευσης για τα βρωμικά είναι 0.06μg/l[22,23,16]

## **Γ Μέρος. Παρασκευή Ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών για δέσμευση κατιόντων**

### **2.15 Στοιχεία Μετάπτωσης**

Ο ρόλος των στοιχείων μετάπτωσης σε ιχνοστοιχειακά επίπεδα στο ανθρώπινο περιβάλλον αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας της αναλυτικής χημείας καθώς θεωρούνται ως μια βασική πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος προερχόμενη από ανθρωπογενής δραστηριότητα[24-25]. Τα μέταλλα αυτά μπορούν να μεταφερθούν μέσω του κύκλου των στοιχείων από το περιβάλλον στον άνθρωπο κυρίως μέσω των τροφικών αλυσίδων και τα επίπεδα τους στο φαγητό και στο νερό πρέπει να αξιολογούνται ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση βλαβερών συνεπειών[26-27]. Οι επιδράσεις που εμφανίζουν στην ανθρώπινη υγεία δεν μπορούν εύκολα να προσδιοριστούν επειδή οι ποσότητες τους στο ανθρώπινο σώμα ποικίλουν τόσο πολύ έτσι ώστε σε αρκετές περιπτώσεις να είναι απαραίτητα, ενώ σε άλλες περιπτώσεις να είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Διαφορετικές τεχνικές και μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό ιχνών μετάλλου. Τεχνικές ενεργοποίησης νετρονίων έχουν μεγάλη ευαισθησία για ιχνοποσότητες μετάλλων αλλά δεν χρησιμοποιούνται συχνά εξαιτίας της εξειδικευμένης τεχνικής, μεγάλου χρόνου ανάλυσης και του κόστους[28]. Άλλες τεχνικές όπως φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ( AES-ICP) είναι αρκετά ακριβή και πολύπλοκη[29].

### **2.16 Χαλκός**

Η ανάλυση του Χαλκού είναι πολύ σημαντική εξαιτίας της ευρείας παρουσίας του στα περιβαλλοντικά δείγματα. Εφόσον ο χαλκός είναι εξίσου απαραίτητο μέταλλο αλλά και ενδεχομένως τοξικό στοιχείο, υπάρχει κίνδυνος αν είναι σε χαμηλές ή σε υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να αντιμετωπιστούν από τον ανθρώπινο οργανισμό,

υψηλές δοσολογίες όμως καθώς και μακράς διάρκειας έκθεση μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στη μύτη, μάτια και στο στόμα και επίσης να προκαλέσει τη δημιουργία πονοκεφάλου, στομαχόπνου, ζάλη, εμετό και διάρροια[30]. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του χαλκού σε περιβαλλοντικά δείγματα έχουν εφαρμοστεί πολλές μέθοδοι όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης που είναι και η πιο συνηθισμένη[31]. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι όπως πολαρογραφία, διαφορική παλμική βολταμετρία, παλμική βολταμετρία και αντίστροφη παλμική πολαρογραφία προτιμώνται περισσότερο σε υδατικά διαλύματα[32-33]. Η τελευταία είναι και η πιο ευαίσθητη τεχνική προσδιορισμού του χαλκού. Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι είναι αρκετά αξιόπιστες και φτηνές αλλά όχι τόσο ευαίσθητες σε υψηλές συγκεντρώσεις του χαλκού σε περιβαλλοντικά δείγματα[34-35].

**Πίνακας 2.4.** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Χαλκού

Σύμβολο Cu	
Ατομικός Αριθμός	29
Ατομικό Βάρος	63.546
Πυκνότητα ( 293 K)	8.90 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	7.10 cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης
Ανακαλύφθηκε	π.Χ

### **2.17 Κοβάλτιο**

Το Κοβάλτιο είναι σχετικά σπάνιο στοιχείο το οποίο υπάρχει αραιά κατανεμημένο στο περιβάλλον σε ποσοστό 0.001 % στο γήινο φλοιό[36]. Είναι κύριο συστατικό της βιταμίνης B 12 και με αυτή τη μορφή είναι απαραίτητο για όλους τους ανώτερους οργανισμούς καθώς και είναι απαραίτητο για το μεταβολισμό του φολικού και των λιπαρών οξέων. Έλλειψη της συγκεκριμένης βιταμίνης συνδέεται με την εμφάνιση αναιμίας. Έκθεση σε σκόνη που περιέχει κοβάλτιο προκαλεί ζημιά στους πνεύμονες στην καρδιά και στο δέρμα και περιλαμβάνεται στην ομάδα των επαγγελματικών ασθενειών. Μέθοδοι για την ποσοτική ανάλυση περιλαμβάνουν φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου- γραφίτη[37,38]και

ηλεκτροχημικές μέθοδοι όπως παλμική πολαρογραφία διαφορικής απορρόφησης[39] .

**Πίνακας 2.5** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Κοβαλτίου

<b>Σύμβολο Co</b>	
Ατομικός Αριθμός	27
Ατομικό Βάρος	58.993
Πυκνότητα ( 293 K)	8.90 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	6.7cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης
Ανακαλύφθηκε	1737

### **2.18 Νικέλιο**

Το Νικέλιο βρίσκεται αραιά κατανεμημένο στο περιβάλλον καθώς με όλες τις ενώσεις του καταλαμβάνει το 0.008 % του γήινου φλοιού[40].Το Νικέλιο μπορεί να γίνει τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα σε μερικά εδάφη, μέσω της διάλυσης του μπορεί να εισέλθει στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα από τους βιολογικούς κύκλους, τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και ειδικότερα μέσω βιομηχανικών διαδικασιών και εναπόθεσης αποβλήτων[41].Για τον προσδιορισμό του Νικελίου έχουν χρησιμοποιηθεί ένας αρκετά μεγάλος αριθμός αναλυτικών τεχνικών όπως εξαγωγή με διτιζόνη και προσδιορισμός με τη χρήση φασματοφωτομέτρου με τα μειονεκτήματα ότι πρόκειται για μεθόδους χρονοβόρες που απαιτούν τη χρήση ποσότητας αντιδραστηρίων [42].

**Πίνακας 2.6** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Νικελίου

<b>Σύμβολο Ni</b>	
Ατομικός Αριθμός	28
Ατομικό Βάρος	58.710
Πυκνότητα ( 293 K)	8.90 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	6.59cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης

### **2.19 Ψευδάργυρος**

Ο ψευδάργυρος παίζει σπουδαίο ρόλο ως απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς από βακτήρια μέχρι ανθρώπους. Η τοξικότητα του ψευδαργύρου και των περισσότερων συμπλόκων του ψευδαργύρου είναι γενικά χαμηλές με συγκεκριμένες εξαιρέσεις, μικρής σπουδαιότητας σε σχέση με τη σημαντικότητα της έλλειψης ψευδαργύρου σε φυτά, ζώα και του ανθρώπου. Μερικές από τις πιο γνωστές μεθόδους προσδιορισμού του ψευδαργύρου είναι φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας,ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία και αναλύσεις ενεργοποίησης νετρονίων[43].

**Πίνακας 2.7** Φυσικές Ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Ψευδαργύρου

<b>Σύμβολο Zn</b>	
Ατομικός Αριθμός	30
Ατομικό Βάρος	65.373
Πυκνότητα ( 293 K)	7.11 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	9.20cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης
Ανακαλύφθηκε	1746

## **Δ Μέρος Ποσοτικός και Ποιοτικός προσδιορισμός Βαναδίου, Αρσενικού και Σεληνίου με χρήση Ανιοντικών Εκλεκτικών Μembrανών**

### **2. 20 Σελήνιο**

Είναι γνωστό ότι το Σελήνιο είναι ένα σημαντικό μεταλλοειδές με περιβαλλοντική, βιολογική και τοξικολογική σημασία. Τα περιβαλλοντικά σύμπλοκα του Σεληνίου μπορεί να προέρχονται από καθαρισμό μετάλλων, καύση κάρβουνου ή από την εναπόθεση αποβλήτων. Μερικά φυτά μπορούν να συσσωρεύουν το Σελήνιο. Είναι απαραίτητο συστατικό για πολλά είδη, συμπεριλαμβανόμενο και τον άνθρωπο στον οποίο είναι ένα συστατικό το οποίο απαιτείται για το μεταβολισμό και την απομάκρυνση του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τα κύτταρα. Υπάρχει ένα στενό εύρος για τη λήψη του Σεληνίου το οποίο σχετίζεται με την υγεία. Έξω από το εύρος αυτό εμφανίζονται αρρώστιες ανεπάρκειας και τοξικότητας.

Η τοξικότητα του Σεληνίου και των συμπλόκων του είναι πολύ σημαντική για πολλούς λόγους οι οποίοι είναι οι εξής : (1) η μακράς διάρκειας δηλητηρίαση των κατοικίδιων ζώων τα οποία τρώνε φυτά που περιέχουν Σελήνιο, (2) διαταραχές στους ανθρώπους και στα ζώα τα οποία είναι αποτέλεσμα από την ανεπάρκεια και περίσσεια σε Σελήνιο, (3) τη θρεπτική αναγκαιότητα του στοιχείου, (4) την προστατευτική του εφαρμογή ενάντια σε τοξικότητα των μετάλλων και τις μεταβολικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο στοιχείο, την Βιταμίνη Ε και άλλα αντιοξειδωτικά, (5) την καρκινογενετικότητα όπως και την αντικαρκινογενετικότητα και (6) την αυξανόμενη αναφορά και σχέση που ανάμεσα στην καθημερινή λήψη του Σεληνίου και την εμφάνιση καρκίνου και θνησιμότητας[44].

**Πίνακας 2.8** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Σεληνίου

<b>Σύμβολο Se</b>	
Ατομικός Αριθμός	34
Ατομικό Βάρος	78.960

Πυκνότητα ( 293 K)	4.79 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	16.45cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	16
Ανακαλύφθηκε	1817

## **2. 21 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες Σεληνίου**

Το Σελήνιο ανήκει στην 6<sup>Α</sup> Ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, βρίσκεται ανάμεσα στο θείο και το τελλούριο και περιέχει χημικές και φυσικές ιδιότητες οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα στους μετάλλων και των αμετάλλων, αν και η ομοιότητα ανάμεσα στο Σελήνιο και το θείο είναι μεγαλύτερη από ότι αυτή ανάμεσα στο Σελήνιο και το Τελλούριο. Ο ατομικός αριθμός και η ατομική μάζα του στοιχείου είναι 34 και 78.96 αντίστοιχα. Έχει σημείο ζέσης 217°C και σημείο βρασμού 685 °C . Υπάρχουν έξι φυσικά ισομερή τα οποία υπάρχουν κάτω από φυσικές συνθήκες :

Ισότοπο	<sup>74</sup> Se	<sup>76</sup> Se	<sup>77</sup> Se	<sup>78</sup> Se	<sup>80</sup> Se	<sup>82</sup> Se
Αφθονία (%)	0.87	9.02	7.58	23.52	49.82	9.19

Το Σελήνιο μπορεί να υπάρξει σε 4 οξειδωτικές καταστάσεις : -2, 0, +4 και + 6 . Η πιο συνηθισμένη μορφή του Σεληνίου σε ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα περιλαμβάνει την οξειδωτική κατάσταση -2 και το σελήνιο πολλές φορές αντικαθιστά το θείο. Η Χημεία του Σεληνίου είναι τις περισσότερες φορές μη μεταλλική με το υδρογόνο και τα περισσότερα μέταλλα να αντιδρούν απευθείας με το Σελήνιο. Τα σύμπλοκα του Σεληνίου που περιλαμβάνουν οξειδωτικές καταστάσεις +4 και +6 περιλαμβάνουν : αλογονίδια όπως SeF<sub>4</sub> , διοξείδιο σεληνίου SeO<sub>2</sub> κ.λ.π[44].

Εφόσον το Σελήνιο είναι παρόν τόσο σε περιβαλλοντικά όσο και σε βιολογικά δείγματα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, υψηλά ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές όπως και επιπλέον μέτρα προφύλαξης κατά τη συλλογή, αποθήκευση και προετοιμασία του δείγματος χρειάζονται για να αποφευχθεί απώλεια λόγω εξάτμισης ή μόλυνσης.

Οι μέθοδοι οι οποίοι γενικά σχετίζονται με την ανάλυση του Σεληνίου σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα αρχικά περιλαμβάνουν

την καταστροφή των οργανικών υποκαταστατών με οξείδωση του στοιχείου από τετρασθενή σε εξασθενή κατάσταση και ο μετέπειτα προσδιορισμός του με μια ποικιλία από τεχνικές οι οποίες περιλαμβάνουν[45-48] :

- Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
- Φθορισμομετρία
- Φασματοφωτομετρία
- neutron activation analysis
- Φασματοσκοπία εκπομπής πλάσματος
- Αέρια Χρωματογραφία
- Φθορισμός ακτινών Χ
- Πολαρογραφία
- 

### **2.22 Βιολογική σημασία σεληνίου**

Το Σελήνιο είναι ένα μέρος του ενζύμου glutathione peroxidase, το οποίο μεταβολίζει τα υπεροξειδία τα οποία σχηματίζονται από λιπαρά οξέα. Το Σελήνιο είναι επίσης ένα μέρος ενός ενζύμου το οποίο αποιωδοποιεί τις θυροειδής ορμόνες. Γενικά το Σελήνιο λειτουργεί ως οξειδωτικό το οποίο λειτουργεί σε συνδυασμό με τη βιταμίνη Ε. Το επίπεδα του αίματος ποικίλουν από 8 μέχρι 15μg/L τα οποία εξαρτώνται από τη λήψη του Σεληνίου.

Σε πρόσφατη μελέτη των ασθενών με ιστορικό καρκίνου του δέρματος, λήψη Σεληνίου στα 200μg/L έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του θανάτου από όλες τις μορφές καρκίνου και ειδικότερα του πνεύμονα και του προστάτη. Πάντως δεν αποτρέπει την εμφάνιση του καρκίνου του δέρματος.

*Έλλειψη:* Η έλλειψη του Σεληνίου ανάμεσα στους ανθρώπους είναι σπάνια, ακόμα και στη Νέα Ζηλανδία και τη Φιλανδία όπου η λήψη του Σεληνίου είναι 30 με 50μg/ μέρα, σε σύγκριση με την 100 και 250 μg/L που γίνεται στις ΗΠΑ και τον Καναδά. Στην Κίνα όπου η λήψη του Σεληνίου είναι 10 με 15 μg/L , η ανεπάρκεια του Σεληνίου υπάρχει σε συνδυασμό με την ασθένεια Keshan, μία ενδημική προερχόμενη από τον ιό καρδιοπάθεια η οποία επηρεάζει τα παιδιά και τις νέες γυναίκες. Αυτή η καρδιοπάθεια μπορεί να αποφευχθεί όχι να θεραπευτεί από συμπληρώματα σεληνίου 50μg/L. Ασθενής οι οποίοι



λαμβάνουν μακράς διάρκειας TPN ανέπτυξαν ανεπάρκεια σεληνίου με μυικούς πόνους.

*Τοξικότητα* : Σε υψηλές δόσεις ( > 900μg/L), το Σελήνιο παράγει τοξικό σύνδρομο το οποίο προκαλεί δερματίτιδα, χάσιμο μαλλιών, αρρώστια νυχιών και νευροπάθεια το οποίο συνδέεται με επίπεδα του πλάσματος μεγαλύτερο του 100μg/L. [44]

### **2.23 Εφαρμογές**

Το Σελήνιο έχει καλές φωτοβολταϊκές και φωτοαγώγιμες ιδιότητες και χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε φωτοκύτταρα, μετρητές φωτός και ηλιακά κύτταρα. Η δεύτερη μεγαλύτερη εφαρμογή του σεληνίου είναι στο γυαλί όπου το Σελήνιο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του χρώματος από το γυαλί, για να δώσει ένα κόκκινο χρώμα. Άλλες χρήσεις του Σεληνίου είναι στα κράματα μετάλλων[44].

### **2.24 Το Σελήνιο στο περιβάλλον.**

Το Σελήνιο στο περιβάλλον εισέρχεται τόσο από φυσικές διαδικασίες όσο και από την ανθρώπινη παρέμβαση. Η άρδευση σεληνο-σιδηρικών πετρωμάτων για την παραγωγή σοδειών σε περιοχές άγονες είναι μια βασική πηγή της εισαγωγής του Σεληνίου στο περιβάλλον. Αυτές οι αγροτικές δραστηριότητες έχουν αυξήσει τα επίπεδα του Σεληνίου που απελευθερώνονται σε υδατικά συστήματα. Το Σελήνιο είναι ένα στοιχείο που εμφανίζεται στο κάρβουνο, πετρέλαιο, και στα παραπροϊόντα αποσύνθεσης. Το Σελήνιο υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις στα ορυκτά θραύσματα στάχτης από την καύση του κάρβουνου, Το Σελήνιο το οποίο απορρέει από αυτά τα συστήματα καταλήγει σε υδατικά συστήματα όπου και τα μολύνει. Το Σελήνιο είναι βιοσυσσωρευτικό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Υψηλές συγκεντρώσεις του Σεληνίου έχουν τοξικά αποτελέσματα τα οποία περιλαμβάνουν καταστροφή ιστών και αποτυχία αναπαραγωγής όπως και φαινόμενα τερατογένεσης. Εφόσον η στοιχειακή του μορφή ή η χημική του συναρμογή ποικίλουν και οι τοξικολογικές ιδιότητες του, η στοιχειακή ανάλυση ειδοταυτοποίησης παρέχει χρήσιμα συμπεράσματα για την περιβαλλοντική μελέτη[44].

### **2.25 Βανάδιο**

Το βανάδιο πήρε το όνομα του από τη θεότητα της ομορφιάς Vanadis της Σκανδιναβικής Μυθολογίας. Ανακαλύφθηκε τον Μεξικανό Ορυκτολόγο Andres Manuel de Rio το 1801, ο οποίος ονόμασε το στοιχείο < πανχρώμιο > (εξαιτίας της πολυχρωμίας των ενώσεων του). Όταν όμως ο Γάλλος Collet-Desolits αμφισβήτησε την ανακάλυψη, ο Andres Manuel del Rio απέσυρε τις απαιτήσεις του από την εφεύρεση. Το Βανάδιο ανακαλύφθηκε πάλι το 1830 από τον Σουηδό χημικό Nils Gabriel Sefstrom. Το καθαρό μέταλλο παρασκευάστηκε το 1867 από τον Henry Enfield Roscoe με αναγωγή  $VCl_3$  από υδρογόνο. Είναι στιλπνό αργυρόλευκο μέταλλο, μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και περιέχεται σε 60 διαφορετικά ορυκτά αλλά κυρίως στο βαναδίτη. Το βανάδιο είναι απαραίτητο για τη ζωή διότι διεγείρει το μεταβολισμό, ιδιαίτερα σε θαλάσσιους οργανισμούς. Είναι τοξικό και η τοξικότητα του αυξάνει ανάλογα με την οξειδωτική του βαθμίδα.

Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο του χάλυβα, για την κατασκευή εργαλείων, ελατηρίων, μηχανών.

**Πίνακας 2.9** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού βαναδίου.

Σύμβολο V	
Ατομικός Αριθμός	23
Ατομικό Βάρος	50.941
Πυκνότητα ( 293 K)	6.1 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	8.78cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	Στοιχεία Μετάπτωσης
Ανακαλύφθηκε	1830

### **2.26 Επιπτώσεις στον άνθρωπο**

Η λήψη του βαναδίου από τους ανθρώπους πραγματοποιείται κυρίως μέσω των τροφίμων, όπως το φαγόπυρο (είδος σιταριού κτηνοτροφής), η σόγια, το ελαιόλαδο, το ηλιέλαιο, τα μήλα και τα αυγά. Το βανάδιο μπορεί να έχει διάφορες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, όταν η λήψη είναι πάρα πολύ υψηλή. Όταν η λήψη του βαναδίου πραγματοποιείται μέσω του αέρα μπορεί να προκαλέσει βρογχίτιδα και πνευμονία. Τα άμεσα αποτελέσματα του βαναδίου είναι ενόχληση των πνευμόνων, του λαιμού, των ματιών και της ρινικής κοιλότητας.

Άλλες επιπτώσεις στην υγεία από τη λήψη βαναδίου είναι :

- Καρδιακές και αγγειακές ασθένειες
- Φλεγμονή του στομάχου και του εντέρου
- Βλάβη στο νευρικό σύστημα
- Αιμορραγία του συκωτιού και των νεφρών
- Δερματικά εξανθήματα
- Έντονο τρέμουλο και παράλυση
- Αιμορραγία μύτης και πόνοι στο λαιμό
- Αποδυνάμωση
- Αρρώστιες και πονοκέφαλοι
- Αλλαγές συμπεριφοράς

Οι κίνδυνοι υγείας που συνδέονται με την έκθεση στο βανάδιο εξαρτώνται από το βαθμό της οξειδωσης του. Το στοιχείο βανάδιο θα μπορούσε να οξειδωθεί σε πεντοξειδίο του βαναδίου κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης. Η μορφή του πεντοξειδίου είναι τοξικότερη από τη στοιχειώδη μορφή. Η χρόνια έκθεση στη σκόνη και στα αέρια του πεντοξειδίου του βαναδίου μπορεί να προκαλέσει έντονη ενόχληση των ματιών, του δέρματος, της ανώτερης αναπνευστικής οδού, επίπονες φλεγμονές της τραχείας και των βρόγχων, πνευμονικό οίδημα και συστηματική δηλητηρίαση.

Η ειδοαυτοποίηση του Βαναδίου στα περιβαλλοντικά υποστρώματα είναι πολύ σημαντική εφόσον η βιοδιαθεσιμότητα, συσώρευση και τοξικολογικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη χημική μορφή που υπάρχει. Ο ακριβής προσδιορισμός του χημικού είδους του Βαναδίου, αποκαλύπτει το δυναμικό κίνδυνο τον οποίο εισάγει. Αν και το Βανάδιο υπάρχει σε οξειδωτικές καταστάσεις από -1 σε +5 στο περιβάλλον, 2 μορφές του (+4 και

η +5 ) είναι οι μόνες σταθερές μορφές που συνυπάρχουν στο περιβάλλον. Είναι γνωστό ότι το Βανάδιο (+ 5) είναι πιο τοξικό από το Βανάδιο +4 το οποίο είναι παρόν ως vanadyl ion. Το Βανάδιο είναι ένα απαραίτητο στοιχείο με ειδικές φυσικές ιδιότητες πάντως αρκετά έγγραφα έχουν ειδοποιήσει για τις καρκινικές και τοξικολογικές επιπτώσεις από υπερβολική έκθεση.

Το Βανάδιο απελευθερώνεται στο περιβάλλον από διάφορες πηγές από ορυχεία βαναδίου, βιομηχανία σιδήρου και ασάλι και χημικές βιομηχανίες. Οι άλλες πηγές του Βαναδίου στο έδαφος είναι σε πετρώματα από τα οποία σχηματίζεται το έδαφος όπου βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο clay. Το επίπεδο της συγκέντρωσης στο έδαφος είναι περίπου 10 φορές υψηλότερο από αυτό στα φυτά. Το Βανάδιο μπορεί να συσσωρευτεί στα κύτταρα τόσο των φυτών όσο και των ζώων να συνδέεται στη glutathione, catecholamines και άλλα μικρά πεπτίδια[49-51].

### **2.27 Μέθοδοι Προσδιορισμού Βαναδίου**

Οι πιο γνωστοί μέθοδοι προσδιορισμού του Βαναδίου είναι οι εξής :

- Τεχνική εισαγωγής δείγματος σε ροή
- Ανιοανταλλακτική Ρητίνη
- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης
- Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα
- Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής
- Υγρή Χρωματογραφία
- Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης Ζεύγους- Ιόντων με UV ανίχνευση[52-53]

## **2.28 Αρσενικό**

Το αρσενικό, στοιχείο της 15<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα, απομονώθηκε το 1250μ.Χ από τον Albertus Magnus.[54] Πρόκειται για ένα στοιχείο, το οποίο σπάνια συναντάται σε ελεύθερη κατάσταση, καθώς βρίσκεται ενωμένο με οξυγόνο,θείο,σίδηρο, χαλκό, νικέλιο και άλλα μέταλλα[54]. Όσον αφορά την αφθονία του αρσενικού, κατατάσσεται 20<sup>ο</sup> στο φλοιό της γης, 14<sup>ο</sup> στη θάλασσα και 12<sup>ο</sup> στο ανθρώπινο σώμα.[55] Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τον άνθρωπο στη γεωργία, την ιατρική, την ηλεκτρονική και τη μεταλλουργία.[54] Ωστόσο, σήμερα έχει αποδειχθεί ότι πρόκειται για ένα τοξικό μεταλλοειδές του οποίου η κατανάλωση προκαλεί πλήθος επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου και πολλές φορές οδηγεί στο θάνατο[55]. Για το λόγο αυτό, τις τελευταίες δεκαετίες πραγματοποιούνται πολλές μελέτες για την ανίχνευση και προσδιορισμό των ενώσεων του αρσενικού.

**Πίνακας 2.10** Φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά του στοιχειακού Αρσενικού

<b>Σύμβολο As</b>	
Ατομικός Αριθμός	33
Ατομικό Βάρος	74.926
Πυκνότητα ( 293 K)	5.70 g/cm <sup>3</sup>
Ατομικός όγκος	13.1cm <sup>3</sup> /ml
Ομάδα	15
Ανακαλύφθηκε	π.Χ

## **2.29 Πηγές και χρήση αρσενικού**

Η παρουσία του αρσενικού στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα τόσο φυσικών διεργασιών, όσο και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.[55,56] Στις φυσικές διεργασίες κατατάσσονται η διάβρωση των πετρωμάτων, η

ηφαιστειακή και η βιολογική δραστηριότητα. Από τις πιο σημαντικές ανθρώπινες δραστηριότητες, οι οποίες ελευθερώνουν αρσενικό στο περιβάλλον, είναι η καύση ορυκτών καυσίμων, βιομηχανικές δραστηριότητες και η εξόρυξη μετάλλων.[57,59]

Στο παρελθόν, το αρσενικό χρησιμοποιούνταν ως εντομοκτόνο, κυρίως με τη μορφή αρσενικού μολύβδου,  $\text{Ca}_3\text{AsO}_4$  και  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . [54] Επίσης, από το 1890 πολλές ανόργανες μορφές του αρσενικού, με κυρίαρχη το αρσενικόδες νάτριο (χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως ζιζανιοκτόνα.[54] Παράλληλα, το πρώτο συντηρητικό ξύλου το οποίο παρασκευάστηκε στις Η.Π.Α. το 1918, ήταν ένωση του αρσενικού (φαινόλη του αρσενικού με φθόριο και χρώμιο). Άλλες χρήσεις του αρσενικού από τον άνθρωπο είναι στην ξήρανση βαμβακιού (αφυδατικό), στη βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετο και σε πολλές βαφές και χρωστικές ουσίες.[54-57] Εντούτοις, στη σημερινή εποχή οι χρήσεις αυτές δεν συνεχίζονται.

Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η παρουσία του αρσενικού στην ιατρική. Μέχρι τη δεκαετία του 1940, ένας μεγάλος αριθμός παρασκευασμάτων που περιείχαν αρσενικό χρησιμοποιούνταν ευρέως για τη θεραπεία πολλών ασθενειών, όπως η ψωρίαση και η σύφιλη. Ειδικότερα, για τη θεραπεία της τελευταίας το φάρμακο Salvarsan χρησιμοποιήθηκε ευρέως. Μερικά από τα πιο γνωστά φαρμακευτικά σκευάσματα, ήταν το αρσενικό κάλιο (Fowler's solution), χλωρίδιο του αρσενικού (de Valagin's solution) και το ιωδίδιο του αρσενικού και του υδραργύρου (Donovan's solution)[54,57] Ακόμα και σήμερα, το αρσενικό χρησιμοποιείται ως συστατικό για κτηνιατρικά φάρμακα και σε πολλές ασιατικές χώρες αποτελεί βασικό στοιχείο πρόχειρων θεραπευτικών σκευασμάτων. Ωστόσο, στη σημερινή εποχή η χρήση του αρσενικού στην ιατρική είναι περιορισμένη.

Επιπρόσθετα, το αρσενικό χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ηλεκτρονική. Ειδικότερα, το αρσενίδιο του γαλλίου ( $\text{GaAs}$ ) και το αέριο  $\text{AsH}_3$  βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή ημιαγωγών, στην κατασκευή συσκευών μικροκυμάτων και σε λείζερ.[58] Το  $\text{AsH}_3$  ελευθερώνεται επίσης από μεταλλουργικές και εξορυκτικές διεργασίες. Παρά τις εφαρμογές του στην ηλεκτρονική, η χρήση του  $\text{AsH}_3$  αρχίζει να περιορίζεται, λόγω του υψηλού βαθμού της τοξικότητας που το χαρακτηρίζει.[58] Τέλος, μια ακόμη σημαντική

χρήση του αρσενικού είναι στην παρασκευή κραμάτων με χαλκό και μόλυβδο, καθώς επίσης και στην παρασκευή γυαλιού.[58,59]

**Πίνακας 2.11**Ενώσεις του αρσενικού που υπάρχουν σε περιβαλλοντικά συστήματα

Όνομα	Συμβολισμός	Χημική δομή
Αρσενικό οξύ	iAs(III)	As(OH) <sub>3</sub>
Αρσενικό οξύ	iAs(V)	AsO(OH) <sub>3</sub>
Μονομεθυλαρσονικό οξύ	MMA	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>
Διμεθυλαρσινικό οξύ	DMA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)
Αρσеноβетаΐνη	AsB	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
Αρσеноχολίνη	AsC	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>-</sup>
Οξειδιο τριμεθυλαρσίνης	TMAO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO
Ιόν τετραμεθυλιωμένου αρσενικού	TMA <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> As <sup>+</sup>
Αρσενοσάκχαρα	As-sugar	Διάφορες δομές σακχάρων

### **2.30 Τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού**

Η τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού εξαρτάται από ένα αριθμό παραγόντων. Οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες είναι η οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το αρσενικό και η μορφή των ενώσεων του (ανόργανη ή οργανική). Επίσης, η τοξικότητα σχετίζεται με τη φυσική κατάσταση των ενώσεων (αέρια, υγρή ή στερεή), το μέγεθος των σωματιδίων, όταν πρόκειται για στερεή κατάσταση, το ρυθμό απορρόφησης και απομάκρυνσης των ενώσεων από τα κύτταρα και τη διαλυτότητά τους.[58-60] Το αρσενικό συναντάται με τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις, -3, 0, +3, +5. Οι τρισθενείς μορφές του αρσενικού, θεωρούνται τοξικότερες από τις πεντασθενείς. Συγκεκριμένα, το ανόργανο As(III) είναι εξήντα φορές πιο τοξικό σε σχέση με το ανόργανο As(V).[61-62] Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το As(III) παρουσιάζει μεγαλύτερη κατακράτηση από τα κύτταρα συγκριτικά με το As(V). Για το λόγο αυτό, το AsH<sub>3</sub> αποτελεί την πιο τοξική ένωση του

αρσενικού. Επιπρόσθετα, οι ανόργανες ενώσεις παρουσιάζονται τοξικότερες των οργανικών, κατά εκατό περίπου φορές. Τα ανόργανα είδη του στοιχείου, κατέχουν την ιδιότητα να μεθυλιώνονται μέσα στον οργανισμό σε MMA(V) και DMA(V). Τα δύο τελευταία, αποβάλλονται από τον ανθρώπινο οργανισμό πιο γρήγορα (περίπου δύο ημέρες) από ότι οι ανόργανες μορφές (περίπου δύο εβδομάδες). Επομένως, η μεθυλίωση προς MMA(V) και DMA(V), αποτελεί ένα μέσο για την αποτοξίνωση του οργανισμού από το αρσενικό.

Ωστόσο, τελευταίες μελέτες υποστηρίζουν ότι κατά τη μεθυλίωση των ανόργανων μορφών, σχηματίζονται και επιπλέον οργανικά μεθυλιωμένα είδη. Πρόκειται για τα MMA(III) και DMA(III), τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα στάδια της διαδικασίας της μεθυλίωσης. Πρόκειται για δύο ενώσεις οι οποίες θεωρούνται τοξικότερες από τις ανόργανες μορφές του αρσενικού. Ο βαθμός ωστόσο στον οποίο οι μεθυλιωμένες τρισθενείς δομές του αρσενικού συνεισφέρουν στην παρατηρούμενη τοξικότητα, αποτελεί ένα θέμα το οποίο είναι απαραίτητο να αποσαφηνιστεί. Τέλος, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι οι ενώσεις αρσеноβεταΐνη και αρσеноχολίνη παρουσιάζουν πολύ μικρή τοξικότητα, καθώς αποβάλλονται ακαριαία από το σώμα.[58-61]

### **2.31 Βιβλιογραφία**

- [1] J. Gauglhofer, in *Metals and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, (Eds: E. Merian), Weinheim Wiley-VCH: Weinheim, 1991, pp 853.
- [2] E. Berman, *Toxic Metals and their Analysis*, Heyden: London, 1980.
- [3] S. L. Brauer, K. E. Wetterhahn, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, *113*, 3001.
- [4] A. Anthemidis, G. Zachariadis, J. Kougoulis, J. Stratis, *Talanta* 2002, *57*, 15.
- [5] P.W. J. M. Boumans, *Line Coincidence tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, (2nd edn), Oxford University Press: Oxford, 1984.
- [6] V. Orescanin, L. Mikelic, S. Lulic, M. Rubcic, *Anal. Chim. Acta* 2004, *527*, 125.
- [7] A. Padarauskas, A. Judzentiene, E. Naujalis, V. Paliulionyte, *J. Chromatogr. A* 1998, *808*, 193.
- [8] S. Cathum, C. Brown, W. Wong, *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, *373*, 103.



- [9] E. Castillo, M. Granados, J. Cortina, *Anal. Chim. Acta* 2002, 464, 197.
- [10] Sunderman F.W, Nickel in, : E. Merian (eds.), *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, Weinheim Wiley-VCH, 1991
- [11] Gordon, G.; Kieffer, R.; Rosenblatt D. H. *The Chemistry of Chloride Dioxide*, *Progress in Inorganic Chemistry*; Wiley-Interscience: New York, 1972; p 15.
- [12] Haag, W. R.; Hoigne. J. *Environ. Sci. Technol.* 1983, 17, 261-268.
- [13] Joyce, R. J.; Dhillon, H. S. *J. Chromatogr., A* 1994, 671, 165-171.
- [14] World Health Organization. *Disinfectants and Disinfection By-Products*; International Programme on Chemical Safety Environmental Health Criteria 216; Geneva, Switzerland, 2000.
- [15] World Health Organization. *Disinfection del'eau*; Local Authorities, Health and Environment Briefing Pamphlet Series, 3; Geneva, Switzerland, 1995.
- [16] World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*; Geneva, Switzerland, 1993.
- [17] WHO. IARC. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans Geneva : World Health Organization, 1990
- [18] B.N. Ames, R. Magaw, L.S.Gold, Ranking possible carcinogenic hazards, *Science*, 29 2000 288
- [19] Q. Liu, L.M. Schurter, C.E. Muller, S. Aloisio, JS Fransiso, D.W. Margerum. Kinetics and Mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogens sulfite, iodide and nitrate ions. *Inorg. Chem.* 40 2001, 4436-42
- [20] U. Gunten. Ozonation of Drinking water, *Water Res.* 37 2003 1467-1487
- [21] W.H. Glaze, H.S. Weineberg, J. Garangagh, Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation. *J. Amer. Water Works Assoc* 85 1993 96-103
- [22] USEPA, National Primary drinking water regulations : Final rule, federal register, 54 1989 27485-541
- [23] EU official Journal of the European Community L 330 : Directive 98 1998 83.

- [24] Pyrzynska K, *Anal. Sci.* 2007 23 631-637
- [25] Akoto O., Adijiah J., *Acta Aliment.* 2007 36 231-236
- [26] Jamali M.K., Kazi T.G., Afridi H.I., Arain M.B., Jalbani. N, Memon A.R., *J. Environ. Sci. Health* 2007 42A 649-659
- [27] Ramesh A., Mohan K.R., Sessaiah K., Jegakumar N.D, *Anal Lett.* 2001 34 219-229
- [28] Yanaga M., Iwana M., Takiguchi K., Noguchi M., Omori T. *J. Radioan. And NuclChem* 1998 231 I(1-2) 187-189
- [29] Hennebruder K., Wennrich R., Mattusch J., Stark H., Engewald W., *Talanta* 2004 63 309-316
- [30] Scheinberg H., Morell A.G., *Inorganic Biochemictry Elsevier, Amsterdam* 1973
- [31] Janana J., Ruzicka J., *Anal Chim Acta* 1982 139 105
- [32] Hassan S.S.M., *Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry*, Ellis Horwood, Chichester, England, 1984
- [33] Fang Z., Xu S., Zhang S., *Anal Chim Acta* 1984 164 41
- [34] Minoura K., Fukushima K., *Chikmy Kagaku* 1988 22 47
- [35] Asan A., Andac M., Isildak I., *Anal Scien.* 2001 17 1125
- [36] Carson B.H., Ellis H.V., Mccan J.L., *Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*, Lewis Publishers Inc., Michigan, 1986
- [37] Cadore S., Goi R.D., Baccani N., *J. Braz. Chem. Soc.* 2005 165 957
- [38] Vanstadin J.F., Talzaand R.E., *Talanta* 2004 64 1203
- [39] Lu X. Wang Z. Geng Z., Kang. J., Cao J., *Talanta* 2000 52 411
- [40] Sunderman F.W, Nickel in, : E. Merian (eds.), *Metals and their compounds in theenvironment: occurrence, analysis and biological relevance*, Weinheim Wiley-VCH, 1991, 1101-1127
- [41] Buhlmann P., Pretsch E., Bakker E., *Chem Rev.* 1998 98 1593-1687
- [42] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., *Foundamentals of Analytical chemistry*, 7th edition., Saunders College Publishing, USA, 1996 p. 75
- [43] Friedrich K.O., Zinc in, : E. Merian (eds.), *Metals and their compounds in theenvironment: occurrence, analysis and biological relevance*, Weinheim Wiley-VCH, 1991, 1309-1349

- [44] Sunderman F.W, Selenium in, : E. Merian (eds.), *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*, Weinheim Wiley-VCH, 1991
- [45] J. Auger, W. Yang, I. Arnault, F. Pannier & M. Potten – Gautier, *Journal of Chrom. A* 1032 2004 103-107
- [46] Y. Cai, M. Cabanas, J.L. Fernandez- Zurid, M. Abalos, J.M. Bayona, *Analytical chimika acta* 314 1995 183-192
- [47] H. Chassaigne, C. Cherg, C. Bordin, A.R. Rodriguez, *J. of Chrom.*, 976 2002 409-422
- [48] F. Gosgett, P. Frascarolo, S. Polati, R. Aigotti, V. Giannotti, P. Palma, C. Baiocchi, M.C. Gennaro, *Food Chem.* 105 2007 1738-1747
- [49] F.H Nielsen, *Clin. Biochem. Nutr. Aspects Trace Elem.* 6 1982 379
- [50] B. Wehli and W. Stumn *Geochim Cosmochim. Acta* 53 1989 69
- [51] B. Langerkvist, G.F. Nordberg and V.B. Vouk in L. Friberg, G.F. Nordberg and V.B. Vouk (eds) *Handbook on the Toxicology of Metals*, 2 1986 638-663
- [52] G.R Willsky, P.A. White and B.C. McCabe, *J. Biol. Chem.* 259 1984 13272
- [53] J.F. Jen, S.M. Yand, *Anal. Chim. Acta* 289 1994 97-104
- [54] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, *Talanta*, 58, 2002, 201-235.
- [55] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, *Talanta*, 58, 2002, 201-235.
- [56] C.K. Jain, I. Ali, *Wat.Res.* 34, No. 17, 2000, 4304-4312.
- [57] U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Environmental Medicine, October 2000.
- [58] W.R. Cullen and K.J. Reimer, *Chem.Rev.* 1989, 89, 713-764.
- [59] I. Pizarro, M. Gómez, C. Camara, M.A. Palacios, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 495, 85-98.
- [60] C.B' Hymer, J.A. Caruso, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1045, 1-13.
- [61] M. Vahter, *Toxicology*, 2002, 181-182, 211-217.
- [62] C. Steinmaus, Y. Yuan, D. Kalman, R. Atallah, and A. Smith, *Cancer Epidemiol.*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΑΝΙΟΝΤΙΚΕΣ ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

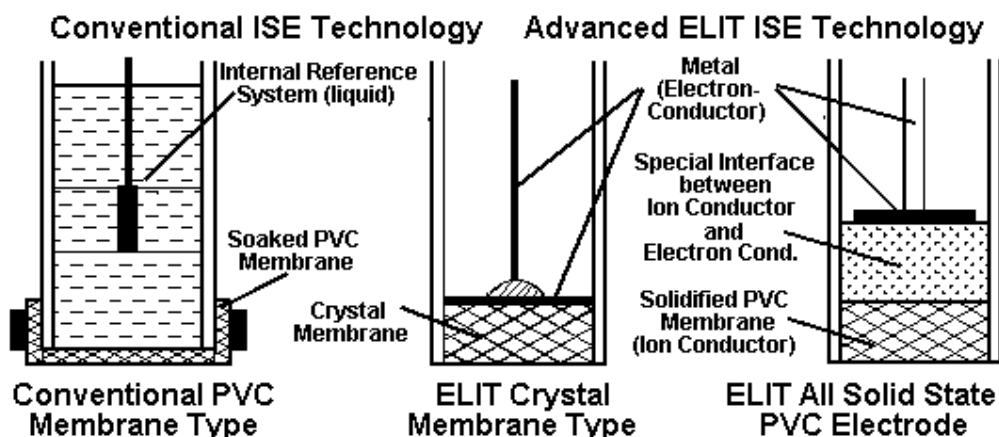
#### 3.1 Εκλεκτικές Ανιονικές Μembrάνες

Οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων είναι ένα αναλυτικό εργαλείο με πολύ σημαντική αναλυτική και περιβαλλοντική εφαρμογή, καθώς τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερες δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά παρουσιάζουν τη σπουδαία δράση τους στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών στοιχείων. Η συγκεκριμένη κατηγορία χημικής ανάλυσης βασίζεται στη λειτουργία των εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων.

Τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων είναι ένας μετατροπέας (αισθητήρας) ο οποίος μετατρέπει την ενεργότητα ενός συγκεκριμένου ιόντος διαλυμένου σε ένα διάλυμα σε ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο μπορεί να μετρηθεί από ένα βολτάμετρο ή πεχάμετρο. Η τάση θεωρητικά εξαρτάται από το λογάριθμο της ιονικής ενεργότητας σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από μια ιοντική εκλεκτική μεμβράνη μαζί με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, τα οποία αποτελούν το ευαίσθητο μέρος του ηλεκτροδίου.

Τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων χρησιμοποιούνται για βιοχημικές και βιοφυσικές έρευνες όπου απαιτούνται μετρήσεις ιοντικών συγκεντρώσεων σε υδατικά διαλύματα[1].

## Ion-Selective Electrode Technology



**Σχήμα 3.1 :** Απεικόνιση διάφορων τυπών εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων

### 3.2 Κατηγοριοποίηση εκλεκτικών ηλεκτροδίων

Υπάρχουν διάφοροι τύποι εκλεκτικών ηλεκτροδίων τα σημαντικότερα εκ των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω :

*Glass membrane* ( Μεμβράνη Γυαλιού )

Οι γυάλινες μεμβράνες φτιάχνονται από ένα ιοντο ανταλλακτικό τύπο γυαλιού ( πυριτικό ή χαλαζία). Ο τύπος αυτού του ηλεκτροδίου έχει καλή εκλεκτικότητα αλλά μόνο για μερικά κατιόντα μονού φορτίου κυρίως  $H^+$ ,  $Na^+$  και  $Ag^+$ . Τα γυαλιά χαλαζία έχουν επίσης εκλεκτικότητα για μεταλλικά ιόντα διπλού φορτίου όπως  $Pb^{+2}$  και  $Cd^{+2}$ . Η μεμβράνη γυαλιού έχει εξαιρετική χημική αντοχή και μπορεί να λειτουργήσει και σε πολύ σκληρές συνθήκες. Ένα πολύ συχνό παράδειγμα αυτού του τύπου ηλεκτροδίου είναι το ηλεκτρόδιο γυαλιού pH.

*Κρυσταλλικές μεμβράνες*

Οι κρυσταλλικές μεμβράνες δημιουργούνται από μονό- ή πολύ κρυσταλλίτες ενός μόνου υποστρώματος. Έχουν πολύ καλή εκλεκτικότητα γιατί μόνο ιόντα τα οποία μπορούν να εισέλθουν στην κρυσταλλική δομή μπορεί να επεμβούν στην απόκριση του ηλεκτροδίου. Η εκλεκτικότητα των κρυσταλλικών μεμβρανών μπορεί να είναι τόσο για κατιόντα όσο και για ανιόντα της ουσίας που δεσμεύει η μεμβράνη. Ένα παράδειγμα είναι το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο φθορίου βασισμένο σε κρύσταλλο  $LaF_3$ .

*Ενζυμικά ηλεκτρόδια*

Τα ενζυμικά ηλεκτρόδια δεν είναι πραγματικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων αλλά σχετίζονται με το θέμα των ηλεκτροδίων ιόντων. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο έχει ως μηχανισμό διπλής αντίδρασης ένα ένζυμο που αντιδρά με μια συγκεκριμένη ουσία και το προϊόν της αντίδρασης ανιχνεύεται από ένα πραγματικό ηλεκτρόδιο ιόντων όπως τα pH εκλεκτικά ηλεκτρόδια. Όλες αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα σε μια ειδική μεμβράνη η οποία καλύπτει το πραγματικό ηλεκτρόδιο ιόντος και για αυτό το λόγο τα ενζυμικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια θεωρούνται πολλές φορές ιοντο ανταλλακτικά. Ένα παράδειγμα είναι το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο γλυκόζης[1-2].

### **3.3 Ιοντο ανταλλακτικές μεμβρανικές ρητίνες**

Οι ιοντανταλλακτικές ρητίνες βασίζονται σε ειδικές πολυμερικές μεμβράνες οι οποίες περιέχουν μια συγκεκριμένη ιονο- ανταλλακτική ουσία – ρητίνη. Αυτού του είδους το ηλεκτρόδιο είναι το πιο διαδεδομένο. Η χρήση αυτών των ειδικών ρητινών επιτρέπει την προετοιμασία εκλεκτικών ηλεκτροδίων για πολλά διαφορετικά ιόντα, τόσο μονοατομικά όσο και πολυατομικά. Επίσης είναι τα πιο διαδεδομένα για ανιοντική εκλεκτικότητα. Πάντως τέτοιου είδους ηλεκτρόδια έχουν χαμηλή χημική και φυσική αντοχή όπως και χρόνο ζωής. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο καλίου, βασισμένο σε βαλινομυκίνη που δρα ως ανιοανταλλακτικό αντιδραστήριο. Ο συγκεκριμένος τύπος μεμβρανικού ηλεκτροδίου εφαρμόζεται στην συγκεκριμένη εργασία.

Στην πράξη υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μέτρηση και μερικά ηλεκτρόδια ακόμα και από την ίδια παρτίδα μπορεί να διαφέρουν ως προς τις ιδιότητες τους. Διαρροές ανάμεσα στο βινύλιο και τον τοίχο του τριχοειδούς, έχει ως αποτέλεσμα την είσοδο οποιουδήποτε ιόντος, έτσι ώστε το γαλβανόμετρο να μη δείχνει καμία αλλαγή ανάμεσα στα διάφορα διαλύματα βαθμονόμησης απαιτώντας την απόρριψη του γαλβανομέτρου. Παρομοίως η χρήση του ηλεκτροδίου ιόντων με το βινύλιο βαθμιαία αδρανοποιείται με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να χάνει την ευαισθησία του. Η απόκριση του ηλεκτροδίου και του γαλβανομέτρου είναι θερμο- αναισθητές και επηρεάζεται με το χρόνο για αυτό απαιτείται επαναβαθμονόμηση συχνά κατά

τη διάρκεια μετρήσεων, τουλάχιστον μια βαθμονόμηση δείγματος πριν και μετά τον έλεγχο κάθε δείγματος. Από την άλλη μετά τη βύθιση στο διάλυμα υπάρχει ένας μεταβατικός χρόνος αποκατάστασης ισορροπίας περίπου 5 λεπτά έως ότου το ηλεκτρόδιο και το γαλβανόμετρο να ισορροπήσουν[3].

### **3.4 Παρεμποδίσεις**

Το πιο σημαντικό πρόβλημα που περιορίζει τη χρήση εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων είναι η παρεμπόδιση από άλλα ανεπιθύμητα ιόντα. Τα μη εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων είναι εντελώς ιοντικά εξειδικευμένα. Όλα είναι ευαίσθητα σε όλα τα ιόντα που έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες σε ένα βαθμό ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό της ομοιότητας. Οι περισσότερες από τις παρεμποδίσεις είναι αρκετά ασθενής ώστε να αγνοηθούν αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις το ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι πιο ευαίσθητο στο παρεμποδίζον ιόν από ότι στο επιθυμητό ιόν απαιτώντας την παρουσία του παρεμποδίζοντος ιόντος σε χαμηλές συγκεντρώσεις ή την απουσία του.

Στην πράξη η σχετική ευαισθησία των διαφόρων τύπων ηλεκτροδίων στα διάφορα παρεμποδίζοντα ιόντα είναι γνωστή και πρέπει να ελέγχεται σε κάθε περίπτωση. Πάντως ο ακριβής βαθμός παρεμπόδισης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες παρεμπόδισης και διόρθωσης.

Σε αντίθεση ο υπολογισμός του σχετικού βαθμού παρεμπόδισης της συγκέντρωσης του παρεμποδίζοντος ιόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας οδηγός για να προσδιοριστεί αν ο προσεγγιστικός βαθμός της παρεμπόδισης επιτρέπει αξιόπιστα αποτελέσματα ή αν χρειάζεται ο επανασχεδιασμός του πειράματος έτσι ώστε να μειωθεί η επίδραση των παρεμποδίζοντων ιόντων. Το ηλεκτρόδιο νιτρικών ενοχλείται από αρκετές ιονικές παρεμποδίσεις όπως : χλωριούχα, φθοριούχα, και θειικά. Αυτές οι παρεμποδίσεις καθιστούν το ηλεκτρόδιο σχεδόν άχρηστο. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα τα νιτρικά μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας εκλεκτικά ηλεκτρόδια αέριας αμμωνίας. Αυτή η τεχνική επιτρέπει στο χρήστη να προσδιορίσει τόσο την αμμωνία όσο και τα νιτρικά ιόντα, πάνω από 20ppm σε αμμωνιακά ιόντα ( αντίστροφη νιτροποίηση). Σε pH 12-13 όλα τα αμμωνιακά ιόντα σε δείγμα μετατρέπονται σε αέρια αμμωνία και ανιχνεύονται από το ηλεκτρόδιο[1-3].

### **3.5 Τεχνητές μεμβράνες**

Οι τεχνητές μεμβράνες γνωστές ως συνθετικές μεμβράνες είναι συνθετικά δημιουργημένες μεμβράνες οι οποίες συνήθως προορίζονται για μεθόδους διαχωρισμού στο εργαστήριο ή στη βιομηχανία. Οι συνθετικές μεμβράνες έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για μικρής ή μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διαδικασίες από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Μια μεγάλη ποικιλία από συνθετικές μεμβράνες είναι γνωστές. Μπορούν να παρασκευαστούν από οργανικά υλικά όπως πολυμερή και υγρά, όπως και από ανόργανα υλικά. Οι περισσότερες εμπορικές αξιοποιήσιμες συνθετικές μεμβράνες στη βιομηχανία διαχωρισμού είναι φτιαγμένες από πολυμερή δομές. Μπορούν να ομαδοποιηθούν βασισμένες στην επιφανειακή χημεία, στη δομή, τη μορφολογία και την πολυμερή δομή. Τόσο οι χημικές όσο και οι φυσικές ιδιότητες των συνθετικών μεμβρανών όσο και των διαχωριζόμενων σωματιδίων όπως και ο λόγος χρήσης τους προσδιορίζουν τη συγκεκριμένη διαδικασία μεμβρανικού διαχωρισμού. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι λόγοι δημιουργίας μεμβρανών είναι η πίεση και η κλιμάκωση συγκέντρωσης. Η αντίστοιχη διαδικασία μεμβράνης είναι γνωστή ως φιλτράρισμα. Οι συνθετικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες διαχωρισμού μπορεί να είναι διαφορετικής γεωμετρίας με την αντίστοιχη διαμόρφωση ροής. Επίσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάση της εφαρμογής τους και του συστήματος διαχωρισμού. Οι πιο γνωστές συνθετικές διαδικασίες διαχωρισμού μεμβρανών περιλαμβάνουν καθαρισμό νερού, αντίστροφη ώσμωση, αποπρωτονίωση φυσικού αερίου, απομάκρυνση μικρών σωματιδίων με μικροφιλτράρισμα ή υπερδιήθηση απομάκρυνσης μικροοργανισμών από προϊόντα διατροφής και διάλυσης[4].

### **3.6 Τύποι Μεμβρανών και Δομή**

Οι συνθετικές μεμβράνες μπορούν να φτιαχτούν από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών υλικών. Μπορεί να φτιαχτεί από οργανικά ή ανόργανα υλικά συμπεριλαμβανομένων στερεών όπως μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή ετερογενή στερεά και υγρά. Οι κεραμικές μεμβράνες δημιουργούνται από ανόργανα υλικά όπως οξείδια του ζirkονίου. Οι κεραμικές μεμβράνες είναι πολύ ανθεκτικές σε σκληρές συνθήκες ( οξέα, ισχυρούς διαλύτες). Είναι πολύ σταθερά χημικά, θερμικά, μηχανικά και βιολογικά. Αν και οι κεραμικές



μεμβράνες έχουν μεγάλο βάρος και η παραγωγή τους είναι ακριβή ωστόσο η χρήση τους είναι φιλική προς το περιβάλλον και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

Οι υγρές μεμβράνες αναφέρονται σε συνθετικές μεμβράνες μη εύκαπτου υλικού. Διάφορου τύπου μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία : γαλάκτωμα υγρών μεμβρανών, ακινητοποιημένες υγρές μεμβράνες, λιωμένα άλατα και ίνες υγρών μεμβρανών. Οι υγρές μεμβράνες αν και μελετώνται σε μεγάλο βαθμό έχουν περιορισμένες εμπορικές εφαρμογές αλλά είναι πολύ εύχρηστες σε πειραματικές διαδικασίες .

Οι πολυμερείς μεμβράνες οδηγούν την βιομηχανία διαχωρισμού μεμβρανών γιατί είναι πολύ ανταγωνιστική σε παρουσία και οικονομία. Υπάρχουν πολλές διαθέσιμες μεμβράνες αλλά η επιλογή του κατάλληλου τύπου μεμβράνης δεν είναι ένα ασήμαντο θέμα. Το πολυμερές πρέπει να έχει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Το πολυμερές μερικές φορές πρέπει να προσφέρει χαμηλή συγγένεια πρόσδεσης για διαχωρισμένα μόρια (όπως στην περίπτωση βιοτεχνολογικών εφαρμογών )και πρέπει να αντέχει τη δύσκολη διαδικασία καθαρισμού. Πρέπει να είναι συμβατή με τη τεχνολογία της μεμβράνης που έχει επιλεγεί. Το πολυμερές πρέπει να είναι μια σχηματισμένη μεμβράνη που θα έχει ακαμψία αλυσίδας, αλληλεπίδραση αλυσίδας, στερεοχημική κανονικότητα και πολικότητα στις δραστικές της ομάδες. Τα πολυμερή μπορούν να σχηματίσουν άμορφες και ημικρυσταλλικές δομές(μπορεί να έχουν διαφορετική θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού) επηρεάζοντας τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Το πολυμερές πρέπει να είναι αποκτήσιμο και λογικού κόστους σε σχέση με το χαμηλό κόστος της διαδικασίας διαχωρισμού μεμβρανών. Πολλές μεμβράνες παράγονται και ως συμπολυμερή για να βελτιώνουν ιδιότητες τους. Το πιο κοινά πολυμερή στη μεμβρανική σύνθεση είναι τα :cellulose acetates, nitrates και esters (CA,CN και CE), polysulfone (PS), polyether sulfone (PES), polyacrylonitrile ( PAN), polyamide, polyimide, polyethylene και polypropylene ( PE και PP), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride ( PVDF), polyvinylchloride (PVC)[5].

### **3.7 Εκλεκτικές Μεμβράνες Ιόντων**

Οι χημικοί αισθητήρες ιόντων είναι μικροαναλυτικές συσκευές οι οποίες μπορούν να δίνουν πληροφορίες για την παρουσία συγκεκριμένων

συμπλόκων ιόντων σε δείγματα συμπλόκων. Η χρήση των εκλεκτικών μεμβρανών είναι πολύ συχνή καθώς χρησιμοποιούνται ως ποτενσιομετρικοί αισθητήρες κατά τη διάρκεια πειραματικών αναλύσεων όπως και στη βιομηχανία, στον έλεγχο διαδικασιών και περιβαλλοντικού ελέγχου. Η εκλεκτική μεμβράνη ιόντων είναι το κύριο συστατικό όλων των ποτενσιομετρικών αισθητήρων ιόντων επιδεικνύοντας την προτίμηση με την οποία ο αισθητήρας ανταποκρίνεται στον αναλυτή παρουσία διαφόρων παρεμποδιστικών ιόντων από το δείγμα[1].

### **3.8 Χαρακτηριστικά Ποιότητας Μεμβρανών**

#### *Εκλεκτικότητα*

Η εκλεκτικότητα είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, καθώς συχνά προσδιορίζει αν είναι πιθανή μια αξιόπιστη μέτρηση για το δείγμα ή όχι.

#### *Εύρος γραμμικής απόκρισης*

Σε υψηλές και χαμηλές ενεργότητες ιόντων στόχων υπάρχουν αποκλίσεις από τη γραμμικότητα. Τυπικά η εκλεκτική μεμβράνη επιδεικνύει γραμμική απόκριση ανάμεσα σε  $10^{-1}$  M-  $10^{-5}$  M.

Το εύρος μέτρησης ορίζεται ως η ενεργή αναλογία κατώτερου και ανώτερου όριου ανίχνευσης και σχεδόν αποκρίνεται στο εύρος όπου η μεμβράνη αποκρίνεται σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst. Όσο περισσότερο ένα παρεμποδιστικό ιόν δεσμεύεται, τόσο μικρότερο γίνεται το εύρος μέτρησης. Για αυτό το μέγιστο εύρος επιτυγχάνεται αν το παρεμποδιστικό ιόν δεν είναι συνδεδεμένο καθόλου στον ιονομεταφορέα.

Το μέγιστο εύρος μέτρησης δεν επηρεάζεται από τη σταθερά σχηματισμού συμπλόκου του ιονοφόρου. Υποθέτοντας ότι οποιαδήποτε σύνδεση του μεταφορέα με τα παρεμποδίζοντα ιόντα μπορεί να παραληφθεί, το μετρούμενο εύρος μπορεί δύσκολα να επεκταθεί ψάχνοντας ιονοφόρα με διαφορετικές ιδιότητες σύνδεσης.

Σημαντικό ρόλο παίζει η φύση της μεμβράνης το είδος και η συγκέντρωση του παρεμποδιστικού ηλεκτρολύτη όπου περιορίζει το μέγιστο μετρούμενο εύρος. Διαφορετικοί πλαστικοποιητές έχουν βρεθεί να εισάγουν σημαντικά διαφορετικά μετρούμενα εύρη.

#### *Όρια ανίχνευσης*

Το όριο ανίχνευσης είναι της τάξης του  $10^{-5}$ -  $10^{-6}$  Μ για τις περισσότερες μεμβράνες. Το παρατηρούμενο όριο ανίχνευσης συχνά ρυθμίζεται από την παρουσία άλλων παρεμποδιστικών ιόντων ή ακαθαρσιών. Κάθε εκλεκτική μεμβράνη ιόντων έχει ένα χαμηλό και ένα υψηλό όριο ανίχνευσης όπου η απόκριση ξεκινά να αποκλίνει σημαντικά από την κλίση κατά Nernst. Γενικά υπάρχει ένα εύρος ενεργοτήτων όπου η μεμβράνη αρχίζει να χάνει την ευαισθησία της σε σχέση με το βασικό ιον. Σύμφωνα με τη IUPAC το όριο ανίχνευσης ορίζεται από την τομή των 2 εξαγόμενων γραμμικά βαθμονομημένων καμπυλών.

#### *Χαμηλό όριο ανίχνευσης*

Υπάρχουν 2 κύριες πιθανές εξηγήσεις για την απώλεια κλίσης απόκρισης κατά Nernst σε χαμηλές ενεργότητες βασικών ιόντων που είναι (α) η διαταραχή της ενεργότητας δείγματος στη μεσόφαση από τη μεμβράνη και (β) παρεμπόδιση από συναγωνίζοντα ιόντα του δείγματος. Ο πιο πιθανός λόγος για το πρώτο αποτέλεσμα είναι η σταθερή απελευθέρωση χαμηλού ποσού βασικών ιόντων από τη μεμβράνη στο δείγμα. Αν και η εξίσωση του Nernst ισχύει και σε αυτήν την περίπτωση, η ενεργότητα του ιόντος στη μεσόφαση είναι σχετικά υψηλότερη από ότι στο εσωτερικό της μεμβράνης, έτσι ώστε η απόκριση της μεμβράνης δεν εξαρτάται από αλλαγές στην ενεργότητα του δείγματος.

#### *Ανώτερο όριο ανίχνευσης*

Για κατιονικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια μεμβράνης, το ανώτερο όριο ανίχνευσης είναι μια συνέπεια μιας διαδικασίας όπου τόσο το βασικό όσο και το παρεμποδιστικό ανιόν δεσμεύονται, από το δείγμα στην εκλεκτική μεμβράνη ιόντων, με αποτέλεσμα να οδηγείται σε ένα χάσιμο της μεμβρανικής εκλεκτικότητας[1].

### **3.9 Κατηγοριοποίηση Εκλεκτικών Μεμβρανών**

Οι μεμβράνες οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες μεμβρανών :

- Στερεές μεμβράνες ( π.χ. μεμβράνες από γυαλί ή από κρύσταλλο)
- Υγρές Μεμβράνες ( περιέχουν υγρό ιονανταλλάκτη, ουδέτερο ή φορτισμένο ιονομεταφορέα)
- Μεμβράνες σε ειδικό ηλεκτρόδιο ( αερίου- sensing) ή ενζυμικού ηλεκτροδίου

### **3.10 Υγρές μεμβράνες.**

Τα ηλεκτρόδια υγρών μεμβρανών πρόκειται για αμιγής υγρές οργανικές φάσεις με ιδιότητες ιονανταλλαγής, οι οποίες φάσεις είναι σταθεροποιημένες ενάντια στο εξωτερικό διάλυμα σε μια πολυμερή ή κεραμική μεμβράνη. Το κύριο συστατικό της ηλεκτροενεργής μεμβράνης είναι ένα φορτισμένο ή αφόρτιστο σύμπλοκο, το οποίο είναι ικανό να προσδένει ιόντα αντίστροφα και να τα μεταφέρει μέσω της οργανικής μεμβράνης. Το σύμπλοκο αυτό λέγεται ιονοφόρο ή ιονομεταφορέας. Υπάρχουν 2 είδη ιονοφόρου : Ένα φορτισμένο ( συνήθως υγρός ανταλλάκτης) και ουδέτεροι μεταφορείς. Είναι ευκίνητα τόσο ελεύθερα όσο και στη συνδεδεμένη μορφή τους. Έτσι οι κινητικότητες όλων των ειδών είναι μέρος του συντελεστή εκλεκτικότητας μαζί με μια ισορροπία ιονανταλλαγής. Οι ευκίνητες προσδεδεμένες περιοχές διαλύονται σε ένα κατάλληλο διαλύτη και συνήθως παγιδεύονται σε μια μήτρα οργανικού πολυμερούς. Οι μετρήσεις ιονικής ενεργότητας γίνονται κυρίως σε υδατικό διάλυμα έτσι όλοι οι μεμβρανικοί υποκαταστάτες είναι λιπόφιλοι. Για αυτό η κύρια αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα στο νερό και τη λιπόφιλη μεμβράνη που περιέχει το ιονοφόρο είναι η κύρια διαδικασία εξαγωγής.

Οι τυπικές πολυμερές μεμβράνες βασίζονται σε PVC και πλαστικοποιητή. Τέτοιες μεμβράνες είναι περίπου όμοιες με την υγρή φάση γιατί οι συντελεστές διάχυσης για διαλυμένα χαμηλού μοριακού βάρους ιονοφόρα είναι της τάξης των  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. Ένας κατάλληλος

πλαστικοποιητής προστίθεται στη μεμβράνη για να διασφαλιστεί η κινητικότητα του ελεύθερου και συμπλοκοποιημένου ιονοφόρου. Προσδιορίζει την πολικότητα της μεμβράνης και προσδίδει κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες στη μεμβράνη. Το ιονοφόρο είναι συνήθως παρόν σε ποσοστό 1% το οποίο είναι σχετικά μικρό συγκρινόμενο με άλλες μεμβράνες. Μια κατιονική εκλεκτική μεμβράνη μπορεί να περιέχει ένα αλάτι λιπόφιλου ανιόντος και υδροφοβικού κατιόντος το οποίο βελτιώνει την απόδοση της μεμβράνης. Αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα πολυμερή ( πολυσιλοξάνια, πολυστυρένια, DMMA, πολυαμίδιο, πολυιμίδιο) το PVC είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο λόγω της απλότητας της μεμβρανικής προετοιμασίας. Μέσα από τους ιονομεταφορείς, τα ηλεκτρικά ουδέτερα ιονοφόρα έχουν βρει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής ως εκλεκτικές υγρές μεμβράνες π.χ. στην κλινική χημεία, ηλεκτροφυσιολογία, ως ανιχνευτές σε ιοντική χρωματογραφία, σε διαδικασίες εκλεκτικής μεταφοράς μέσω τεχνητών και βιολογικών μεμβρανών[7].

### **3.11 Παράγοντες που επιδρούν στη λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανικών ιόντων**

Η λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανικών ιόντων επηρεάζεται ποικιλότροπα από διάφορους παράγοντες όπως pH, ιονική ισχύ, θερμοκρασία, πίεση, φως κ.λ.π. Οι κυριότεροι από τους παράγοντες αυτούς μελετώνται περιληπτικά.

Οποτεδήποτε τα κατιόντα υδρογόνου και ανιόντα υδροξυλίου συμμετέχουν σε μια ισορροπία με το πρωτεύον ιόν επιδρούν στη μεμβράνη, το δυναμικό της μεμβράνης μεταβάλλεται με το pH. Για αυτό καθορίζεται μια περιοχή pH λειτουργίας κάθε μεμβράνης ( συνήθως κοντά στο ουδέτερο pH= 7), στην οποία το δυναμικό είναι πρακτικά ανεξάρτητο από το pH και χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα για την ρύθμιση του pH των μετρούμενων διαλυμάτων στην περιοχή αυτή.

Μεταβολή της θερμοκρασίας συνεπάγεται μεταβολή στο δυναμικό της μεμβράνης, επομένως και στην κλίση της καμπύλης αναφοράς. Για αυτό οι μετρήσεις όλων των διαλυμάτων πρέπει να γίνονται στην ίδια θερμοκρασία. Οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων που είναι βασισμένες σε διαλυτές πολυμερές μεμβράνες με ενσωματωμένους ιονομεταφορείς είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία

γιατί βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σε κλινικές, χημικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις[7].

### **3.12 Πολυμερής μεμβρανική μήτρα**

Αρχικά, οι υγρές μεμβράνες παρασκευάζονται υγραίνοντας πορώδη υλικά ( όπως διηθητικό χαρτί) μέσα σε διάλυμα ιονοφόρου σε ένα ομογενές υδατικό, μη πτητικό παχύρευστο οργανικό υλικό. Πολυμερή ως ομογενή μεμβρανικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά με φορτισμένους μεταφορείς. Το ποσοστό της πολυμερούς μήτρας σε μια εκλεκτική μεμβράνη ιόντων συνήθως είναι περίπου 33 % της συνολικής μάζας της.

Οι ιδιότητες των πολυμερών χαρακτηρίζονται σε μεγάλο βαθμό από τις θερμοκρασίες στις οποίες γίνονται οι κυριότερες μεταπτώσεις.

Οι πρώτες πολυμερείς μεμβρανικές μήτρες που είχαν χρησιμοποιηθεί ήταν βαλινομυκίνη σε καουτσούκ ή PVC αλλά χωρίς την προσθήκη λιπόφιλων ιοντικών περιοχών. Μέχρι εκείνη τη στιγμή το πολυμερές θεωρείτο ότι ήταν απλά μια εσωτερική μήτρα η οποία παρείχε τις αναγκαίες φυσικές ιδιότητες όπως μηχανική στήριξη και ελαστικότητα. Στις μέρες μας ωστόσο είναι γνωστό ότι χωρίς την παρουσία ανιοντικών περιοχών δεν δίνεται καλή μεμβρανική απόκριση.

Το PVC δεν είναι μόνο κατάλληλο πολυμερές για μεμβράνες αισθητήρες ιόντων. Άλλες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως πολυμερείς μήτρες στην παρασκευή μεμβρανών είναι εκτός από το PVC είναι αρωματικές πολυουρεθάνες, πολυπυρρόλια, Nafion, Tecoflex, πολυσιλοξάνια, πολυστυρένια, DMMA, πολυαμίδια κ.λ.π. Επίσης έχουν παρασκευασθεί χημικά τροποποιημένες μορφές του PVC που περιέχουν υδροξύλιο, αμίνη ή ομάδα καρβοξυλικών οξέων και έχουν συντεθεί για να βελτιώσουν τις ιδιότητες συνοχής των μεμβρανών.

Ένα σημαντικός παράγοντας που περιέχει μια πολυμερή μεμβράνη εκτός από την αναγκαία διαλυτότητα είναι ότι η θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού πρέπει να είναι κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου. Με πολυμερή υψηλής θερμοκρασίας πρέπει να χρησιμοποιηθούν πλαστικοποιητές, ενώ τα πολυμερή που έχουν θερμοκρασία χαμηλότερη μπορεί να χρησιμοποιηθούν χωρίς πλαστικοποιητές, αποφεύγοντας το μειονέκτημα της φθοράς του πλαστικοποιητή αλλά χάνοντας ταυτόχρονα την πιθανότητα τροποποίησης

της εκλεκτικότητας των ιόντων ποικίλωντας τον πλαστικοποιητή. Έχει βρεθεί ένας μεγάλος αριθμός από πολυμερή. Αν και το πολυμερές έχει μικρή επίδραση στην απόδοση της μεμβράνης, λεπτομερείς μελέτες έχουν δείξει ότι δεν δρα μόνο ως μήτρα υποστήριξης αλλά μπορεί να επηρεάζει και πολλές μεμβρανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα η πολικότητα της μεμβράνης διαφέρει σημαντικά από αυτή που έχει μόνος ο πλαστικοποιητής. Αν και το πολυμερές έχει ένα μικρό αποτέλεσμα στην απόδοση της μεμβράνης, λεπτομερείς έρευνες δείχνουν ότι δεν είναι μια μόνο αδρανής μήτρα αλλά μπορεί να επηρεάσει και πολλές μεμβρανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα η πολικότητα της μεμβράνης χωρίς πλαστικοποιητή διαφέρει σημαντικά από αυτή του πλαστικοποιητή από μόνο του. Για αυτό οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές DOS και ο- NPOE επιδεικνύουν διηλεκτρική σταθερά 4,2 και 2,1 ενώ οι τιμές για τις ανταποκρινόμενες μεμβρανικές φάσεις με 33 % PVC είναι 4,8 και 1,4. Όσο για το βαθμό σχηματισμού ζεύγους – ιόντων, είναι πολύ χαμηλότερη σε μια μεμβράνη DOS- PVC παρά μόνο σε DOS[8].

### **3.13 Χαρακτηριστικά Πολυμερών**

Στην απλούστερη μορφή τους οι επαναλαμβανόμενες μονάδες από τις οποίες αποτελούνται τα μακρομόρια συνδέονται γραμμικά. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και το PVC.

Ορισμένα πολυμερή έχουν την ικανότητα να κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης, ενώ άλλα είναι άμορφα. Όταν η θερμοκρασία εξακολουθεί να χαμηλώνει συναντάται ένα σημείο που αντιστοιχεί σε ταχείες μεταβολές πολλών φυσικών ιδιοτήτων. Κάτω από αυτό το σημείο τα πολυμερή εμφανίζουν τις ιδιότητες του γυαλιού, είναι δηλαδή σκληρά και εύθραστα. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η μεταβολή αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και έχει μεγάλη σημασία για τις εφαρμογές των πολυμερών. Πραγματικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες που είναι χαρακτηριστικές των πολυμερών εμφανίζονται μόνο στην περιοχή θερμοκρασιών που περιλαμβάνεται ανάμεσα στην υαλώδη μετάπτωση και το σημείο τήξης.

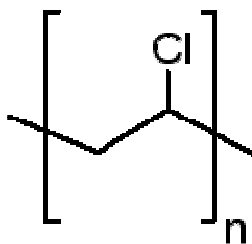
### ***PVC MEMBRANES***

Οι PVC μεμβράνες και ειδικότερα οι μεμβράνες υγρής μορφής μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση κατιόντων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, νιτρικών, ανθρακικών, οργανικών ανιόντων ή κατιόντων καθώς και σε φάρμακα.

Το PVC ανήκει στην κατηγορία των βινυλικών πολυμερών. Τα πολυμερή αυτά μαζί με τις πολυολεφίνες και το πολυστυρόλιο αποτελούν τις κυριότερες ομάδες των θερμοπλαστικών πολυμερών. Το πολυμερές που προκύπτει είναι ένα γραμμικό μόριο και περιέχει μικρό αριθμό διακλαδώσεων που προέρχονται από αντιδράσεις μεταφοράς. Όπως αποδεικνύεται πειραματικά τα μόρια του μονομερούς συνδέονται με τη διάταξη < κεφαλή-ουρά>. Το πολυβινυλχλωρίδιο είναι πολύ ευαίσθητο στην επίδραση των υπεριωδών ακτινών και της θερμότητας και χρειάζεται σταθεροποίηση.

Το PVC είναι το 3<sup>ο</sup> πιο διαδεδομένο παραγόμενο πλαστικό μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Πάνω από 50 % του κατασκευασμένου PVC χρησιμοποιείται επειδή είναι φτηνό και έχει διάρκεια και ευκολία συναρμολόγησης.

Μπορεί να γίνει πιο μαλακό και ελαστικό με την προσθήκη πλαστικοποιητή με τους πιο διαδεδομένους να είναι οι phthalates. Σε αυτήν την μορφή χρησιμοποιούνται για ρουχισμό και ταπετσαρίες καθώς και για ελαστικά ρούχα, πατώματα κ.λ.π.[1-3]



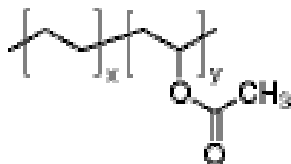
**Σχήμα 3.2** Χημικός Τύπος του PVC

#### **EVA MEMBRANES**

Ο πολυμερισμός του πολυαιθυλενίου οδηγεί σε γραμμικά πολυμερή. Στην πραγματικότητα ωστόσο το πολυαιθυλένιο αποτελείται από μακρομόρια που έχουν μεγάλο ποσοστό διακλαδώσεων. Όπως αποδεικνύεται υπάρχουν κατά μέσο όρο πενήντα μικρές διακλαδώσεις και μια μεγάλη σε κάθε μακρομόριο. Η δομή αυτή επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας και την πυκνότητα του πολυμερούς. Έχει καλή ανθεκτικότητα, ευκαμψία εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι χημικώς αδρανές. Εάν εκτεθεί στο φως ή στον αέρα



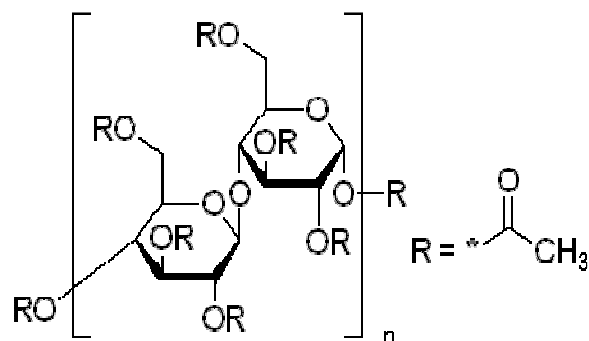
οξειδώνεται με αποτέλεσμα τη μείωση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του για αυτό έχει ανάγκη από σταθεροποίηση. Οι μεμβράνες που έχουν ως κύριο πολυμερές υλικό την EVA εμφανίζουν εξαιρετική πλαστικότητα και υψηλή μηχανική αντοχή. Εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας μετάπτωσης, από 28°C -30°C το οποίο εξαρτάται από την αναλογία ανάμεσα στη σύσταση vinyl- acetate και το αιθυλένιο η EVA χρησιμοποιείται χωρίς πλαστικοποιητή.



**Σχήμα 3.3** Χημικός Τύπος του EVA

### CTA MEMBRANES

Ο συγκεκριμένος τύπος μεμβράνης χρησιμοποιείται ευρέως ως μεμβρανικό υλικό από την αρχή της τεχνολογίας του μεμβρανικού διαχωρισμού. Ένα μεγάλο πρόβλημα με αυτή τη μεμβράνη είναι η ευαισθησία του σε μικροβιακή μόλυνση που οδηγεί σε απώλεια της διαπερατότητας. Η κυτταρίνη είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που αποτελείται από μονάδες γλυκόζης συνδεδεμένες με γραμμικά μακρομόρια. Η κάθε μονάδα μονομερούς έχει τρεις υδροξυλομάδες που μπορούν να εστεροποιηθούν με οξέα και να σχηματίσουν διάφορα παράγωγα. Με κατεργασία της κυτταρίνης με οξικό ανυδρίτη παρασκευάζεται ή τριοξική κυτταρίνη. Η τριοξική κυτταρίνη είναι κρυσταλλική ουσία διαλυτή σε ελάχιστους διαλύτες. Για να παρασκευαστεί μια μάζα που μπορεί να κατεργαστεί εύκολα η τριοξική κυτταρίνη υδρολύεται μερικώς μέχρι να σχηματιστεί η διοξική κυτταρίνη που είναι διαλυτή στην ακετόνη και συμβατή με πολλούς πλαστικοποιητές.



**Σχήμα 3.4** Χημικός τύπος του CTA

### **3.14 Πλαστικοποιητής**

Οι πολυμερές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες ιόντων περιέχουν ποσότητα πλαστικοποιητή περίπου 66 % της συνολικής μεμβρανικής σύστασης. Μεμβράνες με τέτοιο υψηλό ποσό πλαστικοποιητή έχουν τις καλύτερες φυσικές ιδιότητες και διασφαλίζουν υψηλές κινητικότητες των υποκαταστατών.

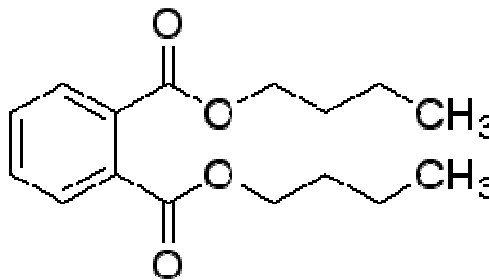
Για να σχηματιστεί μια ομογενής φάση, ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι φυσικά συμβατός με το πολυμερές π.χ. να έχει ιδιότητες πλαστικοποίησης. Αλλιώς εκλούεται παράγοντας μεμβράνες ασταθούς σύνθεσης. Για διάφορους λόγους έχει επίσης επιρροή στη συμπεριφορά εκλεκτικότητας. Πρέπει να τονίσουμε ότι η εκλεκτικότητα των μεμβρανών επηρεάζεται ισχυρά από τον πλαστικοποιητή. Για παράδειγμα η αλλαγή του πλαστικοποιητή από πολικό σε άπολο μειώνει την εκλεκτικότητα ως προς συγκεκριμένα ιόντα. Αυτή η επίδραση είναι εξαιτίας της πολικότητας του πλαστικοποιητή η οποία μπορεί να αιτιολογηθεί από την αλληλεπίδραση φορτισμένων ιόντων, με μια συνεχής σειρά διηλεκτρικών σταθερών. Σε πιο

πολικούς διαλύτες τα δισθενή ιόντα προτιμώνται από τα μονοσθενή, ένα φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται ειδικά σε λεπτά στρώματα υποκαταστατών.

Ο πλαστικοποιητής επίσης επηρεάζει το εύρος μέτρησης, το ανώτερο και κατώτερο όριο ανίχνευσης, των εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων. Πάλι η επίδραση αυτή εξαρτάται από την αλλαγή της πολικότητας των πλαστικοποιητών. Άλλος ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζεται από τον πλαστικοποιητή είναι ο σχηματισμός ζεύγους- ιόντων. Πρόκειται για τα ζεύγη ανάμεσα σε ιόντα συμπλόκων και λιπόφιλα αντισταθμιστικά ιόντα τα οποία όμως δεν επηρεάζονται σε πολικές μεμβράνες, αλλά μόνο σε άπολες. Ο σχηματισμός ζεύγους- ιόντων ή συναρμογής συμπλόκων επηρεάζει την κλίση του μηχανισμού απόκρισης. Ο σχηματισμός ζεύγους- ιόντων στη μεμβράνη μειώνει τη συγκέντρωση των ασύνδετων ιόντων και έχει παρόμοιο αποτέλεσμα με την αύξηση της σταθεράς σχηματισμού συμπλόκου. Πάντως αυτή η επιρροή είναι μη-ειδική καθώς επηρεάζει τόσο το κύριο όσο και τα παρεμποδιστικά ιόντα με αποτέλεσμα να χειροτερεύει την εκλεκτικότητα. Μια τέτοια απώλεια της εκλεκτικότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική για ιονικές περιοχές χωρίς χωρική παρεμπόδιση (όπως τα θειικά) και για ιονοφόρα που σχηματίζουν ασθενέστερα σύμπλοκα.

Τέλος η χρήση του πλαστικοποιητή εξαρτάται από το λόγο χρήσης της συγκεκριμένης μεμβράνης. Κατά τη διάρκεια μετρήσεων π.χ. σε αίμα ή ορό υπάρχει εναπόθεση φορτισμένων σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα να έχουμε αύξηση του δυναμικού. Αυτά τα αποτελέσματα είναι πιο εμφανή σε πολικούς διαλύτες. Επίσης υψηλά λιπόφιλοι διαλύτες ολισθαίνουν από τη μεμβρανική φάση, το οποίο μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας ένα πλαστικοποιητή υψηλού μοριακού βάρους ή φωτοπολυμερίζοντας το πλαστικοποιητή πριν την προετοιμασία της μεμβράνης. Οι πιο γνωστοί πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής :DOA (bis 2-ethylhexyl adipate),DOS (bis(2-ethylhexylsebacate),o-NPOE(ortho-nitrophenyloctyl ether), PGDO (epoxidized propylene glycol diolate),ESO(epoxidized soybean oil), ELO (epoxidized linseed oil). Οι περισσότεροι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι εστέρες του φθαλικού οξέος επειδή λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους έχουν μικρή πτητικότητα,είναι ελάχιστα διαλυτοί στο νερό και στους υδρογονάνθρακες[9].Ο πλαστικοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα τις συγκεκριμένης

διατριβής είναι ο dibutyl phthalate η χημική δομή του οποίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



**Σχήμα 3.5** Χημικός τύπος του πλαστικοποιητής dibutyl phthalate

### **3.15 Ανιονανταλλάκτης**

Το aliquat-336 είναι ένα μίγμα αλυσίδας 8 έως 10 άτομων άνθρακα με κυριάρχο τον αριθμό των οκτώ ανθράκων. Πρόκειται για ένα τετραμμωνιακό αλάτι το οποίο χρησιμοποιείται ως καταλύτης μεταφοράς φάσης και ως αντιδραστήριο ανταλλαγής μεταλλικών ιόντων.

Το Aliquat -336 χρησιμοποιείται ως ένας καταλύτης μεταφοράς φάσης για την καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε 1,6 εξανοδικό οξύ. Αυτή η αντίδραση είναι πιο φιλική περιβαλλοντικά με τη χρήση αυτού του αντιδραστήριου. Είναι ένα παράδειγμα χρήσης πράσινης χημείας, σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο της οξείδωσης της κυκλοεξανόλης και κυκλοεξανόνης με το νιτρικό οξύ ή το υπερμαγγανικό κάλιο, το οποίο προκαλεί επικίνδυνα απόβλητα.

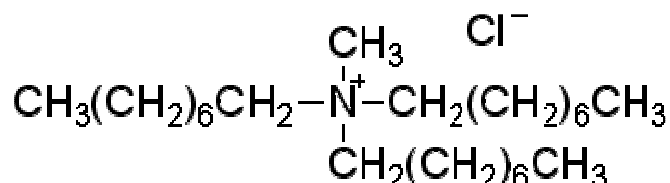
Τα τεταρτοταγή αμμωνιακά κατιόντα είναι θετικά φορτισμένα πολυατομικά ιόντα με δομή  $R_4N^+$  με το R να είναι αλκυλική ομάδα. Σε αντίθεση με τα αμμωνιακά ιόντα και τα πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής αμμωνιακά κατιόντα, τα τεταρτοταγή αμμωνιακά κατιόντα είναι μόνιμα φορτισμένα , ανεξάρτητα από το PH του διαλύματος. Τα τεταρτοταγή

αμμωνιακά κατιόντα συντίθεται από αλκυλίωση της αμμωνίας ή άλλων αμινών.

Τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα ή σύμπλοκα τεταρτοταγής αμμωνίας είναι άλατα των κατιόντων τεταρτοταγούς αμμωνία με ένα ανιόν. Χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά , απορρυπαντικά κ.α.

Στην οργανική χημεία τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα είναι καταλύτες μεταφοράς φάσης σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αμιγή συστήματα διαλυτών όπως η σύνθεση του διχλωροκαρβενίου με χλωροφόρμιο και υδροξείδιο του νατρίου.

Ένας καταλύτης μεταφοράς φάσης στην χημεία είναι ένας καταλύτης ο οποίος διευκολύνει τη μετανάστευση ενός αντιδρώντος σε ένα ετερογενές σύστημα από τη μια φάση στην άλλη όταν πραγματοποιείται η αντίδραση. Τα ιονικά αντιδρώντα είναι συχνά διαλυτά σε μια υδατική φάση αλλά αδιάλυτα στην οργανική φάση εκτός αν είναι παρόντα οι καταλύτες μεταφοράς φάσης. Οι καταλύτες μεταφοράς φάσης αναφέρονται στην επιτάχυνση της αντίδρασης μέσω του καταλύτη μεταφοράς φάσης. Οι καταλύτες μεταφοράς φάσης είναι για ανιοντικά αντιδραστήρια τα αμμωνιακά τεταρτοταγή άλατα. Οι αντίστοιχοι καταλύτες για κατιόντα είναι συχνά τα στέμματα – αιθέρες. Οι καταλύτες μεταφοράς φάσης λειτουργούν συμπυκνώνοντας το ιόν. Αυτό το σύστημα περιλαμβάνει μια υδρόφιλη εσωτερική πλευρά και μια υδρόφοβη εξωτερική. Με τη χρήση της παραπάνω διαδικασίας μπορεί κάποιος να επιτύχει γρηγορότερες αντιδράσεις, υψηλότερες αποδόσεις, δημιουργεί λιγότερα παραπροϊόντα και ελαχιστοποιείται η ανάγκη για πιο επικίνδυνους διαλύτες οι οποίοι διαλύουν όλα τα αντιδρώντα σε μια φάση, εξαλείφοντας την ανάγκη για ακριβά υλικά και περιορίζοντας τα προβλήματα αποβλήτων. Οι καταλύτες μεταφοράς φάσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι στην πράσινη χημεία επιτρέποντας τη χρήση του νερού και μειώνοντας την ανάγκη για οργανικούς διαλύτες[10].



**Σχήμα 3.6** Χημικός τύπος ανιονανταλλάκτη ALIQUAT- 336

### **3.16 Ιονοφόρο**

Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, ένας μεγάλος αριθμός από ουδέτερα ιονοφόρα με υψηλή εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα έχει αναπτυχθεί και έχει βρει πολλές εφαρμογές σε ποτενσιομετρικούς και οπτικούς αισθητήρες για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ιόντων σε μια ποικιλία δειγμάτων.

Τα ιονοφόρα παίζουν ένα ρόλο κλειδί στην εκλεκτικότητα μιας εκλεκτικής μεμβράνης ιόντων. Ο λογικός σχεδιασμός συνθετικών μεταφορέων πλεονεκτεί στη μοριακή αναγνώριση διαφορετικών στοιχείων. Η δημιουργία κοιλοτήτων και σχισμών στο ιονοφόρο οι οποίες είναι συμπληρωματικές στο μέγεθος και το φορτίο ενός συγκεκριμένου ιόντος μπορεί να οδηγήσει σε πολύ εκλεκτική αλληλεπίδραση.

Τα ιονοφόρα στην αρχή ήταν όλα μη- μακροκυκλικά, διαψεύδοντας την αρχική αντίληψη ότι τα σύμπλοκα αντιδραστήρια έπρεπε να είναι μακροκυκλικά. Οι αιθέρες στέμματα που ήταν γνωστοί για εκείνη την εποχή δεν ήταν ικανοί για χρήση σε μεμβράνες. Οι cryptands αν και ήταν υψηλά εκλεκτικοί, δεν είχαν λιποφιλικότητα και επίσης η αργή σύνδεση τους εμπόδιζε την εφαρμογή τους σε αισθητήρες μεμβρανών.

Τα ιονοφόρα παίζουν ένα ρόλο κλειδί στην εκλεκτικότητα μιας εκλεκτικής μεμβράνης ιόντων. Ο λογικός σχεδιασμός συνθετικών μεταφορέων πλεονεκτεί στην μοριακή αναγνώριση διαφορετικών στοιχείων. Για να μπορέσουν να δράσουν ως μεταφορείς ιόντων μέσα σε χημικές ή βιολογικές μεμβράνες μέσα στις οποίες τα ιόντα κινούνται εξαιτίας μιας βαθμίδωσης δυναμικού, τα ιονοφόρα πρέπει να έχουν μια δυναμική ισορροπία ανάμεσα στις ελεύθερες ενέργειες στις αλληλεπιδράσεις ιόντος- συμπλοκοποιητή και ενυδάτωσης ιόντων. Γενικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες ιόντων τόσο σε ουδέτερα όσο και σε φορτισμένα ligands. Ως ιονοφόρα μπορούν να δράσουν μόνο ενώσεις που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα[1,7,9].

Στο παράρτημα που ακολουθεί στο τέλος της εργασίας παρουσιάζονται οι συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, τόσο η χημική τους δομή όσο και η σταθερά συναρμογής τους με συγκεκριμένα μεταλλικά στοιχεία.

### **3.17 Βιβλιογραφία**

- [1] G.Horrath, V.Horrath, A.Farbas and E.Punger, Anal. Let. 21 1998 2165
- [2] E.Lindner, K.Toth and E.Punger, Dynamic characteristics of Ion- selective electrodes CRC Press, Boca Raton 1988
- [3] E.Bakker, D. Buhlmann, E. Pretsch Chem. Rev. 97 1997 3083-3132
- [4] A.Radu, A.S. Meirr, E. Bakker Anal Chem 74 2004 6402-6409
- [5] X.S Yang, A.G. Fane, K. Soldenhoff, Eng. Chem. Res 42 2003 392
- [6] R.A.Bartsch, S.P. Way, Chemical separation with liquid membranes in ACS symposium, no 642 American Chemical Society, Washington, D.C. 1996
- [7] P.R.Danesi, L. Reichely, P.G. Ricket, J. Membr. Sci. 31 1987 117
- [8] W.Walkowiak, R.A.Bartch, C.Kozlowski, J.Gega, W.A.Charewicz, J.Radioanal.Nucl.Chem. 246 2000 643-650
- [9] M.Sugiura, M. Kikhawa, S. Urita. Sep. Sci. Tech. 22 1987 2263-2268
- [10] C.A Kozlowski, W.Walkowiak, J. Membr. Sci 266 2005 143

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ**

#### **4.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ (XRF)**

Η τεχνική του φθορισμού των ακτινών Χ ( X-Ray Fluorescence) είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλον σχεδόν τον Περιοδικό Πίνακα (  $Z = 14-92$ ) αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των  $\mu\text{g/g}$  (ppm). Ως χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου θα μπορούσες να αναφερθούν ο προσδιορισμός της σύστασης μεταλλικών κραμάτων αλλά και λεπτών υμένων με τεχνολογικές εφαρμογές, ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα (έδαφος, αερολύματα που έχουν εναποτεθεί σε φίλτρα) καθώς επίσης και η μη καταστροφική ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης κ.α.



**Σχήμα 4.1** Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η ανακάλυψη των ακτινών -X από τον Roentgen έγινε το 1895. Επειδή επρόκειτο για μία άγνωστη έως τότε ακτινοβολία της δόθηκε το όνομα < X >. Η πρώτη σημαντικότερη εφαρμογή της ήταν στην ιατρική (ακτινογραφίες και αξονική τομογραφία). Η υιοθέτηση τεχνικών που χρησιμοποιούν ακτίνες -X στη χημική ανάλυση έγινε μεταγενέστερα και πάντα σε συνάρτηση με τις εξελίξεις στους τομείς της παραγωγής και της ανίχνευσης των ακτινών αυτών. Οι αναλυτικότερες αυτές εφαρμογές μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατευθύνσεις.

- A) Στην κρυσταλλογραφία ακτινών-X όπου μελετάται κυρίως η δομή κρυσταλλικών υλικών
- B) Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών -X για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα και η οποία είναι γνωστή ως XRF.

#### **4.2 Θεωρία φθορισμού ακτινών X**

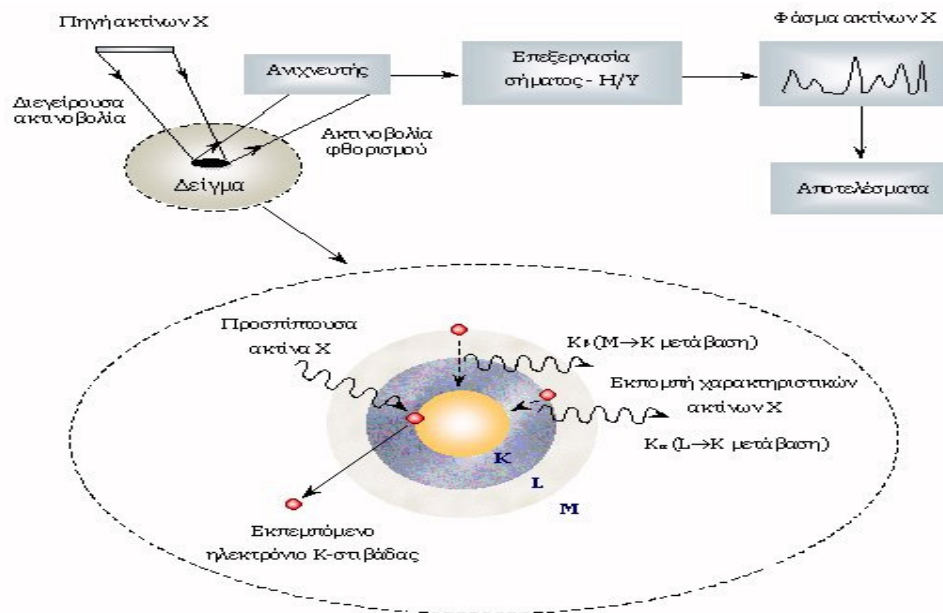
Μια τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού ακτινών X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας, ανιχνευτή, τον ενισχυτή, ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X υψηλής ενέργειας φωτόνια εκμπέμπονται από μια πηγή (X-ray tube) και χτυπάνε το στόχο δείγμα υπό εξέταση. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία



ακτινών X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.

Κατά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να εκβάλλουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Η ενέργεια των φωτονίων πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα. Όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο εκβάλλεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στιβάδα, υψηλότερης ενέργειας, μεταφέρεται στην στιβάδα του εκβαλλόμενου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Κατά την μετάβαση αυτή είναι πιθανή η εκπομπή ενός φωτονίου από το άτομο. Αυτό το φθορίζων φως το καλούμε χαρακτηριστική ακτίνα X του στοιχείου. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με τη διαφορά ενεργειών μεταξύ των δύο στιβάδων, όπου έγινε η μετάβαση. Εξαιτίας του ότι αυτή η ενεργειακή διαφορά σε ένα δεδομένο στοιχείο, είναι πάντα ίδια ( χαρακτηριστική του στοιχείου) το εκπεμπόμενο φωτόνιο θα έχει την ίδια ενέργεια. Για αυτό με καθορισμό της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτίνας X από ένα άγνωστο στοιχείο, μπορούμε να βρούμε την ταυτότητα του[1-3].

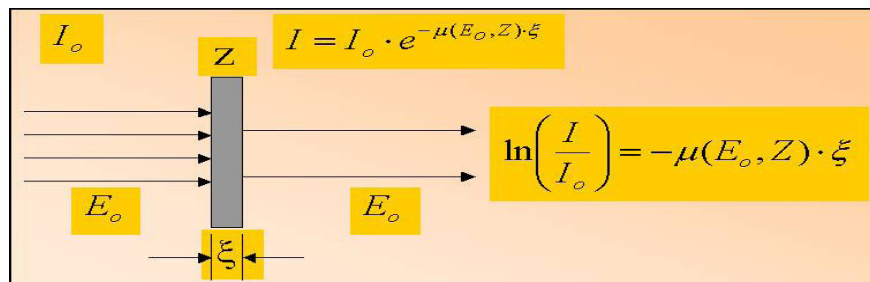


Σχήμα 1: Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

Σχήμα 4.2 Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

#### **4.3 Απορρόφηση ακτινών Χ. Ο νόμος των Beer- Lambert**

Η απορρόφηση μιας δέσμης ακτινών Χ, ενέργειας  $E_o$ , εκφράζεται από τον ολικό μαζικό συντελεστή εξασθένησης  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) που συμπεριλαμβάνει όλες τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ακτινών Χ και ύλης, δηλαδή την φωτοηλεκτρική απορρόφηση, την ελαστική και την ανελαστική σκέδαση. Ο συντελεστής  $\mu$  εξαρτάται έντονα από την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης και τον ατομικό αριθμό του απορροφητή. Το πάχος του απορροφητή  $\xi$  εκφράζεται σε μονάδες επιφανειακής πυκνότητας και ισούται με το γινόμενο της πυκνότητας  $\rho$  που έχει με το πάχος του  $\chi$ .



**Σχήμα 4.3** Ο νόμος απορρόφησης των Beer- Lambert

Το υψηλό βάθος διείσδυσης των ακτινών Χ μέσα στα υλικά και η μεταβλητότητα του συντελεστή απορρόφησης λόγω διαφορετικού υλικού πάχους βοηθάει στη χρήση των ακτινών Χ στην ακτινογραφία, τόσο για ιατρικές όσο και για βιομηχανικές εφαρμογές.

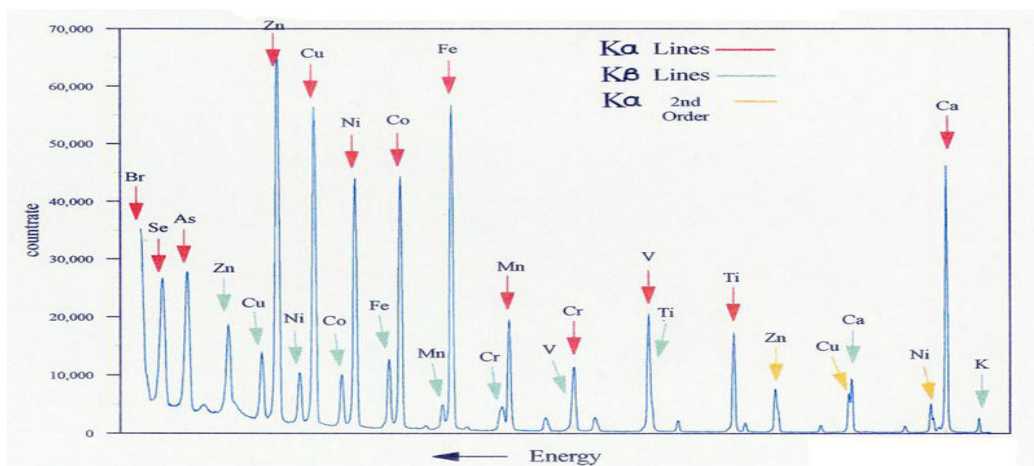
#### **4.4 Φθορισμός Ακτινών Χ**

Στο ενεργειακό φάσμα το οποίο συλλέγεται κατά τη διαδικασία ανάλυσης ενός δείγματος με την τεχνική του φθορισμού ακτινών Χ καταγράφονται :

- Ακτίνες Χ οι οποίες προέρχονται από την πηγή ακτινών Χ και οι οποίες σκεδάζονται (ελαστικά ή μη ελαστικά) στο δείγμα ή σε άλλα υλικά που βρίσκονται στην περιοχή.
- Χαρακτηριστικές ακτίνες Χ οι οποίες εκπέμπονται από το δείγμα ή από άλλα υλικά που βρίσκονται στην περιοχή εξαιτίας του φαινομένου του φθορισμού.

Επιπλέον ανεξάρτητα από την αρχική τους προέλευση, οι ακτίνες Χ που φτάνουν στον ανιχνευτή είναι δυνατόν να αποθέσουν ολόκληρη ή τμήμα

της ενέργειας τους. Είναι λοιπόν φανερό ότι το φάσμα φθορισμού είναι ένα αρκετά πολύπλοκο φάσμα και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η λεπτομερής μελέτη του.



**Σχήμα 4.4** Χαρακτηριστικό φάσμα ανάλυσης μέσω της τεχνικής TXRF

Στο φάσμα φθορισμού πέρα από το συνεχές τμήμα του και τις χαρακτηριστικές ακτίνες X, οι οποίες εκπέμπονται λόγω φθορισμού, παρατηρούνται και άλλες κορυφές η προέλευση των οποίων αναλύεται στη συνέχεια. Στο παράρτημα που ακολουθεί παρουσιάζεται ένας πίνακας με τις χαρακτηριστικές ενέργειες ιονισμού κάθε χημικού στοιχείου βάση του οποίου γίνεται η ταυτοποίηση του.

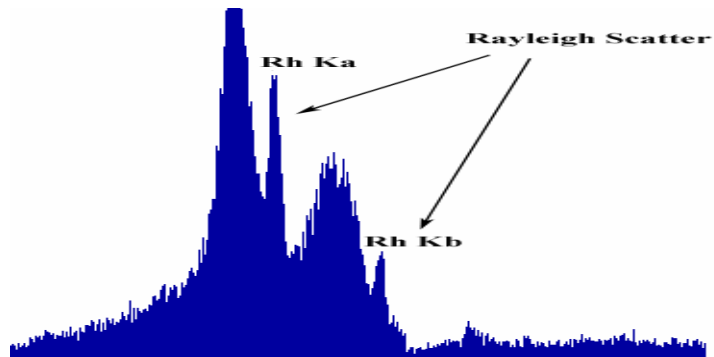
#### **4.5 Επιπλέον κορυφές κατά την μέτρηση στο φθορισμό ακτινών X**

Κατά τη διαδικασία μέτρησης φασμάτων φθορισμού παρατηρούμε στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές του εκάστοτε στόχου :

- Γραμμές σκέδασης Rayleigh
- Γραμμές σκέδασης Compton
- Γραμμές διαφυγής ( Escape Peaks)
- Γραμμές Αθροίσματος ( Sum Peaks)
- Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτινών X – Γραμμές εμπέδησης ( Bremsstrahlung)

*Rayleigh Scatter*

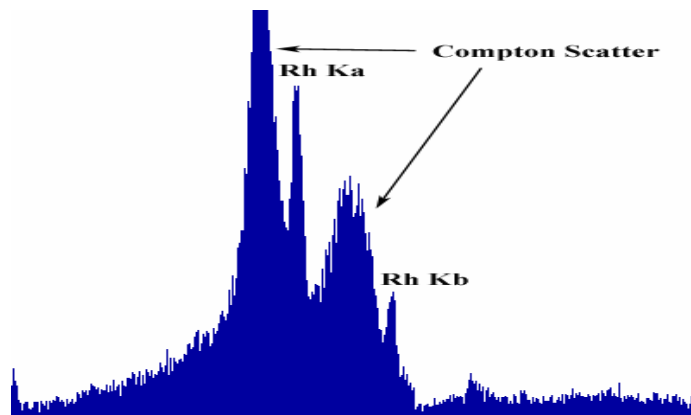
Τέτοιες ακτίνες Χ προέρχονται από την πηγή, ή το στόχο, οι οποίες δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειά τους δεν χάνεται κατά τη σύγκρουση. Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα και μιλάμε για ελαστική σκέδαση.



**Σχήμα 4.5** Ελαστική Σκέδαση ( Rayleigh Scatter)

#### *Compton Scatter*

Τέτοιες ακτίνες Χ προέρχονται από την πηγή ή το στόχο, χωρίς να προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειά τους χάνεται κατά τη σύγκρουση ( $E_a > E_t$ ). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα, ασθενέστερες ενεργειακά σε σχέση με τις ακτίνες Χ και αναφέρονται ως ανελαστική σκέδαση.



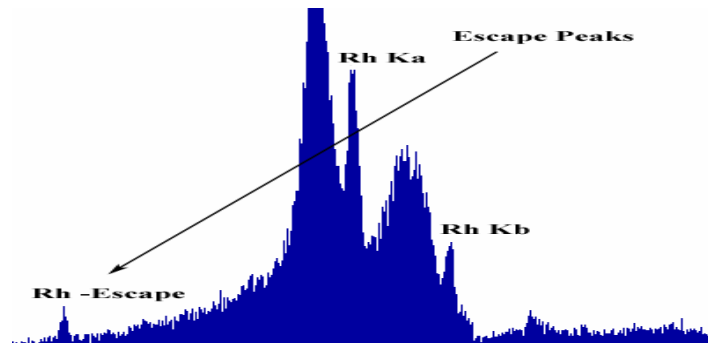
**Σχήμα 4.6** Ανελαστική Σκέδαση (Compton Scatter)

#### *Γραμμές αθροίσματος.*

Όταν δύο φωτόνια χτυπήσουν τον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή, ο φθορισμός που ανιχνεύεται, αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια. Κατά συνέπεια η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια Χ.

### Γραμμές Διαφυγής

Μερικός φθορισμός του πυριτίου του ανιχνευτή στην επιφάνεια του διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια Εστόχου = ke V- Si keV.

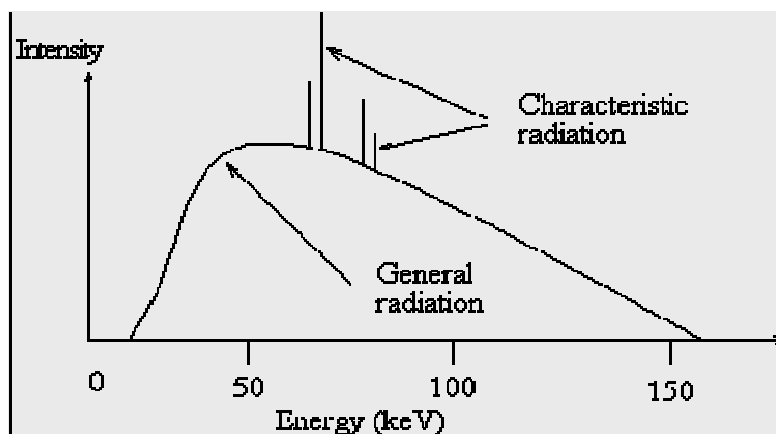


**Σχήμα 4.7** Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)

### Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων X ( *Brehmstrahlung* )

Όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια κτυπούν ένα μεταλλικό στόχο το μεγαλύτερο μέρος από την κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω συγκρούσεων μεταξύ εισβαλλομένων ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων σθένους μέσα στο μεταλλικό στόχο. Από τις βασικές γνώσεις που ξέρουμε από την Φυσική, όταν τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό, κάποιο μέρος της ενέργειας τους ακτινοβολείται εκτός στόχου, αλλά με φωτόνια χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο όταν τα 35 ke V ηλεκτρόνια χτυπήσουν ένα μεταλλικό στόχο, αυτά συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια μέσα στο μεταλλικό στόχο και επιβραδύνονται σε πολύ μικρή απόσταση. Αυτή η γρήγορη επιβράδυνση των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια των κρούσεων, παράγει το συνεχές φάσμα των ακτίνων X. Κάποιες από τις κρούσεις προκαλούν απότομη απώλεια αρκετού μεγάλου μέρους της ενέργειας των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου με σχετικά μεγάλη ενέργεια ( Ακτίνες X). Άλλες κρούσεις είναι ασθενέστερες και έχουν ως αποτέλεσμα μόνο μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων. Αυτές οι κρούσεις παράγουν φωτόνια χαμηλής ενέργειας ( π.χ. UV ακτινοβολία).Αφού ο βαθμός της επιβάρυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτων ηλεκτρόνιο, τα φωτόνια που εκπέμπονται

έχουν ενέργειες διαφόρων τιμών. Τέτοια φωτόνια διαμορφώνουν το συνεχές φάσμα εκπομπής όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα



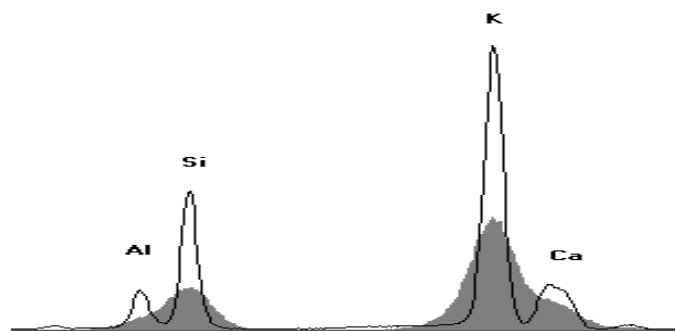
**Σχήμα 4.8** Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτινών X

#### **4.6 Παρεμβολές κατά τη μέτρηση φασμάτων XRF.**

Κατά τη διαδικασία μέτρησης φασμάτων XRF εμφανίζονται σειρά από παρεμβολές που εντάσσονται σε τρεις κατηγορίες:φασματικές παρεμβολές, τις περιβαλλοντικές παρεμβολές και τις παρεμβολές μήτρας.

##### ***Φασματικές παρεμβολές***

Πρόκειται για κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές ενδιαφέροντος ( του στόχου). Για παράδειγμα αλληλοεπικάλυψη γραμμών K και L για τα S & Mo, Cl & Rh, As&Pb, αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών στοιχείων Al&Si, S&Cl,K&Ca. Με κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή μπορούμε να διαχωρίσουμε τις επικαλυπτόμενες φασματικές γραμμές.



**Σχήμα 4.9** Φασματικές Παρεμβολές Στοιχείων

#### *Περιβαλλοντικές παρεμβολές*

Τα ελαφρά στοιχεία ( Na- Cl) εκπέμπουν ασθενείς ακτίνες X που εύκολα απορροφούνται από τον αέρα. Μπορούμε όμως να τις ανιχνεύσουμε αν εμπλουτίσουμε τον αέρα με He ( μικρότερης πυκνότητας από ότι ο αέρας κατά συνέπεια μικρότερη εξασθένηση) ή εκκενώνοντας τον χώρο μέτρησης με κατάλληλη αντλία κενού.

#### *Παρεμβολές μήτρας*

Φαινόμενα απορρόφησης/ ενίσχυσης : απορρόφηση έχουμε όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά ή σκεδάζει τον φθορισμό του στοιχείου που ενδιαφερόμαστε, ενώ ενίσχυση έχουμε όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διαγείρουν ένα άλλο στοιχείο, ενισχύοντας το σήμα του. Συντελεστές επιρροής ή αλλιώς α- αντιστάθμισης χρησιμοποιούνται για να διορθώσουν μαθηματικά τις παρεμβολές της μήτρας . Π.χ κατά τη διέγερση ενός στόχου ο οποίος αποτελείται και από σίδηρο και ασβέστιο, οι προσπίπτουσες ακτίνες X διεγείρουν το Σίδηρο, του οποίου ο φθορισμός είναι ικανός να διεγείρει το ασβέστιο. Έτσι μπορούμε να ανιχνεύσουμε το ασβέστιο και όχι το σίδηρο. Η ανταπόκριση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου[5].

#### **4.7 Κατάλληλες συνθήκες λήψης φασμάτων XRF**

Η εκλογή των κατάλληλων συνθηκών για την ανάλυση και λήψη φασμάτων XRF είναι μια πολύπλοκη και κρίσιμη διαδικασία. Η σπουδαιότητα της επιλογής έχει να κάνει ακόμη και με την ανίχνευση στοιχείων συγκέντρωσης ppm όπου υπάρχει πιθανότητα, χωρίς κατάλληλες συνθήκες

για να μην είναι καθόλου ανιχνεύσιμο. Υπάρχουν δύο βασικές αρχές που πρέπει να τηρούνται για τις βέλτιστες συνθήκες μέτρησης και ανάλυσης.

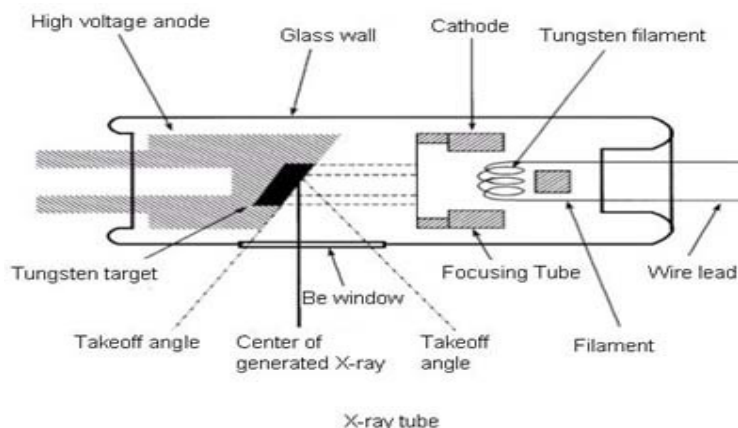
A. πρέπει να υπάρχει μια σημαντική κορυφή της πηγής πάνω από το όριο απορρόφησης του στοιχείου υπό εξέταση. Αυτή μπορεί να είναι ένα K ή L όριο ανάλογα τα όρια μέτρησης του μηχανήματος (κυρίως στα K). Όσο πιο κοντά είναι το όριο απορρόφησης στην ενέργεια της πηγής τόσο υψηλότερη θα είναι η ένταση και η ευαισθησία.

B. Το υπόβαθρο των ακτινών X του στόχου υπό μελέτη πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μειωμένο .

Η δυσκολία στην εκπλήρωση αυτών των δύο αρχών έγκειται στο ότι αυτές οι δύο αρχές είναι ανταγωνιστικές[5].

#### **4. 8 Πηγή διέγερσης ακτινών X**

Η παραγωγή ακτινών X μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους (π.χ. με ραδιενεργές πηγές, επιταχυντές κ.λ.π.) Η πιο διαδεδομένη ωστόσο πηγή ακτινών X είναι οι λυχνίες ακτινών X με κατάλληλο υλικό στην άνοδο. Για την τροφοδοσία τους χρειάζεται γεννήτρια υψηλής τάσης και ισχύς. Διαθέτουν το πλεονέκτημα έναντι των ραδιενεργών πηγών της μεγαλύτερης έντασης και διάρκειας ζωής αλλά είναι λιγότερο μονοχρωματικές[4].



**Σχήμα 4.10** Χαρακτηριστική πηγή παραγωγής ακτινών X

#### **4.9 Λυχνίες ακτινών X**

*Αρχή λειτουργίας*



Κατά τη θέρμανση ενός μετάλλου, εκπέμπονται ηλεκτρόνια που και δημιουργούν νέφος. Ο αριθμός των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας του. Τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται γύρω από το μέταλλο επειδή αυτό φορτίζεται θετικά μετά την απόσπαση των ηλεκτρονίων. Αν το μέταλλο συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο μιας γεννήτριας ηλεκτρικού ρεύματος τότε τροφοδοτείται συνέχεια με νέα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να εξέρχονται συνεχώς νέα ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς τη θετικά φορτισμένη άνοδο. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση τους στην αντικαθόδο μετατρέπεται είτε σε θερμότητα είτε ένα ελάχιστο μέρος μετατρέπεται σε ακτίνα X. Η μετατροπή σε ακτίνες X γίνεται είτε λόγω της πέδησης των ηλεκτρονίων είτε δίνει τη χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού της αντικαθόδου, λόγω του ιοντισμού που της προξενεί[4].

#### **4.10 Ανιχνευτές ακτινών X**

Μια πολύ σημαντική συνιστώσα για την εφαρμογή της τεχνικής XRF είναι το σύστημα ανίχνευσης της ακτινοβολίας φθορισμού. Ένα σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από τον ανιχνευτή ο οποίος εκτίθεται στην υπό ανίχνευση ακτινοβολία και τη διάταξη μέτρησης. Η ακτινοβολία που προσπίπτει στον ανιχνευτή παράγει με κατάλληλο τρόπο ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο κατά τη έξοδο του από τον ανιχνευτή παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα συνήθως παλμό τάσης. Η επεξεργασία του σήματος αυτού πραγματοποιείται από τη διάταξη μέτρησης για να προκύψουν τελικά οι επιθυμητές πληροφορίες.

Υπάρχουν πολλά είδη ανιχνευτών σήμερα τα οποία χρησιμοποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Στην περίπτωση της τεχνικής του φθορισμού των ακτινών X απαιτείται η ανάλυση του ενεργειακού φάσματος των ακτινών X το οποίο εκπέμπεται από το ακτινοβολούμενο δείγμα το οποίο εν γένει είναι πολύπλοκο. Η ανάλυση αυτή μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό του δείγματος. Επιπλέον οι ακτίνες X των οποίων η ανίχνευση ενδιαφέρει είναι τις περισσότερες φορές φωτόνια χαμηλών ενεργειών. Κατά συνέπεια για να είναι εφικτή η εφαρμογή της τεχνικής ακτινών X είναι αναγκαία η χρήση κατάλληλων ανιχνευτών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Τέτοιοι κατάλληλοι ανιχνευτές είναι ημιαγωγοί

ανιχνευτές ,οι οποίοι έχουν την ικανότητα ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών και επιπλέον εξαιρετικής διακριτικής ικανότητας, ικανότητα δηλαδή να διακρίνουν φωτόνια με παραπλήσιες ενέργειες.

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X γίνεται επί το πλείστον μέσω ανιχνευτών στερεάς κατάστασης. Ανιχνευτές τύπου Si(Li) και HPGe που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, χρησιμοποιούνται κατά παράδοση λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας. Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών όπως HgI<sub>2</sub>, Si-PIN, Si- DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων σε θερμοκρασίες περίπου -30 C. Παρότι η διακριτικής τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διάταξης φασματοσκοπίας XRF.

**Πίνακας 4.1** Χαρακτηριστικά επιδόσεων των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων X

	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI <sub>2</sub>
Διακριτική ικανότητα(eV)(FWHM στα 5.9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N <sub>2</sub>	Υγρο N <sub>2</sub>	Peltier	Peltier	Peltier



**Σχήμα 4.11** Χαρακτηριστικός Τύπος Ανιχνευτή Ακτίνων X

#### **4.11 Βαθμονόμηση της διάταξης**

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας στην περιοχή

συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται έντονα από τη μορφολογία του δείγματος η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Επιπρόσθετη είναι η σημασία της σταθερής γεωμετρίας κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα της XRF.

Εναλλακτικά ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου θεμελιωδών παραμέτρων η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος είναι απαραίτητη η γνώση της ποσοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο πρότυπου δείγματος. Μερικές φορές η ανάλυση μπορεί να βασίζεται μόνο σε θεωρητικούς υπολογισμούς και μια βάση δεδομένων βασικών παραμέτρων, χωρίς να χρειάζεται η χρήση βαθμονόμησης με πρότυπο δείγμα. Αυτό είναι το πιο πιθανό να συμβεί σε δείγμα ενός στοιχείου η δείγματα ενός λεπτού επιστρώματος, γνωστού πάχους[6].

#### **4.12 Όρια ανίχνευσης**

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF , καθορίζονται τόσο από τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος όσο και από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100ppm[6-7].

#### **4.13 Ποιοτική και Ποσοτική ανάλυση**

Η φασματοσκοπία ακτινών Χ έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει τη φύση και σύσταση του δείγματος που είναι τελείως άγνωστο και είναι απαραίτητο να ανιχνευθεί ποιοτικά και ποσοτικά το σύνολο των στοιχείων του δείγματος.

Για την ανίχνευση του στοιχείου αρκεί η εύρεση μόνο μιας ή δύο χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής του, χαμηλής τάξης (Κ σειρές) από το συνολικό φάσμα του. Η παρουσία πολλών στοιχείων στο δείγμα που το καθένα έχει τις δικές του φασματικές γραμμές δυσχεραίνει τη διαδικασία εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των γραμμών. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με

τη χρήση και άλλων γραμμών εκπομπής, μεγαλύτερης τάξης της ίδιας σειράς, ή γραμμών άλλων σειρών (L ή M).

Μεταξύ των άλλων φασματικών γραμμών της ίδιας σειράς συνήθως κάποια έχει τη μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις υπόλοιπες και φυσικά αυτή επιλέγεται για την εκτίμηση της παρουσίας ενός στοιχείου. Η ενέργεια ή το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης καθορίζει το στοιχείο (ποιοτική ανάλυση) , ενώ η ένταση της ακτινοβολίας καθορίζει τη συγκέντρωση του στοιχείου(ποσοτική ανάλυση).

Ένας ποσοτικός προσδιορισμός περιλαμβάνει τρία στάδια :

A) την προετοιμασία του δείγματος

B) τη διέγερση, εκπομπή και μέτρηση της έντασης των κατάλληλων φασματικών γραμμών και

Γ) τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων με βάση την ένταση των φασματικών γραμμών[8].

#### **4.14 Πλεονεκτήματα των τεχνικών ανάλυσης με φθορισμομετρία ακτινών**

##### **X**

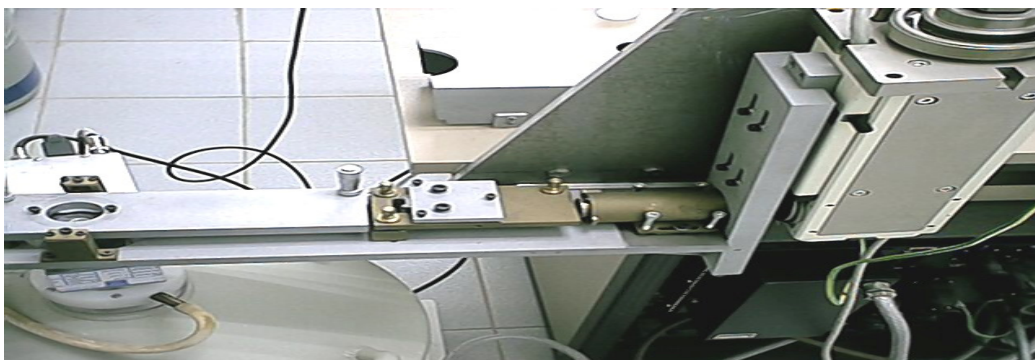
1. Σχετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης
2. Υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία
3. Μη καταστροφική μέθοδος
4. Επιτυγχάνει ταυτόχρονο και γρήγορο προσδιορισμό στοιχείων από όλα σχεδόν τον Περιοδικό Πίνακα
5. Ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων
6. Μικρό χρόνο ανάλυσης[9].

#### **4.15 TXRF**

Μεγάλη εφαρμογή έχει εμφανίσει την τελευταία δεκαετία η τεχνική της ολικής ανάκλασης. Η ιδιαίτερη φύση του φαινομένου της ολικής ανάκλασης σχετίζεται κυρίως με μικρές γωνίες πρόσπτωσης της διεγείρουσας δέσμης. Με την τεχνική της ολικής ανάκλασης μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των πρωτογενών ακτινών X που εισχωρούν στον ανιχνευτή, άρα και ο θόρυβος από αυτές. Επίσης επιτυγχάνονται καλύτερα όρια ανίχνευσης που φθάνουν στην περιοχή των ppb.

Λόγω της διείσδυσης των ακτινών X σε μικρό βάθος η τεχνική χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της σύνθεσης και δομής επιφανειακών στρωμάτων. Η τεχνική της ολικής ανάκλασης εφαρμόζεται κυρίως στην ανάλυση υγρών δειγμάτων. Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική σε διάφορα ερευνητικά πεδία, που σχετίζονται με περιβαλλοντικούς ελέγχους αποβλήτων σε θαλάσσιες ή παραλήμνιες περιοχές, μελέτες ατμοσφαιρικής ρύπανσης, την ωκεανογραφία και την ιατρική. Με την πάροδο του χρόνου η τεχνική της ολικής ανάκλασης θεωρείται μια διαρκώς αναπτυσσόμενη αναλυτική τεχνική η οποία τείνει να καταλάβει κυρίαρχη θέση ανάμεσα στις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπία[10].

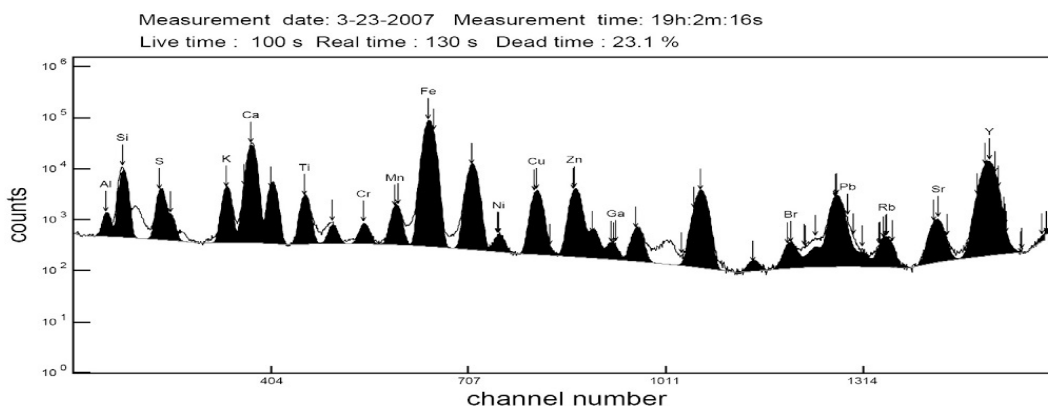
Όσον αφορά την οργανολογία της συγκεκριμένης συσκευής TXRF που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης για την παραγωγή της κύριας X-ray δέσμης χρησιμοποιήθηκε μια πηγή λεπτής εστίασης X-Ray Μολυβδενίου με μία γεννήτρια Seifert 150 DebyeFlex 3000 υψηλής τάσης, σε μία τάση 55Kv και ρεύματος 20mA. Η ολική ανάκλαση των ακτινών X ανιχνεύτηκαν από ένα Oxford Si (Li) ημιαγωγό ανιχνευτή με μία επιφάνεια 80mm<sup>2</sup> και ανάλυση των 155eV στα 5.9 keV. Το εκπεμπόμενο σήμα ενισχύεται από ένα προενισχυτή ανίχνευσης και ένα φασματοσκοπικό ανιχνευτή Tennelec Tc- 244 και συγκεντρώνεται από ένα υπολογιστικό κανάλι ανάλυσης (PCA- II Nucleus). Χρησιμοποιήθηκε ένα σύνολο από 2048 κανάλια και η αφαίρεση υποστρωμάτων έγινε από το υπολογιστικό πρόγραμμα AXIL το οποίο διανεμήθηκε από τον ΙΑΕΑ( International Atomic Energy Agency)[9]



**Σχήμα 4.12** Η οργανολογία της TXRF η οποία χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

#### **4. 16 Πακέτο λογισμικού ανάλυσης φασμάτων ακτίνων X- WinQXAS**

Η ανάλυση ενός φάσματος με το WinQXAS επιτυγχάνεται με την προσαρμογή κατάλληλων μαθηματικών συναρτήσεων στο φάσμα των ακτίνων X, χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το πρόγραμμα AXIL (Analysis of X ray spectra by iterative Least squares fitting) το οποίο είναι εξειδικευμένο για την ανάλυση φασμάτων ακτίνων X και αποτελεί τμήμα του κώδικα WinQXAS. Το WinQXAS είναι δομημένο κατά τέτοιο τρόπο που να απαιτείται για τη λειτουργία του ο καθορισμός ενός μεγάλου πλήθους παραμέτρων με στόχο τη συγκρότηση ενός μοντέλου ανάλυσης οι οποίες αποθηκεύονται σε ένα αντίστοιχο αρχείο, έτσι ώστε να είναι δυνατόν να ανακαλούνται και να χρησιμοποιούνται οπουδήποτε χρειάζονται. Αυτό βέβαια αυξάνει το βαθμό δυσκολίας χρήσης του WinQXAS, αλλά τελικά αποδίδει χρήσιμα και αξιόπιστα αποτελέσματα για τα προς ανάλυση στοιχεία του δείγματος.



**Σχήμα 4.13** Χαρακτηριστικό Φάσμα Ανάλυσης μέσω Φθορισμού ακτίνων X και ανάλυση με το X- WinQxas

#### **4.17 Εφαρμογές της τεχνικής XRF**

Η τεχνική της XRF είναι μια από τις πιο σύγχρονες και αξιόπιστες μέθοδοι προσδιορισμού ατόμων. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, το μεγάλο εύρος ανίχνευσης στοιχείων αλλά και ο μη καταστροφικός χαρακτήρας της τεχνικής

XRF. Παρακάτω αναφέρονται τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η τεχνική TXRF

- Περιβαλλοντική ρύπανση: συντελεί στον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα και ατμόσφαιρα
- Ιατρική και Βιολογία : Πραγματοποιεί ιχνοστοιχειακή μικροανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ανάλυση τροφών για ζώα, νερού και αέρα
- Γεωλογία και ορυκτολογία : Βρίσκει εφαρμογή στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών και πετρωμάτων. Η ανάλυση πραγματοποιείται απευθείας στα στερεά δείγματα που δεν έχουν υποστεί καμία ειδική προκατεργασία.
- Μεταλλουργία και χημική βιομηχανία : Επιτυγχάνει την διασφάλιση της ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών, διαδικασιών και τελικών προϊόντων. Χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση του χάλυβα και άλλων κραμάτων.
- Χρωστικές Ουσίες : Με την τεχνική της XRF πραγματοποιείται έλεγχος των συγκεντρώσεων μολύβδου σε προϊόντα επίχρισης κτιρίων.
- Βιομηχανία Καυσίμων : Επιτυγχάνει τον προσδιορισμό της καθαρότητας καυσίμων (π.χ. ανίχνευση θείου σε βενζίνη) και προσδιορισμός προσθετικών σε λιπαντικά λάδια.
- Χημεία Τροφίμων : Συντελεί στην ανίχνευση βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τρόφιμα.
- Αρχαιομετρία : Με τη χρήση φορητών διατάξεων XRF πραγματοποιούνται μελέτες σε μουσεία και χώρους αρχαιολογικών ανασκαφών. Ανάλυση αρχαίων αντικειμένων και κεραμικών.

#### **4. 18 Βιβλιογραφία**

- [1] X Ray Fluorescence Spectroscopy, Volker. B.E. Thomsen, Debbie Schatzlein, Advanced Materials & Processes, 2002 41-44
- [2] Introduction to X- Ray spectrometric Analysis by Eugene P. Bertin : Plenum Press, New York, 1978
- [3] Quantitative X Ray Spectrometry, By Ron Jenkins, R.W. Gould and Dale Gedke : Marcel Dekker, Inc. New York, 1995

- [4] Handbook of X Ray Spectrometry : Methods and Techniques, edited by R.E. Van Grieken and A. A. Markowicz, Parctical Spectroscopy series Vol.14, Marcel Dekker, Inc. (1993)
- [5] Web Site : [www.learnXRF.com](http://www.learnXRF.com)
- [6] Web Site : [www.amptek.com](http://www.amptek.com)
- [7] Web Site : [www. Omega.physics.uoi.gr](http://www.Omega.physics.uoi.gr)
- [8] A. Prange and H. Schwenke, Advances in X-Ray analysis, 35 1992 899-923
- [9] P.E. Koulouridakis, N.G. Kallithrakas- Kontos, Analytical Chemistry 76 2004 4315-4319
- [10] Quantification of TXRF Analysis, I. Szaloki, T. Utaka, Y. Tsuji, JCPDS- International centre for diffraction data 1999

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> 5

### 5.1 Πειραματικός Μέρος – Χημική Ειδοταυτοποίηση Χρωμικών Ιόντων

#### Παρασκευή Μεμβρανών Για Ανίχνευση Χρωμικών Ιόντων

Για την ανίχνευση του Cr <sup>+6</sup> παρασκευάσθηκαν οι εξής μεμβράνες με τις παρακάτω αναλογίες συστατικών:

##### Μεμβράνη 1

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης	THF	

##### Μεμβράνη 2

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
-----------	--------------------------	-----------------



CTA	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

### Μεμβράνη 3

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	28	13,9
Aliquat	10	5,0
Dibutyl Phthalate	62	30,5
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

### Μεμβράνη 4

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	60	30,2
Aliquat	40	19,8
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

### Μεμβράνη 5

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	40	20,0
Aliquat	10	5,0
Dibutyl Phthalate	50	25,0
Διαλύτης THF		

### Μεμβράνη 6

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	60	30,0
Aliquat	20	10,0
Dibutyl Phthalate	20	10,0
Διαλύτης THF		

### Μεμβράνη 7

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	60	30,0
Aliquat	25	12,5
Dibutyl Phthalate	15	7,5
Διαλύτης THF		

### Μεμβράνη 8

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	55	27,5
Aliquat	35	17,5
Dibutyl Phthalate	10	5,0
Διαλύτης THF		

### Μεμβράνη 9

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	50	25,0
Aliquat	40	20,0
Dibutyl Phthalate	10	5,0
Διαλύτης THF		

### Μεμβράνη 10

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	65	32,5
Aliquat	35	17,5
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

### Μεμβράνη 11

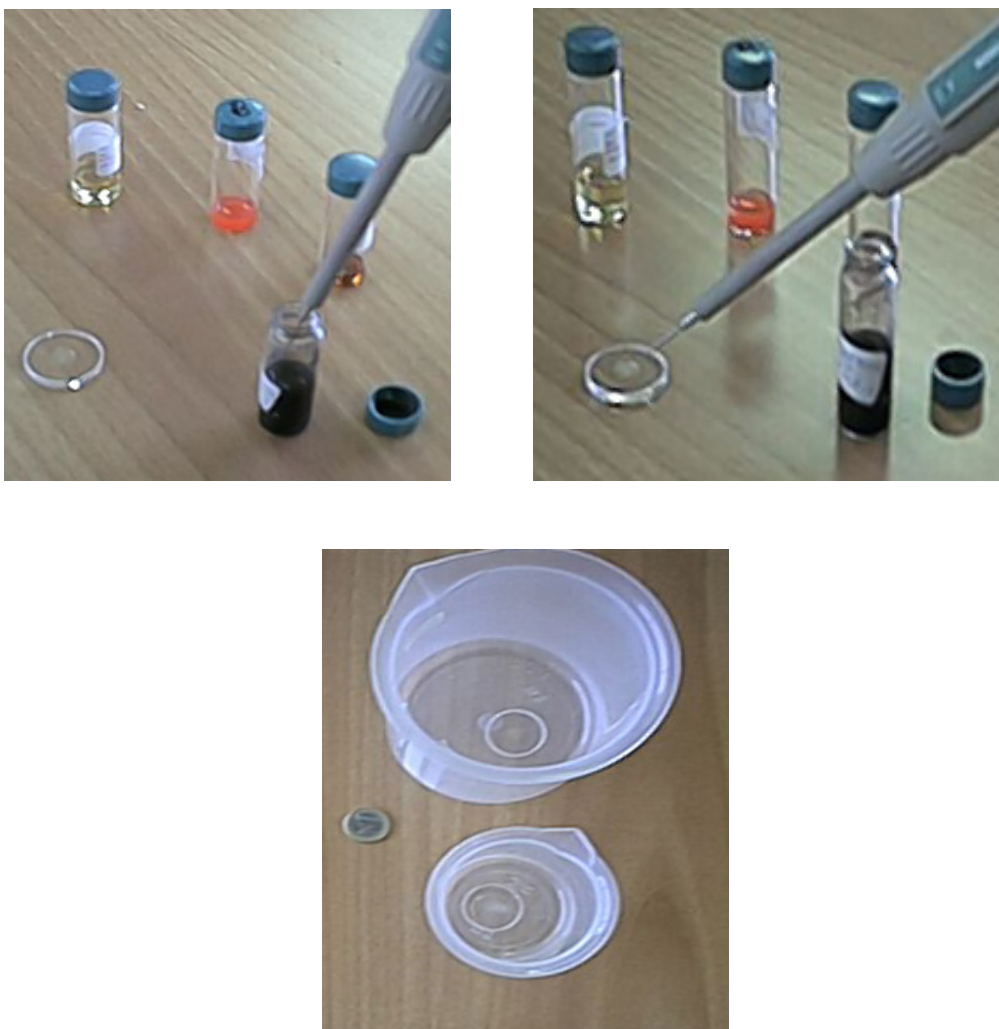
Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	55	27,5
Aliquat	45	22,5
Διαλύτης $\text{CHCl}_3$		

### Μεμβράνη 12

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	50	25,0
Aliquat	50	25,0
Διαλύτης $\text{CHCl}_3$		

### 5.2 Μέθοδος Παρασκευής Μεμβρανών

Οι παραπάνω ποσότητες των αντιδραστηρίων προστίθενται μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο με πώμα και αφού αναδεύονται ήπια το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει για περίπου 1-2 μέρες ώστε να έχει πραγματοποιηθεί η ομογενοποίηση του διαλύματος. Στην συνέχεια συγκεκριμένη ποσότητα της μεμβράνης όπως αναφέρεται παρακάτω στην πειραματική διαδικασία εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια ενός χαλαζία (quartz) και αφήνεται να στεγνώσει για περίπου 10-15 λεπτά. Η διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί αν οι παραγόμενες μεμβράνες εκτεθούν σε λάμπα IR. Ωστόσο η πολύ έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια τόσο διαλύτη της μεμβράνης όσο και συστατικών της με αποτέλεσμα την απώλεια αρκετών μηχανικών λειτουργιών της μεμβράνης για αυτό θα πρέπει να γίνεται για ελάχιστη χρονική διάρκεια και από μακρινή απόσταση. Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται τα βήματα που ακολουθήσαμε για την παρασκευή της μεμβράνης. Τα ίδια βήματα ακολουθήθηκαν σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες που αναφέρονται και παρακάτω για την δημιουργία όλων των μεμβρανών



**Σχήμα 5.1** Βήματα Παρασκευής Ανιοντικών Εκλεκτικών Μεμβρανών

### **5.3 Πειραματική Διαδικασία**

Μετά την Παρασκευή του διαλύματος της μεμβράνης, λαμβάνεται ποσότητα ίση με 10μL από το διάλυμα και εναποτίθεται στη μέση ενός ανακλαστήρα από χαλαζία (quartz) σχηματίζοντας μια σταγόνα. Η σταγόνα αφήνεται να στεγνώσει πάνω στον ανακλαστήρα είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε με τη βοήθεια χρήσης λάμπας IR.

Αφού έχει παρασκευαστεί η μεμβράνη στη συνέχεια τοποθετείται σε πλαστικό ποτήρι μέσα στο οποίο υπάρχει διάλυμα όγκου 50ml συγκέντρωσης  $\text{Cr}^{+6}$  50ppb. Το διάλυμα έχει οξινιστεί με τη προσθήκη κατάλληλης ποσότητας HCl 2 M σε pH = 4. Μετά την έρευση της ιδανικής

τιμής του pH για την μέγιστη απόδοση της μεμβράνης σε χρωμικά ιόντα όλα τα υπόλοιπα πειράματα βελτιστοποιήσης της μεθόδου για την ανίχνευση των χρωμικών έγινε σε αυτήν την τιμή του pH.

Το σύστημα (ποτήρι–μεμβράνη) αφήνεται για ανάδευση για 24h περίπου. Στη συνέχεια μετά το πέρας της χρονικής διάρκειας ο ανακλαστήρας με τη μεμβράνη απομακρύνεται από το διάλυμα και αφήνεται για ξήρανση είτε στη θερμοκρασία δωματίου είτε στη λάμπα IR. Αφού απομακρυνθεί όλη η υγρασία το δείγμα είναι έτοιμο προς ανάλυση.

Μετά την έρευση της καλύτερης μεμβράνης για την υψηλότερη απόδοση σε  $\text{Cr}^{+6}$ , η ίδια μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε για τη δέσμευση του  $\text{Cr}^{+3}$ . Η διαδικασία ακολουθήθηκε ως έχει παραπάνω, με τη διαφορά της προσθήκης στο οξινισμένο υδατικό διάλυμα ποσότητας 50ppb  $\text{Cr}^{+3}$ .

Το ίδιο ισχύει και για την πειραματική διαδικασία κατά την οποία στο ίδιο οξινισμένο υδατικό διάλυμα προσθέσαμε 50 ppb και από το  $\text{Cr}^{+6}$  και από το  $\text{Cr}^{+3}$ .

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται τόσο σε αποσταγμένο όσο και διάλυμα πόσιμου νερού.

- Για τα πειράματα γραμμικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{6+}$  :1,3, 5, 10, 25, 50 ppb τόσο για το απεσταγμένο όσο και για το πόσιμο νερό.
- Για το πείραμα χρόνου (Χρονικής διάρκειας μέγιστης δέσμευσης των ιόντων  $\text{Cr}^{+6}$ ) οι προτεινόμενοι χρόνοι μέτρησης της απόδοσης της μεμβράνης ήταν οι εξής : 0,5h, 1h, 1.5h, 2h, 5h, 8h, 12h, 24h, 32h, 49h, 62h, 74h.
- Για το πείραμα με το pH η ισχυρή οξίνιση πραγματοποιήθηκε με διάλυμα HCl 2M ενώ ασθενής οξίνιση με HCl 0,1M. Για τις αλκαλικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη ποσότητα NaOH 1M.
- Μετά το τέλος της διαδικασίας και της μέτρησης η μεμβράνη απομακρύνεται πολύ εύκολα από την επιφάνεια του quartz.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Quartz (  $\text{SiO}_2$  )

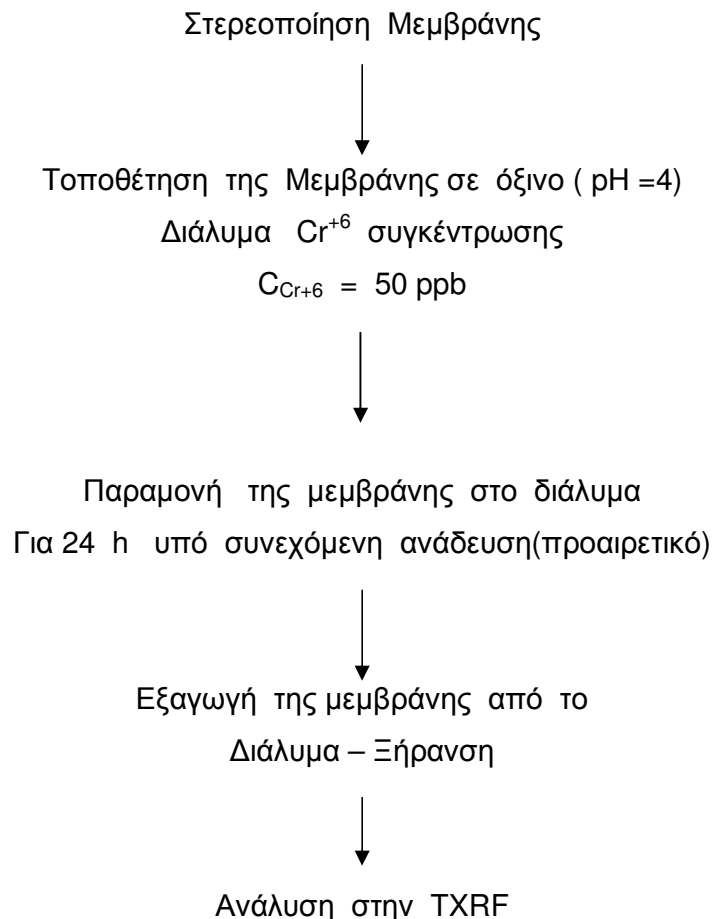


Εναπόθεση Διαλύματος Μεμβράνης  
σε μορφή σταγόνας  
στο κέντρο του quartz

Όγκου 10μL



[102]



## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

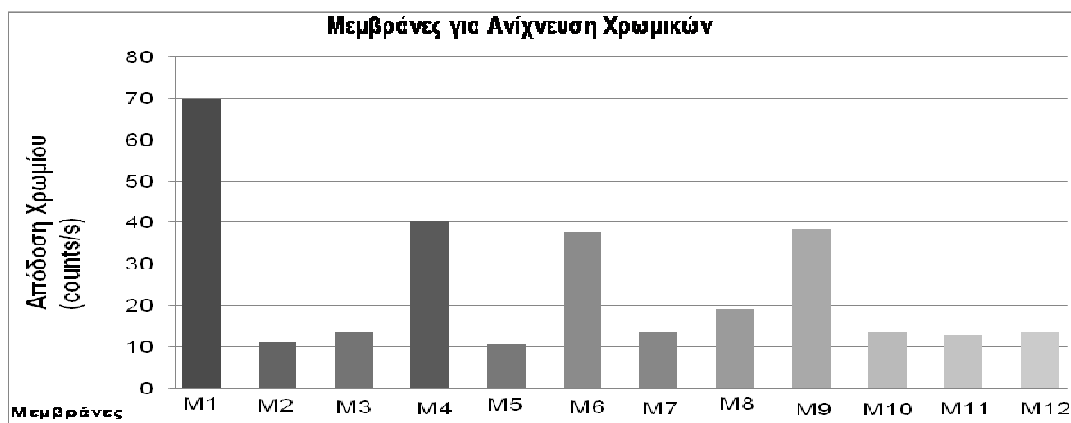
### **5.4 Επιλογής Καλύτερης Μεμβρανικής Μήτρας**

Για την επιλογή της κατάλληλης μεμβράνης για συμπλοκοποίηση των χρωμικών ιόντων δοκιμάστηκαν 12 διαφορετικές μεμβράνες ως προς την πολυμερή μήτρα αλλά και την αναλογία των συστατικών τους. Οι περισσότεροι συνδυασμοί πραγματοποιήθηκαν για τις PVC μεμβράνες λόγω της πολύ μεγάλης χρήσης τους δοκιμάζοντας διαφορετικές ποσότητες από όλα τα συστατικά τους, πλαστικοποιητές και ανιοανταλλάκτες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αποδόσεις των μεμβρανών ως προς τα χρωμικά ιόντα σε διάλυμα 50 ng/ml χρωμικών ιόντων.

**Πίνακας 5.1** Η απόδοση των ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών που παρασκευάστηκαν σε σχέση με τα χρωμικά ιόντα σε διάλυμα χρωμικών 50ppb.

Μεμβράνη	Απόδοση (counts/s)
M1	69,99
M4	40,16
M9	38,47
M6	37,52
M8	19,15
M7	13,58
M3	13,56
M12	13,56
M10	13,56
M11	12,88
M2	11,01
M5	10,51

Μετά την πραγματοποίηση της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας με 12 διαφορετικής σύστασης μεμβράνες τα αποτελέσματα που πήραμε απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα :



**Σχήμα 5.2.** Συγκριτική απεικόνιση της απόδοσης των ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών προς τα χρωμικά ιόντα



Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε ότι την καλύτερη απόδοση, με διαφορά από όλες τις άλλες σχηματιζόμενες μεμβράνες εμφάνισε τη Μεμβράνη 1 η οποία περιέχει τα παρακάτω συστατικά σε συγκεκριμένη αναλογία :

**Μεμβράνη 1**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης THF		

Η συγκεκριμένη μεμβράνη παρουσίασε αρκετά υψηλές αποδόσεις σε σχέση με άλλες μεμβράνες οι οποίες περιείχαν τόσο διαφορετική αναλογία των ίδων συστατικών (π.χ. μεμβράνη 5, 6,7,8,9) όσο και σε σχέση με μεμβράνες οι οποίες περιείχαν διαφορετικές μεμβρανικές μήτρες (π.χ. αντί για PVC, περιείχαν CTA ή EVA όπως μεμβράνες 2,3,4,11,12).

Η διαφορά που παρατηρείται ανάμεσα στις πρώτες τιμές είναι αρκετά μεγάλη καθιστώντας σαφές ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός δέσμευσης του  $\text{Cr}^{+6}$  ήταν ο πιο κατάλληλος.

Η παρουσία του ανιοντικού εξαγωγέα Aliquat-336 μέσα στο διάλυμα της μεμβράνης προσδίδει στη μεμβράνη ισχυρό κατιοντικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα η απόδοση της μεμβράνης προς τη δέσμευση του χρωμίου είναι αρκετά υψηλή. Λόγω της ιδιαίτερα υψηλής απόδοσης της πρώτης μεμβράνης δεν χρειάστηκε η παρουσία του συμπλοκοποιητή η οποία ενδεχομένως να αύξανε ακόμα περισσότερο την απόδοση της μεμβράνης ως προς τα χρωμικά ιόντα. Στα επόμενα πειράματα που ακολουθούν χρησιμοποιείται η καλύτερη σε απόδοση μεμβράνη.

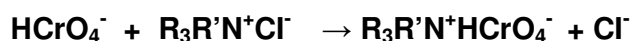
### **5.5 Έλεγχος της επίδρασης του pH**

Για να επιλεγούν οι καλύτερες συνθήκες εξαγωγής του  $\text{Cr}^{+6}$  με το Aliquat -336 ( $\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+\text{Cl}^-$ ), εξετάσαμε την επίδραση του pH.

**Πίνακας 5.2** Απόδοση των εκλεκτικών μεμβρανών σε διαφορετικές συνθήκες pH

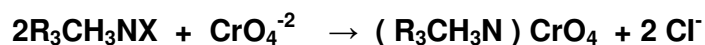
<i>pH</i>	<i>Απόδοση Cr<sup>+6</sup></i> <i>(counts/s)</i>
2	68,23
4	31,88
7	17,67
10	13,95

Βρέθηκε ότι το όξινο pH παρέχει τη μέγιστη εξαγωγή του μεταλλικού ιόντος στην περιοχή pH =2. Έχει αναφερθεί ότι το κυρίαρχο είδος του Cr<sup>+6</sup> σε αυτό το pH είναι το HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, και η μεταλλική εξαγωγή βάση του Aliquat συμβαίνει μέσω ενός ανιον-ανταλλακτικού μηχανισμού οποίος περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση :

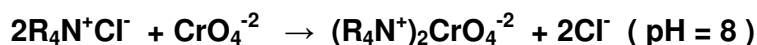


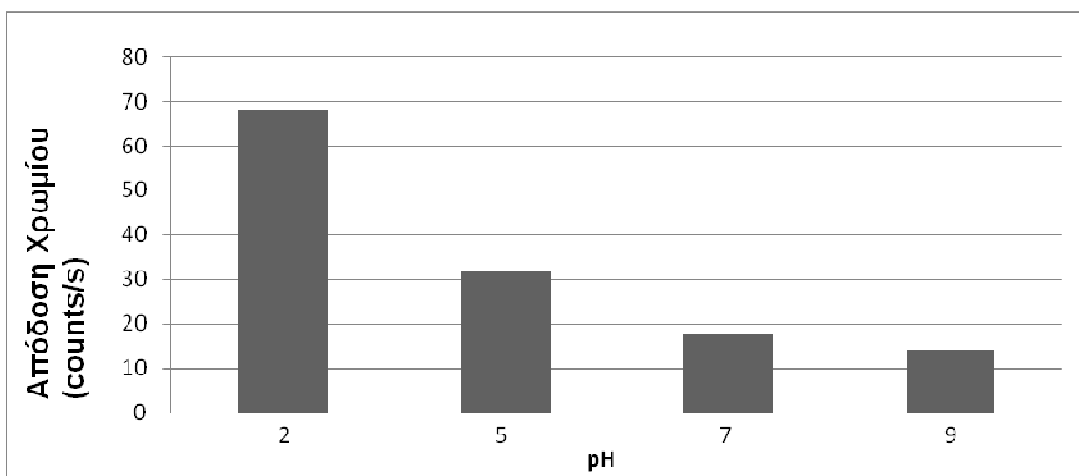
Όταν το αρχικό pH του υδατικού διαλύματος είναι χαμηλότερο του 5, το ποσοστό εξαγωγής του Cr<sup>+6</sup> αυξάνει ελάχιστα με την αύξηση του pH. Σε pH υψηλότερα από 5, πάντως το ποσοστό εξαγωγής πέφτει απότομα.

Το χαμηλότερο ποσοστό εξαγωγής σχετίζεται με τη μείωση στο ποσοστό του HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> και Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> με την αύξηση του pH. Ο υπάρχων μηχανισμός εξαγωγής είναι :



Το χρώμιο υπάρχει σε διαφορετικές μορφές σε υδατικά διαλύματα εξαρτώμενο από τις τιμές του pH. Είναι παρόν ως HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> σε pH = 4 και ως CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> σε pH = 8. Οι μηχανισμοί πρόσδεσης του HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> και του CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> στο Aliquat -336 είναι :





**Σχήμα 5.3** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε σχέση με το pH σε διάλυμα χρωμικών 50 ng/ml

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι η καλύτερη δέσμευση των ιόντων του  $\text{Cr}^{+6}$  γίνεται σε ισχυρά όξινες συνθήκες  $\text{pH} = 2$  ενώ καθώς το διάλυμα γίνεται λιγότερο όξινο η ποσότητα του δεσμευμένου  $\text{Cr}^{+6}$  στη μεμβράνη συνεχώς μειώνεται. Όλα τα επόμενα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες με  $\text{pH} = 2$ .

### **5.6 Εύρεσης χρόνου ισορροπίας χρωμικών ιόντων**

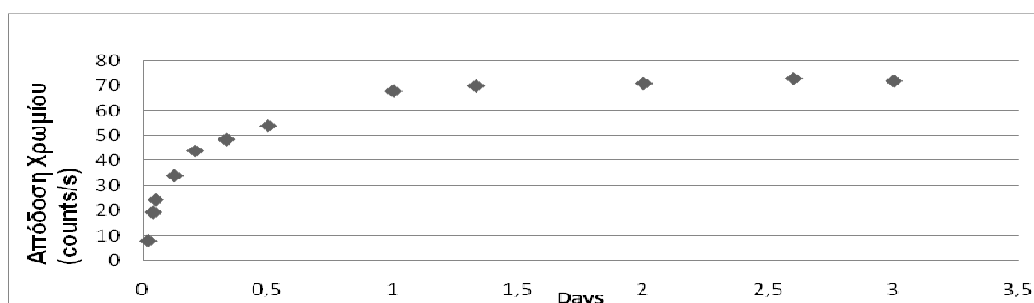
Το πείραμα χρόνου το οποίο που πραγματοποιήθηκε είχε ως σκοπό την παρακολούθηση του μηχανισμού πρόσδεσης του χρωμίου πάνω στη μεμβράνη σε συνδυασμό με το χρόνο. Οι χρονικές στιγμές που επιλέχθηκαν ήταν αρκετές από 0,5 h μέχρι 74h μετά από τη βύθιση των μεμβρανών στο

διάλυμα χρωμικών 50 ng/ml με αποτέλεσμα να υπάρχει μια σαφής ένδειξη για τη σχέση πρόσδεσης των ιόντων του χρωμίου σε σχέση με το χρόνο.

**Πίνακας 5.3** Συσχέτιση χρόνου ισορροπίας και δέσμευσης των χρωμικών ιόντων πάνω στη μεμβράνη.

Χρόνος (h)	Απόδοση $Cr^{+6}$ (counts/s)
0,5	7,91
1	19,33
1,5	24,35
2	36,50
5	44,0
8	48,56
12	54,00
24	68,00
32	70,05
49	71,01
62	73,2
74	72,9

Όπως παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα απαιτείται ένα σχετικά μικρό χρονικό διάστημα για να παρουσιάσει η μεμβράνη υψηλές αποδόσεις ( περίπου 4-5 ώρες ) ενώ στη συνέχεια και μετά το πέρας της 1<sup>ης</sup> μέρας παρατηρούμε ότι υπάρχει σταθεροποίηση της απόδοσης που εμφανίζει η μεμβράνη σε σχέση με το προσδεδεμένα ιόντα χρωμίου.



**Σχήμα 5.4** Μεταβολή της απόδοσης της μεμβράνης σε σχέση με το χρόνο παραμονής της μεμβράνης σε οξινισμένο διάλυμα χρωμικών ιόντων συγκέντρωσης 50ppb

Η δέσμευση των χρωμικών ιόντων πάνω στη μεμβράνη είναι μια αρκετά γρήγορη διαδικασία η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε το διάλυμα βρίσκεται σε συνεχή ανάδευση είτε όχι. Αποδείχθηκε πειραματικά ότι υπάρχει έντονη κινητικότητα των χρωμικών ιόντων μέσα στο διάλυμα χωρίς να είναι απαραίτητη η ανάδευση του διαλύματος. Μετά από 24 ώρες παραμονής της μεμβράνης μέσα στο διάλυμα διαπιστώνουμε ότι επικρατεί ένα είδος ισοορροπίας ανάμεσα στα χρωμικά ιόντα και στις θέσεις πρόσδεσης τους πάνω στη μεμβράνη.

### **5.7 Εκλεκτικής Δέσμευσης Χρωμικών Ιόντων**

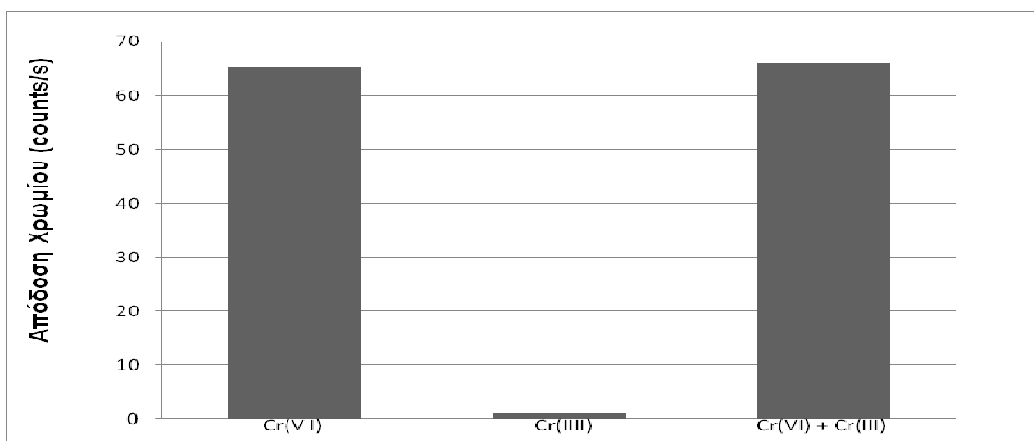
Λόγω της στοιχειακής φύσης της τεχνικής TXRF η διάκριση ανάμεσα στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου δεν είναι εφικτή. Ωστόσο εξαιτίας της κατιοντικής μορφής των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου μέσα σε ένα διάλυμα και της μη δέσμευσης τους από την ανιοντική μεμβράνη κατορθώθηκε η διάκριση ανάμεσα σε αυτές τις δύο μορφές.

Οι ανιοντικές εκλεκτικές μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε διάλυμα το οποίο περιέχει κατιόντα τρισθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 50 ng/ml, αλλά και σε ένα διάλυμα το οποίο περιέχει ανάμιξη και τρισθενών και εξασθενών ιόντων του χρωμίου 50 ng/ml από το κάθε ένα.

**Πίνακας 5.4** Απόδοση Ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης σε συνδυασμό παρουσίας ιόντων του χρωμίου

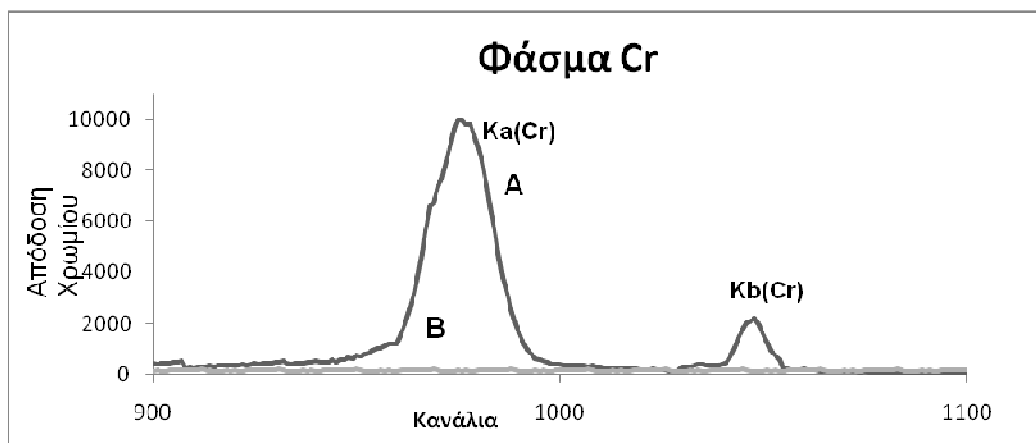
Διάλυμα Συγκέντρωσης (50ng/ml)	Απόδοση $Cr^{+6}$ (Counts/s)
$Cr^{+6}$	65,23
$Cr^{+3}$	2,12
$Cr^{+6} + Cr^{+3}$	67,34

Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη μεμβράνη έχει την ικανότητα να δεσμεύει αποτελεσματικά τα  $Cr^{+6}$  ιόντα, χωρίς να δεσμεύει τα  $Cr^{+3}$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μεμβράνη που δεσμεύει τα  $Cr^{+6}$  λόγω της παρουσίας του Aliquat 336 που δρα ως ένα συμπλεκτικό κατιοντικό αντιδραστήριο δεσμεύοντας τα ιόντα του  $Cr^{+6}$  τα οποία σε υδατικό διάλυμα βρίσκονται υπό τη μορφή  $CrO_4^{-2}$ . Αντίθετα τα ιόντα του  $Cr^{+3}$  που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα ως κατιόντα δεν δεσμεύονται πάνω στη μεμβράνη εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο την εκλεκτικότητα της μεθόδου.



**Σχήμα 5.5** Απεικόνιση της εκλεκτικότητας της παραγόμενης μεμβράνης ως προς τα χρωμικά ιόντα και όχι ως προς τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου.

Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει δύο φάσματα. Το Α φάσμα αντιστοιχεί στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης στο εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση χρωμίου 25ng/ml σε χρόνο ακτινοβολήσης 300s, ενώ το φάσμα Β αντιστοιχεί στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης στο τρισθενές χρώμιο.



**Σχήμα 5.6** Χαρακτηριστικό φάσμα Εκπομπής του εξασθενούς χρωμίου. Οι κορυφές οφείλονται στην Ka και La κορυφές του Χρωμίου

### **5.8 Εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας**

Για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της μεθόδου αλλά και τις εύρεσης των ελάχιστων ορίων ανίχνευσης της τεχνικής, ανιοντικές εκλεκτικές μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης ως προς χρωμικά ιόντα σε ASTM νερό, αλλά και σε πόσιμο.

**Πίνακας 5.5** Απόδοση εκλεκτικών μεμβρανικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμικών εμπλουτισμένες σε αποσταγμένο και πόσιμο νερό

Συγκέντρωση $Cr^{+6}$ (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) ASTM Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο
1	1,44	1,16
3	4,35	3,45
5	6,96	5,87
10	17,5	15,25
25	37,88	30,26
50	69,99	60,22

**R<sup>2</sup> ( Γραμμικότητα)**

**0.9965**

**0.9969**

**Ελάχιστα όρια ανίχνευσης**

**0.6 ng/ml**

**0.5ng/ml**

**Σχετική Τυπική Απόκλιση**

**0.3 %**

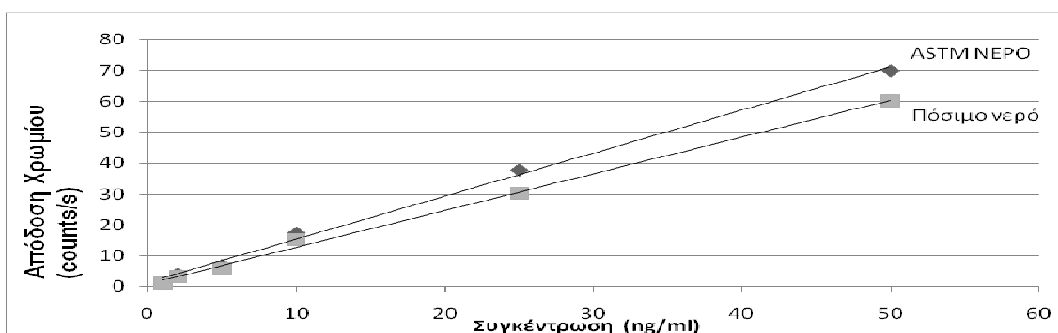
**0.5 %**

Τα πειράματα γραμμικότητας που έγιναν τόσο σε ASTM νερό όσο και σε πόσιμο έδειξαν αρκετά καλά αποτελέσματα καθώς για το αποσταγμένο το  $R^2 = 0,9965$ , ενώ για πόσιμο (το δείγμα πάρθηκε από εμφιαλωμένο νερό του εμπορίου ) το  $R^2 = 0,9969$ .

Τα όρια ανίχνευσης ήταν αρκετά χαμηλά 0.6 ng/ml για το πόσιμο και 0.5 ng/ml για το απεσταγμένο νερό. Το όριο ανίχνευσης μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας το χρόνο ακτινοβολήσης από 100s που διαρκή μια συνήθη ακτινοβολήση στα 900s (0.2 ng/ml το όριο ανίχνευσης στα 900s). Επίσης το όριο ανίχνευσης μπορεί να αυξηθεί περισσότερο μειώνοντας ακόμα περισσότερο το υπόβαθρο και ενισχύοντας την απόδοση του αναλυτή όπως και κάνοντας χρήση εσωτερικών προτύπων διαλυμάτων.

Ως κριτήριο ελέγχου της αξιοπιστίας της μεθόδου ως προς την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε και η σχετική τυπική απόκλιση η οποία εμφάνισε αρκετά χαμηλές τιμές.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα όσο αφορά τις γραμμικότητες στα δύο διαφορετικά είδη νερού :





**Σχήμα 5.7** Απεικόνιση γραμμικότητας των ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε διάφορες συγκεντρώσεις χρωμικών ιόντων.

Οι αποδόσεις στο αποσταγμένο νερό ήταν λίγο υψηλότερες σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{+6}$ , φαινόμενο το οποίο δικαιολογείται από την παρουσία αρκετών συναγωνιστικών ιόντων στο πόσιμο νερό σε σχέση με το αποσταγμένο, τα οποία δεσμεύουν τις ενεργές θέσεις της μεμβράνης με αποτέλεσμα το  $\text{Cr}^{+6}$  να δεσμεύεται σε ένα μικρότερο ποσοστό. Παρόλα αυτά επειδή η διαφορά στις αποδόσεις είναι μικρή και εφόσον η γραμμικότητα διατηρείται σε υψηλά επίπεδα δεν κρίνεται αρνητική αυτή η παρατηρούμενη μείωση.

### **5.9 Συμπεράσματα**

Η χημική ειδοαυτοποίηση και η διάκριση ενός χημικού στοιχείου ανάμεσα σε δύο ή περισσότερες διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις οι οποίες επιφέρουν διαφορετικές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς αποτελεί πρόκληση στον τομέα της αναλυτικής χημείας.

Απώτερος σκοπός της συγκεκριμένης ερευνητικής διαδικασίας ήταν εκτός από την ποσοτική ανίχνευση του εξασθενούς χρωμίου που είναι ιδιαίτερα τοξικό και επιβλαβές για τους ζωντανούς οργανισμούς, και η ειδοαυτοποίηση ανάμεσα στις δύο διαφορετικές οξειδωτικές του καταστάσεις. Το εξασθενές και το τρισθενές χρώμιο. Μια σημαντική διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο διαφορετικές μορφές, πάνω στις οποίες βασίστηκε η συγκεκριμένη εργασία ήταν η ανιοντική μορφή παρουσίας του εξασθενούς χρωμίου μέσα σε υδατικό διάλυμα ως  $\text{CrO}_4^-$  και ειδικότερα σε χαμηλές τιμές του pH σε σχέση με την κατιονική μορφή του τρισθενούς χρωμίου  $\text{Cr}^{+3}$ .

Η παρουσία των δύο διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων και η ταυτοποίηση τους οφείλεται στον κατιονικό χαρακτήρα των τρισθενών ιόντων και στον ανιοντικό χαρακτήρα του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα και επιτεύχθηκε με τη δημιουργία των δύο διαφορετικών εκλεκτικών μεμβρανών.

Με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία επιτεύχθηκε η δημιουργία μιας ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης βασισμένη σε PVC ως πολυμερή μήτρα και χρησιμοποιώντας το Aliquat-336 ως ανιονανταλλάκτη το οποίο

προσδίδει στην μεμβράνη κατιοντικό χαρακτήρα και την ικανότητα να δεσμεύει αποτελεσματικά σε αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης (0,3 ppb) τα ιόντα του  $\text{Cr}^{+6}$  μέσα σε αρκετά σύντομο χρονικό διάστημα. Ταυτόχρονα η συγκεκριμένη ανιοντική μεμβράνη δεν εμφανίζει απόκριση ως προς το τρισθενές κατιόν του χρωμίου πιστοποιώντας την εκλεκτικότητα της μεθόδου. Επίσης βρέθηκε η ιδανική τιμή του pH όπου πραγματοποιείται η μέγιστη εξαγωγή των ιόντων στη μεμβράνη βασισμένη στις χημικές αντιδράσεις που αναφέρονται παραπάνω καθώς και υπολογίστηκαν τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης.

Τέλος παρασκευάστηκε μια κατιοντική εκλεκτική μεμβράνη βασισμένη στο Nafion ως πολυμερή μήτρα η οποία επέδειξε τάση για πρόσδεση μόνο των τρισθενών ιόντων του χρωμίου και όχι των εξασθενών ιόντων τα οποία εμφανίζονται με ανιοντικό χαρακτήρα.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύθηκε στο διεθνές επιστημονικό περιοδικό X RAY Spectrometry, 2009, 38, 152-156.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### **6.1 Πειραματικό Μέρος - Χημική Ειδοταυτοποίηση Βρωμικών Ιόντων**

#### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Για την ανίχνευση του  $\text{BrO}_3^-$  παρασκευάσθηκαν οι εξής μεμβράνες με τις παρακάτω αναλογίες συστατικών:

#### **Μεμβράνη 1**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0

Διαλύτης	THF
----------	-----

### Μεμβράνη 2

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης	CH <sub>3</sub> Cl	

### Μεμβράνη 3

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	28	14,0
Aliquat	62	31,0
Dibutyl Phthalate	10	5,0
Διαλύτης	CH <sub>3</sub> Cl	

### Μεμβράνη 4

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	60	30,0
Aliquat	40	20,0
Διαλύτης	CH <sub>3</sub> Cl	

### Μεμβράνη 5

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	40	20,0
Aliquat	10	5,0
Dibutyl Phthalate	50	25,0
Διαλύτης	THF	

### Μεμβράνη 6

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	50	28,5
Aliquat	50	14,5
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

#### Μεμβράνη 7

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	55	27,5
Aliquat	45	22,5
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

#### Μεμβράνη 8

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	60	30,0
Aliquat	15	7,5
Dibutyl Phthalate	25	12,5
Διαλύτης THF		

#### Μεμβράνη 9

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	50	25,0
Aliquat	25	12,5
Dibutyl Phthalate	25	12,5
Διαλύτης THF		

#### Μεμβράνη 10

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	65	32,5
Aliquat	17,5	8,75
Dibutyl Phthalate	17,5	8,75

Διαλύτης	THF
----------	-----

#### Μεμβράνη 11

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	50	25
Aliquat	25	12,5
Dibutyl Phthalate	25	12,5
Διαλύτης	CH <sub>3</sub> Cl	

#### Μεμβράνη 12

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	60	30,0
Aliquat	20	10,0
Dibutyl Phthalate	20	10,0
Διαλύτης	THF	

#### Μεμβράνη 13

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	60	30,0
Aliquat	15	7,5
Dibutyl Phthalate	25	12,5
Διαλύτης	THF	

### **6.2 Πειραματική διαδικασία**

Διάλυμα μεμβράνης ίσο με 10 μL τοποθετείται στην επιφάνεια του quartz και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί με ήπιο φωτισμό της μεμβράνης κάτω από

λάμπα IR. Στη συνέχεια η μεμβράνη τοποθετείται σε πλαστικό ποτήρι το οποίο περιέχει διάλυμα βρωμικών 50 ppb (ng/ml) και αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα για περίπου 24 ώρες. Στη συνέχεια η μεμβράνη αφαιρείται από το διάλυμα και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου ή κάτω τη λάμπα IR. Στη συνέχεια η μεμβράνη τοποθετείται στη συσκευή TXRF και η απόδοση της καταγράφεται.

Για να αυξήσουμε την απόδοση της μεμβράνης ως προς τον εκλεκτικό προσδιορισμό των βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων σε ένα διάλυμα επιλέχθηκαν μια σειρά από συμπλοκοποιητές. Για την εύρεση του καλύτερου συμπλοκοποιητή, σε ένα quartz δημιουργείται μια μεμβράνη η οποία αποτελείται από 6 μl της καλύτερης μεμβράνης που προέκυψε από το παραπάνω πειραματικό μέρος και 6μl από κάθε διάλυμα συμπλοκοποιητή με ιδιαίτερη προσοχή ώστε η παραγόμενη μεμβράνη να βρίσκεται όσο το δυνατόν προς το κέντρο του quartz. Αφού παραχθεί η μεμβράνη τοποθετείται σε διάλυμα βρωμικών ( ή βρωμιούχων) 50ppb (ng/ml) και αφήνεται για ηρεμία 24 ώρες. Η συνέχεια είναι όπως περιγράφεται παραπάνω. Έτσι επιτυγχάνεται η εύρεση του καλύτερου συμπλοκοποιητή το οποίο είναι και στις δύο περιπτώσεις η o-dianisidin.

Για να μπορέσουμε να ταυτοποιήσουμε τις δύο μορφές των βρωμικών μέσα στο διάλυμα (βρωμικών και βρωμιούχων) αφού δημιουργήσουμε την καλύτερη σε απόδοση μεμβράνη με τον τρόπο που αναφέρεται παραπάνω τοποθετούμε σε ένα υδατικό διάλυμα 50ppb βρωμικών ιόντων διάλυμα ενός συμπλεκτικού αντιδραστηρίου από τη λίστα που αναφέρεται παραπάνω. Μετά από την έλευση του χρόνου ισορροπίας η μεμβράνη αναλύεται και παρατηρείται ότι η απόδοση της σε σχέση με τα βρωμικά ιόντα παραμένει ανεπηρέαστη.

Πραγματοποιούμε την ίδια διαδικασία και με ένα διάλυμα βρωμιούχων ιόντων συγκέντρωσης 50ppb όπου τοποθετούμε τα ίδια συμπλεκτικά αντιδραστήρια στις ίδιες συγκεντρώσεις.

Μετά την επιτυχή δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων από το συμπλεκτικό αντιδραστήριο και την αποτροπή του από πρόσδεση στη μεμβράνη, σε ένα διάλυμα τοποθετήθηκαν ίσες συγκεντρώσεις διαλύματος Βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων ίδιας συγκέντρωσης (50 ppb ng/ml) μαζί

με 50ml διαλύματος συμπλεκτικού αντιδραστηρίου όπου πιστοποιήθηκε η εκλεκτική πρόσδεσης της μεμβράνης προς τα βρωμικά ιόντα.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα βελτιστοποίησης των συνθηκών που περιλάμβαναν επίδραση του pH αλλά και πειράματα χρόνου όπου μελετήθηκε ο ελάχιστος χρόνος επίτευξης ισορροπίας αλλά και ικανοποιητικού ορίου ανίχνευσης των βρωμικών ιόντων μέσω πειραμάτων γραμμικότητας.

- Για τα πειράματα γραμμικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις  $\text{BrO}_3^-$ : 1, 3, 5, 10, 25, 50 ppb τόσο για το απεσταγμένο όσο και για το πόσιμο νερό.
- Για το πείραμα χρόνου ( Χρονικής διάρκειας μέγιστης δέσμευσης των ιόντων  $\text{BrO}_3^-$  ) οι προτεινόμενοι χρόνοι μέτρησης της απόδοσης της μεμβράνης ήταν οι εξής : 0,5h, 1h, 1,5h, 2h, 5h, 8h, 12h, 24h, 32h, 49h, 62h, 74h.
- Για το πείραμα με το βέλτιστο όγκο συμπλεκτικού αντιδραστηρίου για τη δέσμευση των βρωμιούχων συμπεριλήφθηκαν οι ακόλουθοι όγκοι διαλύματος : 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 60 ml .
- Μετά το τέλος της διαδικασίας και της μέτρησης η μεμβράνη απομακρύνεται πολύ εύκολα από την επιφάνεια του quartz.

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Για εύρεση  $\text{BrO}_3^-$  &  $\text{Br}^-$

Quartz (  $\text{SiO}_2$  )



Εναπόθεση Διαλύματος Μεμβράνης  
σε μορφή σταγόνας  
στο κέντρο του quartz  
Όγκου 10μL  
+ Εναπόθεση Διαλύματος  
Συμπλοκοποιητή  
Σε μορφή σταγόνας πάνω από τη 1<sup>η</sup> σταγόνα



Στερεοποίηση Μεμβράνης



Διάλυμα  $\text{BrO}_3^-$  ή  $\text{Br}^-$  συγκέντρωσης  
 $C_{\text{BrO}_3^-} = 50 \text{ ppb}$



Παραμονή της μεμβράνης στο διάλυμα  
Για 24 h υπό συνεχόμενη ανάδευση(προαιρετικό)



Εξαγωγή της μεμβράνης από το  
Διάλυμα – Ξήρανση



Ανάλυση στην TXRF

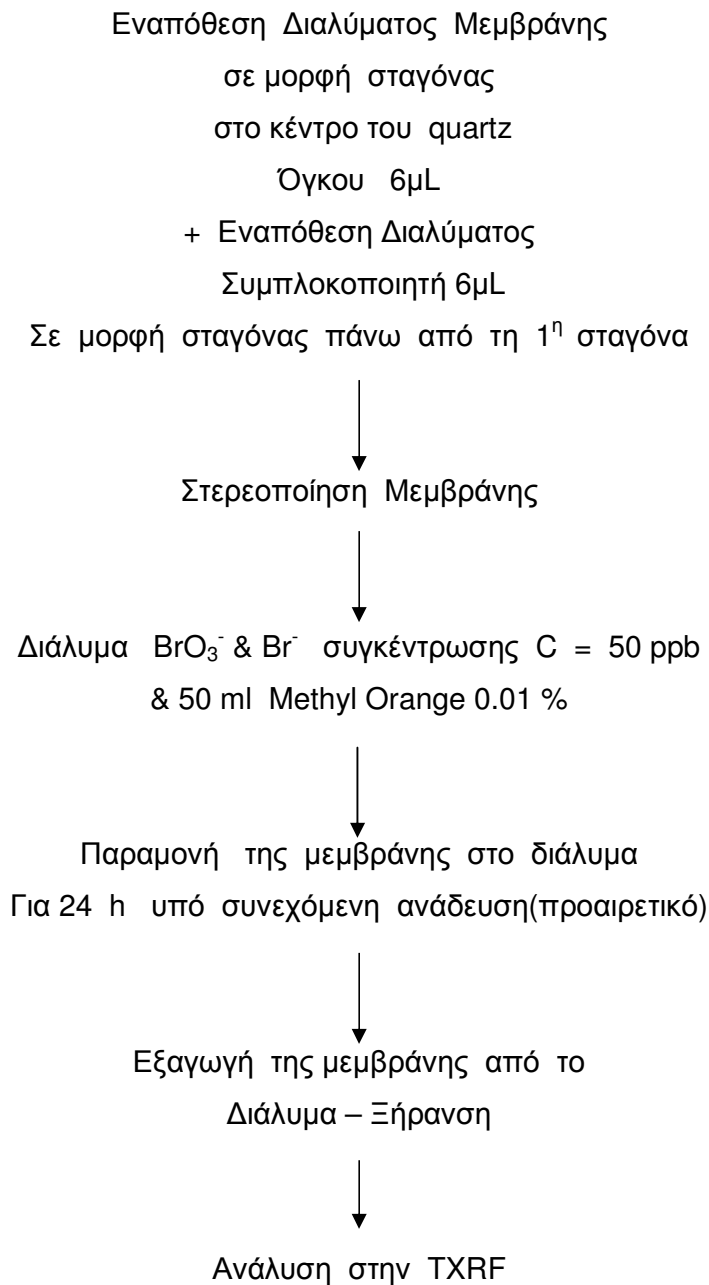
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ $\text{Br}^-$

Quartz (  $\text{SiO}_2$  )

[120]







### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

#### **6.3 Εύρεση καλύτερης μεμβράνης για ανίχνευση $\text{BrO}_3^-$**

Για την εύρεση της καλύτερης μεμβράνης για τη δέσμευση των βρωμικών ιόντων παρασκευάστηκαν 13 διαφορετικές μεμβράνες οι οποίες είχαν ως κοινό συστατικό τον πλαστικοποιητή και την παρουσία του ανιοντικού ανταλλάκτη ο οποίος θα προσδώσει στην μεμβράνη κατιοντικό χαρακτήρα για να πραγματοποιηθεί η δέσμευση των βρωμικών ιόντων.

**Πίνακας 6.1** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε διάλυμα 50 ng/ml βρωμικών ιόντων

Μεμβράνη	Απόδοση (counts/s)
M1	2000
M12	1479
M10	1459
M13	1040
M9	782
M8	704
M6	679
M2	632
M3	586
M4	536
M7	497
M11	479
M5	461

Για να βρεθεί η καλύτερη μεμβράνη για τη δέσμευση των βρωμικών ιόντων οι παραπάνω μεμβράνες όπου η σύσταση τους περιγράφεται στο πειραματικό κομμάτι τοποθετήθηκαν σε ένα διάλυμα βρωμικών συγκέντρωσης 50ppb(ng/ml) σε αποσταγμένο νερό. Η κατάταξη των μεμβρανών είναι από την μεμβράνη υψηλότερη απόδοσης στη χαμηλότερη. Καλύτερη απόδοση εμφάνισε η μεμβράνη M1 η οποία πρόκειται για μια PVC μεμβράνη με αναλογία 57 %PVC, 29 %Aliquat-336 και 14 %Dibutyl phthalate.

#### **6.4.Εύρεση καλύτερης μεμβράνης για ανίχνευση Br<sup>-</sup>**

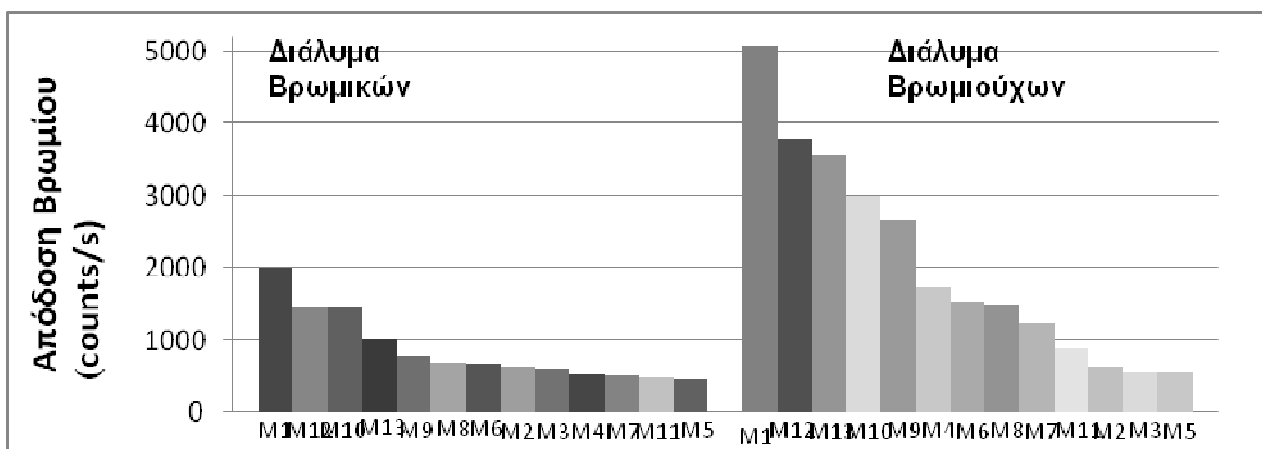
Λόγω της μεγάλης παρουσίας των βρωμιούχων ιόντων στα υγρά δείγματα εξετάσθηκε η συμπεριφορά των εκλεκτικών ανιοντικών μεμβρανών και ως προς τη δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων. Οι ίδιες ακριβώς μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε διάλυμα βρωμίου 50 ng/ml και εξετάσθηκε η συμπεριφορά τους ως προς τη συναρμογή των βρωμιούχων ιόντων.

**Πίνακας 6.2** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε διάλυμα 50 ng/ml βρωμιούχων ιόντων

<b>Μεμβράνη</b>	<b>Απόδοση (counts/s)</b>
M1	5066
M12	3786
M13	3556
M10	3000
M9	2650
M4	1726
M6	1547
M8	1505
M7	1240
M11	874
M2	639
M3	552
M5	552

Ο επόμενος πίνακας παρουσιάζει τη συμπεριφορά των ίδιων μεμβρανών σε ένα διάλυμα 50ppb (ng/ml) βρωμιούχα σε αποσταγμένο νερό. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε ότι η M1 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση τόσο για τη δέσμευση των βρωμιούχων όσο και για τη δέσμευση των βρωμικών. Μάλιστα παρατηρείται η απόδοση της μεμβράνης

ως προς τη δέσμευση των βρωμιούχων σε σχέση με τη δέσμευση των βρωμικών είναι πολύ μεγαλύτερη ( 5066 για τα βρωμιούχα σε σχέση με 2000 για τα βρωμικά) γεγονός το οποίο αυξάνει το βαθμό δυσκολίας του συγκεκριμένου εγχειρήματος καθώς πρέπει να βρεθεί ένας τρόπος απομάκρυνσης των βρωμιούχων ιόντων από την δέσμευση της μεμβράνης όταν βρίσκονται και τα δύο ανιόντα στο ίδιο δείγμα. Και στην περίπτωση των βρωμιούχων ιόντων η μεμβράνη M1 έδειξε την καλύτερη απόδοση με αναλογία όπως αναφέρεται παραπάνω.



**Σχήμα 6.1** Συγκεντρωτικός Πίνακας Απόδοσης Βρωμικών και Βρωμιούχων Ιόντων από τις Ανιοντικές Εκλεκτικές Μεμβράνες

### **6.5 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση $BrO_3^-$**

Επειδή η απόδοση της ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης ως προς τα βρωμικά ιόντα δεν ήταν αρκετά υψηλή, για αυτό να αυξηθεί η απόδοση της προστέθηκε

στο διάλυμα της καλύτερης μεμβράνης διάλυμα συμπλοκοποιητών όπως αναφέρεται στο πειραματικό μέρος από τους παρακάτω συμπλοκοποιητές.

**Πίνακας 6.3** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε συναρμογή με συμπλοκοποιητές σε διάλυμα 50 ng/ml βρωμικών ιόντων

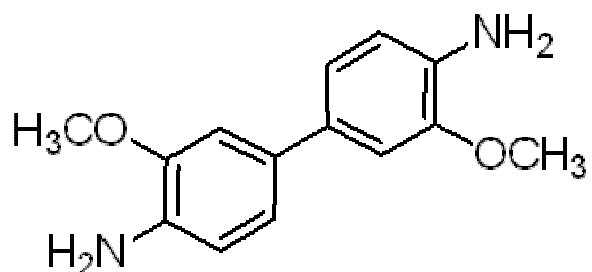
Συμπλοκοποιητής	Απόδοση (counts/s)
L1 o- dianisidin	3510
L2 Antipyrin	2430
L3 4-Dimethylamine- benzalrhodanin	2234
L 4 Phenyl Acetate	1950
L5 Morin Hydrate	1900
L6 Dithizone	1900
L7 Chlorpromazine	1900
L8 1- Nitroso Naphthol	1892
L9 4- Nitrocatechol	1888
L10 Thiourea	1799
L 11 Citric	1798
L 12 Resorcinol	1763

Δοκιμάστηκαν 12 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές οι οποίες έφεραν διαφορετικές δραστικές ομάδες και εμφάνιζαν τάση για συναρμογή με ανιόντα βρωμικών μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση.

Παρατηρούμε ότι η παρουσία των συμπλοκοποιητών σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης σε σχέση με την απουσία του συμπλοκοποιητή. Η παρουσία ενός συμπλοκοποιητή με δραστικές ομάδες όπως νιτροομάδες, ομάδες που περιέχουν θείο, υδροξυλικές ομάδες κ.λ.π. έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση της τάσης της μεμβράνης για συναρμογή με διάφορα ιόντα μέσα από το διάλυμα

Ο συμπλοκοποιητής με τη μεγαλύτερη απόδοση είναι η o-dianisidin και η απόδοση αυξάνεται από 2000 counts σε 3510 counts.Απο τη χημική δομή

του εν λόγω συμπλοκοποιητή διαπιστώνουμε ότι η χημική δομή της συγκεκριμένης χημικής ένωσης



**Σχήμα 6.2** Χημικός τύπος καλύτερου συμπλοκοποιητή, o- dianisidin.

Η συγκεκριμένη χημική ένωση περιέχει τόσο άτομα αζώτου των αρυλαμίνων όσο και τα οξυγόνα του αιθερικού δεσμού, ιδιαίτερα δραστικές ομάδες για συναρμογή με οποιαδήποτε στοιχεία υπάρχουν σε ιοντική μορφή σε ένα διάλυμα. Οι αρυλαμίνες είναι ιδιαίτερα δραστικές καθώς έχουν βασικό χαρακτήρα λόγω του μονήρους αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου. Γενικά είναι λιγότερο σταθερές από τις αλκυλαμίνες λόγω απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού ζεύγους λόγω αλληλεπίδρασης με το αρωματικό ηλεκτρονικό σύστημα και έτσι είναι λιγότερο διαθέσιμο για τη δημιουργία δεσμού. Ωστόσο οι υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίου όπως η μεθυλομάδα, αμινομάδα και μεθοξιομάδα αυξάνουν την δραστικότητα του αρωματικού δακτυλίου και επίσης την βασικότητα των αντίστοιχων αρυλαμινών.

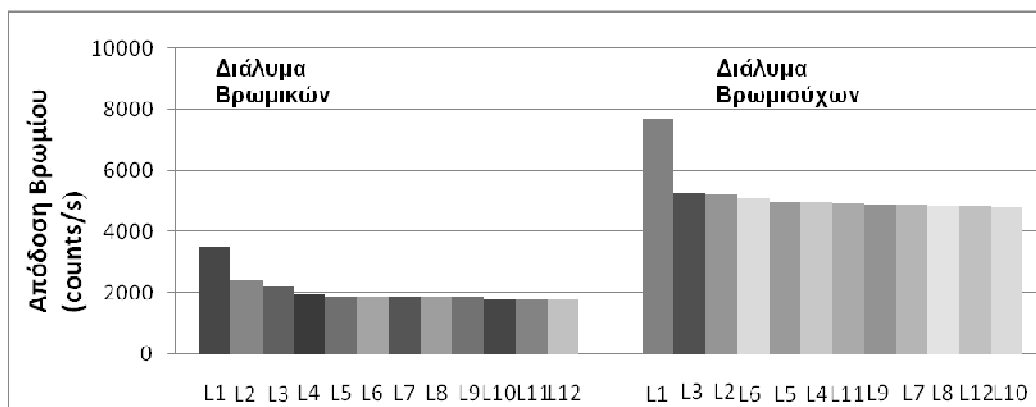
#### **6.6. Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση $Br^-$**

Ταυτόχρονα χρησιμοποιήσαμε ακριβώς τον ίδιο αριθμό συμπλοκοποιητών και την ίδια μεμβράνη και για τη δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων σε διάλυμα 50 ng/ml.

**Πίνακας 6.4** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε συναρμογή με συμπλοκοποιητή σε διάλυμα 50 ng/ml βρωμιούχων ιόντων

Συμπλοκοποιητής	Απόδοση (counts/s)
L1 o- dianisidin	7700
L3 4-Dimethylamine-benzalrhodanin	5266
L2 Antipyrin	5237
L6 Dithizone	5100
L5 Morin Hydrate	5000
L4 Phenyl Acetate	4999
L11 Citric Acid	4962
L9 4- Nitrocatechol	4920
L7 Chlorpromazine	4909
L8 1- Nitroso Naphthol	4879
L12 Resorcinol	4872
L10 Thiourea	4798

Ίδια αποτελέσματα παρατηρούνται και στην περίπτωση των βρωμικών ιόντων με τη δράση των συμπλοκοποιητών όπου διαπιστώνουμε ότι και στην περίπτωση των βρωμιούχων ιόντων η o- dianisidin εμφάνισε την μεγαλύτερη απόδοση ( από 5060 σε 7700). Στο επόμενο πίνακα φαίνεται η σύγκριση ανάμεσα σε όλους τους συμπλοκοποιητές που είναι ενσωματωμένοι στην μεμβράνη σε σχέση με τα βρωμιούχα και τα βρωμικά ιόντα. Η παρουσία υψηλών αποδόσεων τόσο για τη δέσμευση των βρωμικών όσο και των βρωμιούχων ανιόντων καθιστά αρκετά δύσκολη υπόθεση την ειδοταυτοποίηση αυτών των δύο χημικών ειδών, καθώς και οι δύο εμφανίζουν υψηλή τάση για σύνδεση πάνω στη μεμβράνη με τα βρωμιούχα ιόντα να εμφανίζουν καθαρά μεγαλύτερη τάση πρόσδεσης.



**Σχήμα 6.3** Συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας απόδοσης βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων συγκέντρωσης 50 ng/ml σε σχέση με τους συναρμοζόμενους στη μεμβράνη συμπλοκοποιητές

### **6.7 Εύρεση Καλύτερου Καλυπτικού Αντιδραστηρίου**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραματικών αναλύσεων επετεύχθηκε η δέσμευση των βρωμικών ιόντων πάνω στη



μεμβράνη σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις. Ωστόσο η αρκετά μεγάλη τάσης πρόσδεσης των βρωμιούχων ιόντων πάνω στη μεμβράνη δεν καθιστά εφικτή την εκλεκτικότητα της μεμβράνης ως προς τα βρωμικά ιόντα καθώς και ούτε τη χημική ειδοταυτοποίηση του βρωμίου ανάμεσα στις δύο οξειδωτικές του μορφές.

**Πίνακας 6.5** Απόδοση ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών σε διάλυμα 50 ng/ml βρωμιούχων ιόντων παρουσία καλυπτικών αντιδραστηρίων(masking agents).

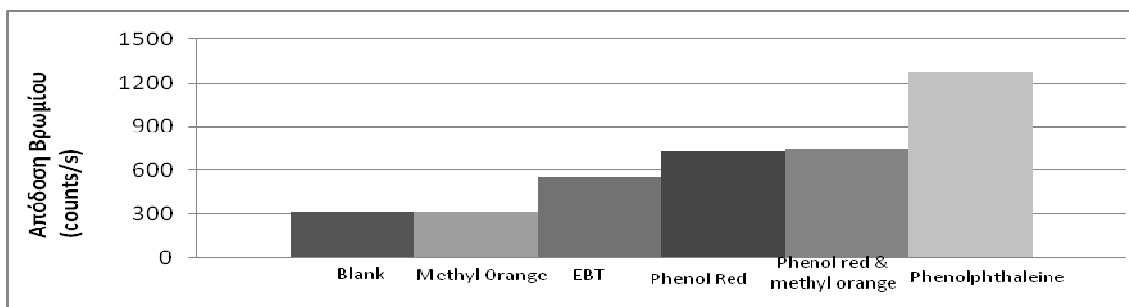
Καλυπτικά Αντιδραστήρια (Masking Agents)	Απόδοση (counts/s)
Blank	310
Methyl Orange	310
EBT	553
Phenyl Red	730
Methyl Orange & Phenyl Red	750
Phenolphthaleine	1278

Λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη το γεγονός ότι η τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιούμε( TXRF) είναι στοιχειακή και ότι οι αποδόσεις της μεμβράνης τόσο ως προς τα βρωμικά όσο και ως προς τα βρωμιούχα είναι αρκετά υψηλές καθιστά αδύνατο το διαχωρισμό των δύο διαφορετικών ειδών μέσω αυτής της μεθόδου. Για αυτό κρίνεται αναγκαία η εύρεση ενός τρόπου δέσμευσης των βρωμιούχων ιόντων,έτσι ώστε μέσα στο διάλυμα να υπάρχουν ελεύθερα μόνο τα βρωμικά ιόντα ώστε να προσδεθούν πάνω στην ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη. Αυτός ο στόχος επιτεύχθηκε μέσω της έυρεσης ειδικών καλυπτικών αντιδραστηρίων (masking agents) τα οποία όντως είχαν την δυνατότητα μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα τόσο βρωμιούχων όσο και βρωμικών ιόντων ίδιας συγκέντρωσης 50ppb(ng/ml) να κατορθώσει η μεμβράνη να δεσμεύσει μόνο τα βρωμικά ιόντα.

Τα καλυπτικά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται στην χημική ανάλυση ευρέως καθώς παρέχουν μια βολική μέθοδος για να αποφευχθούν φαινόμενα ανεπιθύμητης παρουσίας ιόντων. Οι καλυπτικές τεχνικές αυξάνουν την εκλεκτικότητα πολλών αναλυτικών μεθόδων. Τα καλύτερα αντιδραστήρια για

να χρησιμοποιηθούν ως masking agents είναι αυτά που είναι χημικά σταθερά, μη τοξικά και αντιδρούν γρήγορα σχηματίζοντας ισχυρά σύμπλοκα με το ιόν που θα κρυφθεί αλλά ασθενή σύμπλοκα με τα άλλα ιόντα.

Η ουσία που κατάφερε να δεσμεύσει αποτελεσματικότερα τα βρωμιούχα ιόντα μέσα από το διάλυμα είναι η methyl orange η οποία κατόρθωσε να πετύχει ολοκληρωτική συναρμογή των ελεύθερων ιόντων στο διάλυμα μη επιτρέποντας την πρόσδεση τους στη μεμβράνη. Η παρουσία ενός ισχυρού συμπλεκτικού αντιδραστήριου σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος και ισχυρό φορτίου των βρωμιούχων ιόντων έχει ως αποτέλεσμα τη συναρμογή των ιόντων του βρωμίου μέσα στο διάλυμα και την αποτροπή τους από τη συναρμογή πάνω στη μεμβράνη. Και τα άλλα συμπλεκτικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και ανήκουν στην ίδια κατηγορία χημικών ενώσεων ( δεικτών) εμφάνισαν εξίσου καλή τάση για πρόσδεση των ιόντων βρωμίου, ωστόσο για να επιτευχθεί ακόμα καλύτερη δέσμευση χρειαζόταν μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος συμπλεκτικού αντιδραστήριου να προστεθεί στο υπό εξέταση διάλυμα με αποτέλεσμα να υπήρχε πρόβλημα με το προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ουσίας ειδικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε ότι η εμφάνιση της απόδοσης σε βρώμιο στο blank (σκέτη μεμβράνη) οφείλεται στις προσμίξεις που έχει το PVC ως αντιδραστήριο σε βρώμιο με αποτέλεσμα την εμφάνιση μικρής απόδοσης η οποία ωστόσο δεν επηρεάζει τις μετρήσεις μας.



**Σχήμα 6.4** Απόδοση των PVC- μεμβρανών σε σχέση με την παρουσία καλυπτικών αντιδραστηρίων σε διάλυμα βρωμιούχων ιόντων.

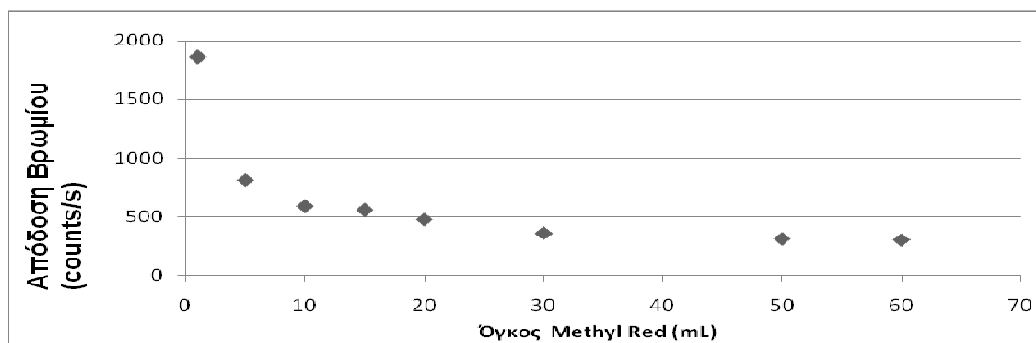
### **6.8 Εύρεση καλύτερου όγκου από το καλυπτικό αντιδραστήριο**

Σημαντικό ρόλο στην χημική ειδοταυτοποίηση των βρωμιούχων και βρωμικών ιόντων έπαιξε η εύρεση του ιδανικού όγκου έτσι ώστε να υπάρχει

όσο το δυνατόν πλήρης δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων από το διάλυμα , χωρίς να γίνεται δέσμευση των βρωμικών και χωρίς να αλλάζουν οι συγκεντρώσεις των υπό ανάλυση στοιχείων. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί όγκοι του masking αντιδραστηρίου σε ίδιες συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων 50 ng/ml.

**Πίνακας 6.6** Απόδοση ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης σε διάλυμα βρωμιούχων 50ng/ml σε σχέση με τον όγκο που χρησιμοποιήθηκε από το καλυπτικό αντιδραστήριο.

Όγκος Methyl orange (ml)	Απόδοση (counts/s)
1	1859
5	811
10	589
15	557
20	475
30	358
50	310
60	300



**Σχήμα 6.5** Γραφική αναπαράσταση της απόδοσης της μεμβράνης προς τον όγκο του καλυπτικού αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε σε διάλυμα βρωμιούχων 50 ng/ml

Η ιδανική ποσότητα masking agent που προστέθηκε στο διάλυμα για την ολοκληρωτική δέσμευση των ιόντων του βρωμίου και όχι των βρωμικών

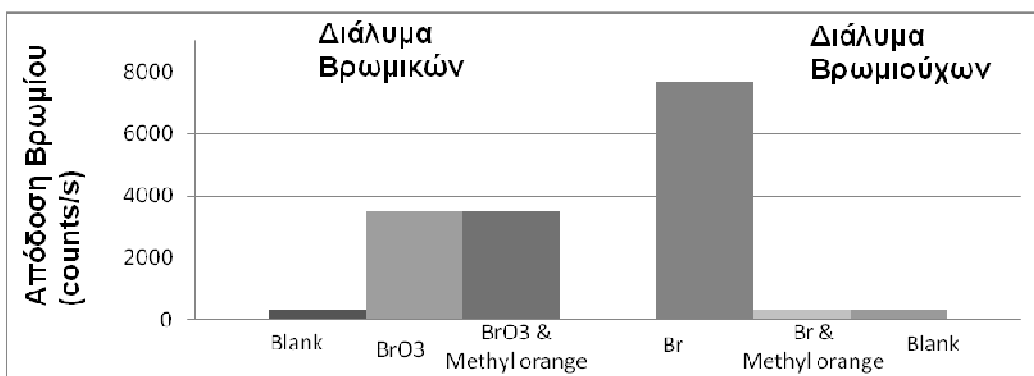
ιόντων μελετήθηκε και βρέθηκε ότι ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος για την καλύτερη δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων είναι τα 50ml σε ένα διάλυμα 1000ml διαλύματος 50ppb βρωμιούχων και βρωμικών ιόντων.

### **6.9Επιλεκτικότητα Μembrάνης**

Για να εξασφαλιστεί η εκλεκτικότητα της μεμβράνης ως προς τα βρωμικά ιόντα παρουσία του masking agent, τοποθετήσαμε μια ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη σε ένα διάλυμα βρωμικών ιόντων συγκέντρωσης 50ng/ml παρουσία και 50ml από το methyl orange.

**Πίνακας 6.7** Εκλεκτικότητα ανιοντικών μεμβρανών παρουσία βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων συγκέντρωσης 50ng/ml

Συνδυασμός Διαλυμάτων	Απόδοση (counts/s)
Blank	310
Br <sup>-</sup> & Methyl Orange	310
Br <sup>-</sup>	7700
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> & Methyl orange	3475
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3500

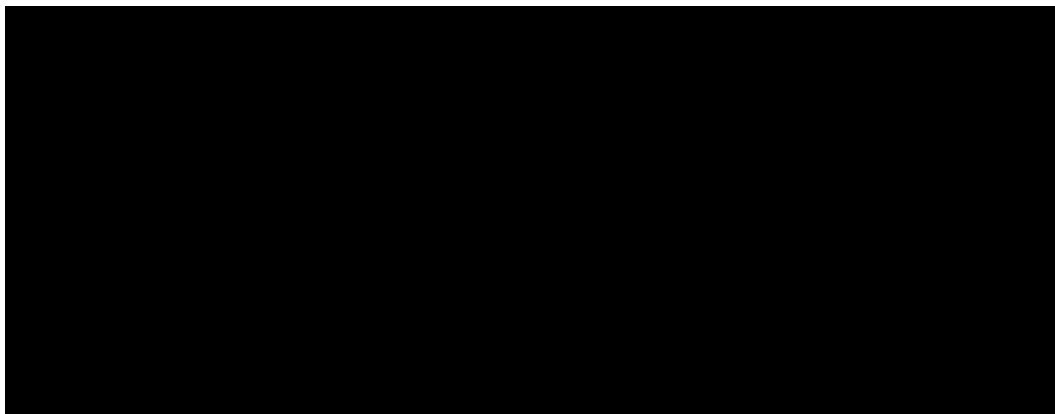


**Σχήμα 6.6** Απεικόνιση της εκλεκτικότητας της μεμβράνης σε διαλύματα 50 ng/ml βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων, απουσία και παρουσία του καλύπτικού αντιδραστηρίου ( methyl orange 50 ml 0.1 % w/v)

Από τα αποτελέσματα φαίνεται καθαρά ότι η μεμβράνη είναι εκλεκτική και προς τα δύο ανιόντα απουσία του masking agent δείχνοντας μάλιστα μια μεγαλύτερη προτίμηση για συναρμογή των βρωμιούχων ιόντων.

Με την εμφάνιση ωστόσο του απαιτούμενου όγκου διαλύματος methyl orange παρατηρήθηκε ότι η μεμβράνη απέκτησε επιλεκτικότητα ως προς την πρόσδεση μόνο των βρωμικών ιόντων σε αντίθεση με τα βρωμιούχα των οποίων η απόδοση στη μεμβράνη μηδενίστηκε.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία διαφορετικά φάσματα μαζί σε ένα διάγραμμα όπου η καμπύλη Α αντιστοιχεί στην συγκέντρωση των βρωμικών που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα που υπάρχει το methyl orange και η καμπύλη Β αντιστοιχεί στην απόδοση της μεμβράνης στο βρώμιο και η καμπύλη Γ στην απόδοση της μεμβράνης που έχει τοποθετηθεί σε διάλυμα βρωμιούχων που περιέχει methyl orange.



**Σχήμα 6.7** Τρία διαφορετικά φάσματα σε μια γραφική παράσταση. Η καμπύλη Α αναπαριστά την απόδοση της μεμβράνης παρουσία βρωμικών ιόντων και καλυπτικού αντιδραστηρίου. Η καμπύλη Β αναπαριστά την απόδοση της μεμβράνης παρουσία βρωμιούχων ιόντων και καλυπτικού αντιδραστηρίου και η Γ καμπύλη την απόδοση της μεμβράνης χωρίς να έχει εισαχθεί σε διάλυμα.

#### **6.10 Εκτίμηση του εύρους Γραμμικότητας**

Για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας η παραγόμενη μεμβράνη συναρμολογμένη με τον συμπλοκοποιητή τοποθετήθηκε σε διάλυμα βρωμικών διαφόρων συγκεντρώσεων σε ASTM και πόσιμο νερό.

**Πίνακας 6.8** Απόδοση Ανιοντικής μεμβράνης σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 0-25 ng/ml σε ASTM νερό και σε Πόσιμο.

Συγκέντρωση (ng/ml )	Απόδοση ASTM νερό (counts/s)	Απόδοση Πόσιμο νερό (counts/s)
0	0,03	0,03
1	2,04	1,87
3	3,2	3,12
5	4,38	4,22
10	7,97	7,83
25	21,5	18,58

**R<sup>2</sup>(Γραμμικότητα)**

**0.994**

**0.999**

**Ελάχιστα όρια ανίχνευσης**

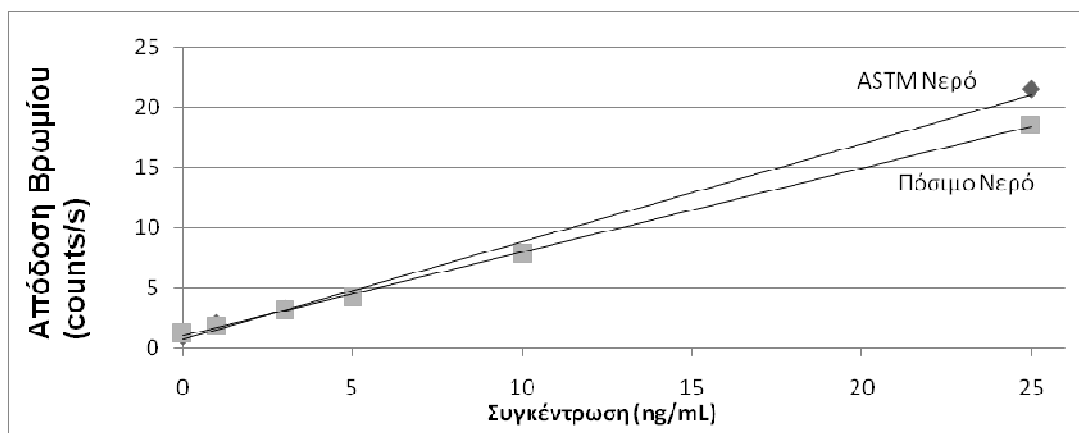
**0.9 ng/ml**

**1.0 ng/ml**

**Σχετική Τυπική Απόκλιση**

**0.4 %**

**0.4 %**



**Σχήμα 6.8** Γραφική απεικόνιση της γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης σε ένα εύρος συγκεντρώσεων σε βρωμικά ιόντα σε ASTM και πόσιμο νερό.

Από τα πειράματα γραμμικότητας που εφαρμόστηκαν τόσο σε αποσταγμένο όσο και σε πόσιμο νερό βρέθηκαν τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης

των βρωμικών ιόντων στο πόσιμο νερό με την εξής μέθοδο 0.9 ng/ml στο αποσταγμένο νερό και 1.0 ng/ml στο πόσιμο νερό. Το  $R^2$  και στις δύο περιπτώσεις ήταν 0.994 για το αποσταγμένο νερό και 0.999 για το πόσιμο νερό. Η σχετική τυπική απόκλιση και για τις δύο μεθόδους ήταν αρκετά χαμηλή 0.4 %.

Σε υψηλές συγκεντρώσεις δεν επιτυγχάνεται πλήρης ανάλωση των βρωμικών ιόντων μέσα από το διάλυμα πάνω στη μεμβράνη, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχει πλήρης ανάλωση των ιόντων. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα στις υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να δημιουργηθεί ,μεγαλύτερη μεμβράνη σε μέγεθος ώστε να υπάρχουν περισσότερες ενεργές θέσεις, ωστόσο υπάρχει μεγάλος κίνδυνος απώλειας την μηχανικής σταθερότητας και ομοιομορφίας της μεμβράνης. Η βύθιση μιας επιπλέον μεμβράνης μέσα στο υπάρχουν διάλυμα έχει επίσης ως αποτέλεσμα την πλήρη ανάλωση των βρωμικών ιόντων μέσα από το διάλυμα.

#### **6.11 Εύρεση χρόνου ισορροπίας και δέσμευσης βρωμιούχων**

##### **Ιόντων**

Ο χρόνος ισορροπίας μέσα στο διάλυμα των βρωμικών για τη δέσμευση τους από την ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη εξετάσθηκε όπως επίσης και ο χρόνος

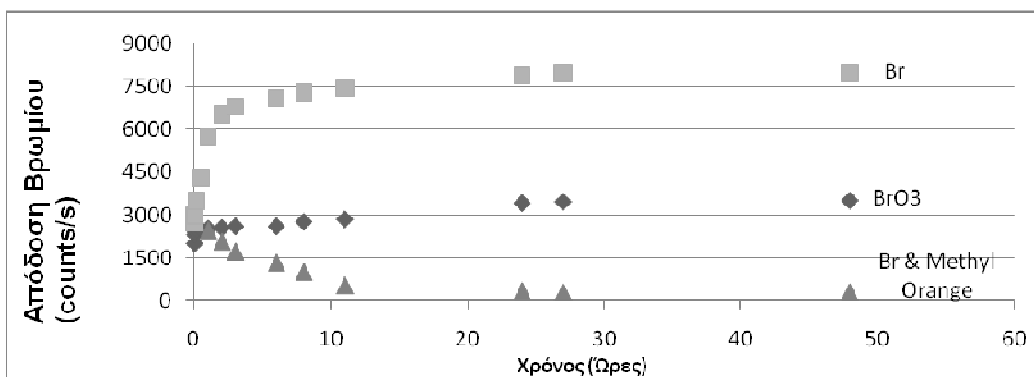
δέσμευσης των βρωμιούχων ιόντων, αλλά και απομάκρυνσης τους παρουσία του maskig agent.

**Πίνακας 6.9** Συγκριτικός πίνακας τιμών της απόδοσης της ανιοντικής μεμβράνης σε διάφορα διαλύματα σε σχέση με το χρόνο ισορροπίας

Χρόνος	Απόδοση $\text{BrO}_3^-$	Απόδοση $\text{Br}^-$	Απόδοση $\text{Br}^-$ & methyl orange
0,003	2000	2717	-
0,033	2310	2980	-
0,05	2420	3000	-
0,166	22490	3500	-
0,5	2500	4300	-
1	2518	5750	2475
2	2550	6545	2091
3	2600	6800	1736
6	2600	7100	1342
8	2760	7300	1023
11	2850	7452	552
24	3412	7892	357
27	3459	8003	320
48	3499	7983	317

Από τα πειράματα χρόνου παρατηρούμε ότι δεν χρειάζεται μεγάλος χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας μέσα στο διάλυμα για να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση σε βρωμικά ιόντα μέσα στο διάλυμα. Μόλις μετά από μια ώρα εισαγωγής των βρωμικών μέσα στο διάλυμα επιτυγχάνεται αρκετά ικανοποιητική απόδοση η οποία προσεγγίζει τη μέγιστη τιμή της απόδοσης της μεμβράνης.





**Σχήμα 6.9** Γραφική απεικόνιση της συσχέτισης του χρόνου ισορροπίας σε σχέση με την απόδοση της μεμβράνης ως προς τα βρωμιούχα, τα βρωμικά καθώς και ως προς την ταχύτητα κάλυψης των βρωμιούχων ιόντων.

Ωστόσο παρατηρούμε ότι χρειάζεται να περάσουν περίπου 10 ώρες ώστε να πραγματοποιηθεί πλήρης απομάκρυνση των βρωμιούχων ιόντων πάνω από την μεμβράνη και εκλεκτική πρόσδεση μόνο των βρωμικών.

### **6.12 Συμπεράσματα**

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται η δράση μιας εκλεκτικής ανιοντικής μεμβράνης σε συνδυασμό με ένα συμπλεκτικό αντιδραστήριο το οποίο είχε ως αποτέλεσμα τη εκλεκτική δέσμευση των βρωμικών ιόντων από ένα διάλυμα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και όρια ανίχνευσης. Η παρουσία ωστόσο των βρωμιούχων ιόντων μέσα σε ένα οποιοδήποτε διάλυμα (πόσιμο νερό, επιφανειακά ρέοντα ύδατα) το οποίο περιέχει και βρωμικά ιόντα μπορεί να επιφέρει φαινόμενα παρεμπόδισης ανίχνευσης των βρωμικών ιόντων. Ειδικότερα με την εφαρμογή της συγκεκριμένης αναλυτικής στοιχειακής τεχνικής η παρουσία ενός συμπλεκτικού αντιδραστήριου το οποίο θα πετύχαινε εκλεκτική δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων μέσα από υδατικά διαλύματα θα έλυνε το δημιουργούμενο πρόβλημα. Το Methyl orange επέδειξε τέτοια τάση και χρησιμοποιώντας την κατάλληλη ποσότητα αυτού του αντιδραστήριου επιτεύχθηκε ο εκλεκτικός διαχωρισμός αυτών των δύο διαφορετικών μορφών του ίδιου στοιχείου.

Παράμετροι βελτιστοποίησης όπως διαφορετικά διαλύματα συμπλοκοποιητών για συναρμογή με την μεμβράνη, διαφορετικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια για τη δέσμευση των βρωμιούχων ιόντων, πειράματα εύρεσης

χρόνου ισορροπίας της μεμβράνης αλλά και πειράματα γραμμικότητας πραγματοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης τεχνικής και την εύρεση όσο το δυνατόν χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης των βρωμικών ιόντων.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο περιοδικό *Analytical Chemistry* , 2007, 79, 2827-2832.

## ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΑΝΙΟΑΝΤΙΚΕΣ MEMBRANES

### 7.1 Παρασκευή Ανιοντικών Μεμβρανών για δέσμευση μεταλλικών κατιόντων

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η Μεμβρανική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τα ακόλουθα συστατικά στις παρακάτω αναλογίες :57 % PVC, 14 % dibutyl phthalate, 29 % Aliquat -336 σε διαλύτη THF. Η συγκεκριμένη μήτρα επιλέχτηκε εξαιτίας της ικανότητας να δεσμεύει τα ανιόντα εύκολα από το διάλυμα.

**Πίνακας 7.1** Ποσοτική σύσταση μεμβρανικής μήτρας για δέσμευση κατιόντων.

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης THF		

#### *Παρασκευή Διαλύματος Συμπλοκοποιητή :*

Το διάλυμα του συμπλοκοποιητή δημιουργήθηκε από τη διάλυση 3mg κάθε συμπλοκοποιητή με 2ml από νερό.

#### Προετοιμασία Μεμβράνης

Κάθε μεμβράνη αποτελείται από 2 διαφορετικά διαλύματα τα οποία αναφέρονται παραπάνω. Η μεμβράνη δημιουργείται στο κέντρο του ανακλαστήρα αναμιγνύοντας ίδιες ποσότητες από το διάλυμα της μεμβρανικής μήτρας και του συμπλοκοποιητή. 3 διαφορετικές ποσότητες από χρησιμοποιήθηκαν ( 3ml, 6ml και 9ml) από κάθε διάλυμα, ωστόσο η μεμβράνη που εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν αυτή με την ποσότητα των 6ml και από τα δύο διαλύματα. Στην αρχή τοποθετείται το διάλυμα του συμπλοκοποιητή και στη συνέχεια προστίθεται το διάλυμα της μεμβράνης. Το επικείμενο στεγνώνει αφότου τοποθετηθεί κάτω από μια λάμπα IR. Οι μεμβράνες τοποθετούνται μέσα σε πλαστικά ποτήρια τα οποία περιέχουν το προς ανάλυση δείγμα για 24 ώρες ισορροπίας και στην συνέχεια αναλύονται

στην TXRF. Μετά από την ανάλυση στην TXRF η απομάκρυνση της μεμβράνης πραγματοποιείται με τη εισαγωγή των ανακλαστήρων σε διάλυμα αιθανόλης για 30 λεπτά και στη συνέχεια η μεμβράνη απομακρύνεται από τον ανακλαστήρα εύκολα χωρίς να αφήνει ίχνη από οποιαδήποτε στοιχεία στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Τα καλύτερα αποτελέσματα άφησε ο συμπλοκοποιητής 4-(pyridylazo) resorcinol οπότε τα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν βάση αυτού του συμπλοκοποιητή.

### **ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ**

Δημιουργήθηκαν πρότυπα διαλύματα από 5 διαφορετικούς ανιοντικούς υποκαταστάτες των οποίων κύρια χαρακτηριστικά ήταν εκτός από το μικρό τους μέγεθος, οι υψηλές σταθερές συναρμογής. Τα πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 ppm παρασκευάστηκαν διαλύοντας την κατάλληλη ποσότητα ουσίας σε 1L διαλύματος. Οι ανιοντικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής :

Κυανιούχα ιόντα (  $\text{CN}^-$  ), Θειοκυανιούχα ιόντα (  $\text{SCN}^-$  ), Χλωριούχα ιόντα (  $\text{Cl}^-$  ), Βρωμιούχα ιόντα (  $\text{Br}^-$  ) και ιόντα υδροξειδίου (  $\text{OH}^-$  ).

Για την εύρεση της κατάλληλης ποσότητας συγκέντρωσης του ανιοντικού αντιδραστήριου χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις από κάθε αντιδραστήριο : 250-500-750-1000  $\mu\text{g/ml}$ .

### **ΚΑΤΙΟΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ιδιαιτέρως γνωστά και σημαντικά χημικά στοιχεία μετάπτωσης :  $\text{Cu}^{+2}$  ,  $\text{Co}^{+2}$  ,  $\text{Ni}^{+2}$  ,  $\text{Zn}^{+2}$

Κάθε διάλυμα προς ανάλυση περιείχε 50ng/ml από κάθε μέταλλο και 750 ng/ml από τον ανιοντικό συμπλοκοποιητή.

### **ΠΕΙΡΑΜΑ ΜΕ pH**

- HCl 2M ( μέσο οξίνισης του διαλύματος )
- NaOH 1 M ( μέσο δημιουργίας αλκαλικού διαλύματος )

Οι μεμβράνες που δημιουργήθηκαν τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες pH (2,4,6,8,10). Στα διαλύματα τα οποία περιείχαν 50ng/ml από κάθε μέταλλο και 750ng/ml από τον ανιοντικό συμπλοκοποιητή η οξίνιση

πραγματοποιήθηκε μέσω του HCl ενώ οι αλκαλικές συνθήκες μέσω του διαλύματος NH<sub>3</sub>.

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑΣ**

Η γραμμικότητα όλων των μεταλλικών κατιόντων εξετάστηκε σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού, πόσιμου νερού και θαλασσινού. Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων στο διάλυμα ήταν 1,3,5,10,25,50ng/ml και 750 ng/ml του ανιοντικού συμπλοκοποιητή και ο χρόνος ισορροπίας ήταν 1 ημέρα.

### **ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΙΟΝΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ**

Για να εξεταστεί η εκλεκτικότητα μιας κατιονικής μεμβράνης ενάντια στο παραγόμενο διάλυμα παρασκευάστηκε η παρακάτω μεμβράνη από την ανάμιξη 6ml από τα δύο παρακάτω διαλυμάτα :

1. Μεμβρανική Μήτρα:PVC 20mg, Dibutyl Phthalate 25mg, 5,5-Dithiobis(DTNBA) 5 mg, THF 5ml
2. Διάλυμα συμπλοκοποιητή: 3mg 4-(pyridylazo) resorcinol , 2ml αποσταγμένου νερού.

Στην συνέχεια η παραγόμενη μεμβράνη τοποθετείται σε ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει 50ppb συγκέντρωσης ενός μεταλλικού ιόντος. Σε άλλη ποσότητα του ίδιου διαλύματος τοποθετείται και μια ανιοντική μεμβράνη που έχει παρασκευαστεί με τον τρόπο που αναφέρεται παραπάνω. Στην συνέχεια οι δύο μεμβράνες ( ανιοντική και κατιοντική) τοποθετούνται σε 50 ml ξεχωριστών διαλυμάτων τα οποία περιέχουν 50ppb συγκέντρωση μεταλλικού ιόντος και 750ppb CN<sup>-</sup> για 24 ώρες. Έπειτα απομακρύνονται από το διάλυμα και μετά την ξήρανση τους, μετρώνται στην TXRF.

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Quartz ( SiO<sub>2</sub> )

[141]  
↓  
▼

Εναπόθεση Διαλύματος Μεμβράνης  
σε μορφή σταγόνας  
στο κέντρο του quartz  
Όγκου 6μL  
+ Εναπόθεση Διαλύματος  
Συμπλοκοποιητή 6μL  
Σε μορφή σταγόνας πάνω από τη 1<sup>η</sup> σταγόνα



Στερεοποίηση Μεμβράνης



Τοποθέτηση της Μεμβράνης σε  
διάλυμα  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  συγκέντρωσης  
 $C = 50 \text{ ppb}$



Προσθήκη στο διάλυμα 750ppb  $\text{CN}^-$



Παραμονή της μεμβράνης στο διάλυμα  
Για 24 h υπό συνεχόμενη ανάδευση (προαιρετικό)



Εξαγωγή της μεμβράνης από το  
Διάλυμα – Ξήρανση



Ανάλυση στην TXRF

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

## **7.2 Εύρεση καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης για τη δέσμευση μεταλλικών κατιόντων**

Για την εύρεση της καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης για τη δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων σε ένα διάλυμα συγκέντρωσης 50ppb ως προς το ανάλυση μέταλλο, προστέθηκε διάλυμα ανιοντικού συμπλοκοποιητή 500ppb και στη συνέχεια προστέθηκε η μεμβράνη που αναφέρεται στο πειραματικό μέρος.

Η ανάμιξη αυτών των δύο διαλυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των παρακάτω φαινομένων τα οποία συνδέονται με την χημεία των συμπλόκων :

Σαφής ορισμός του συμπλόκου ιόντος, του συμπλόκου άλατος ή της συμπλόκου ένωσης είναι δύσκολο να δοθεί, διότι ως σύμπλοκες ενώσεις χαρακτηρίζονται από πλήθος ενώσεων μεγάλης ποικιλίας. Συνήθως ως σύμπλοκες ενώσεις θεωρούμε τις ενώσεις στις οποίες υπάρχει ένα άτομο ή ιόν μεταλλικού στοιχείου με το οποίο είναι ενωμένα διάφορα ιόντα, άτομα ή ομάδες ατόμων ή και μόρια (οργανικά ή ανόργανα) που χαρακτηρίζονται ως περιφερειακοί υποκαταστάτες.

Τις περισσότερες φορές η ένωση μεταξύ ενός κεντρικού ατόμου και υποκαταστατών, γίνεται με πολωμένο ημιπολικό δεσμό. Το άτομο ή το ιόν του μετάλλου δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων ενώ τα ligands δρουν ως δότες ηλεκτρονίων είτε από το ένα άτομο τους ( αν πρόκειται για ομάδα ή μόριο) είτε από ολόκληρο το μόριο, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του βενζολίου. Το είδος αυτό είναι γνωστό ως δεσμός συναρμογής. Για το λόγο αυτό οι σύμπλοκες ενώσεις είναι γνωστές και ως ενώσεις συναρμογής.

### **Σταθερότητα Συμπλόκων**

Είναι γνωστό ότι σε μια ένωση συναρμογής η σταθερότητα μιας βαθμίδας οξειδωσης του κεντρικού ατόμου καθορίζεται τόσο από την ηλεκτρονική του διαμόρφωση όσο και από τη φύση των ligands. Γενικά θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι τα ligands που είναι ισχυροί δότες ζεύγους ηλεκτρονίων σταθεροποιούν τις υψηλότερες βαθμίδες οξειδωσης του κεντρικού ατόμου ή ιόντος στα σύμπλοκα τους. Αντίθετα τα ligands που μπορούν να δράσουν και ως π-δέκτες σταθεροποιούν τις χαμηλότερες βαθμίδες οξειδωσης του κεντρικού ατόμου ή ιόντος στα σύμπλοκα τους.

Επομένως μπορούμε να πούμε πως κάθε σύμπλοκο ιόν έχει μια σταθερά ισορροπίας, η οποία είναι το μέτρο της διάστασης αυτού, επομένως και το μέτρο της σταθερότητας του

Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά σταθερότητας ενός συμπλόκου τόσο σταθερό είναι το σύμπλοκο. Αντιθέτως όσο μεγαλύτερη σταθερά αστάθειας έχει τόσο πιο ασταθές είναι.

Η τιμή της σταθεράς σταθερότητας των συμπλόκων είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Ο υπολογισμός της σταθεράς σταθερότητας είναι σχετικά αδύνατος χωρίς πειραματικά δεδομένα. Εν τούτοις όμως ορισμένοι παράγοντες είναι γνωστό ότι επηρεάζουν τη σταθερότητα των συμπλόκων και η γνώση τους μας δίνει μια ποιοτική εικόνα της σταθερότητας των τελευταίων. Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη σταθερότητα των συμπλόκων είναι : το είδος του κεντρικού ατόμου, η ικανότητα των ligands να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis και η δημιουργία χηλικού δακτυλίου.

### **Βασικότητα αντιδραστηρίων**

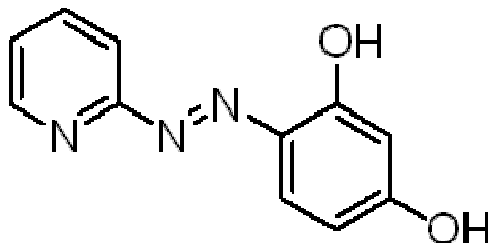
Η βασικότητα των ligands η ικανότητα τους δηλαδή να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis, συντελεί αρκετά στη σταθερότητα των συμπλόκων. Χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχουν σταθερά σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται από ligands που είναι ασθενείς κατά Lewis βάσεις.

Ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ της βασικότητας των ligands και της σταθερότητας των συμπλόκων υπάρχει μόνο για ligands που σχετίζονται άμεσα μεταξύ τους. Είναι δυνατόν να μην υπάρχει καμία συσχέτιση ακόμη και μεταξύ ligands που έχουν ως δότη άτομο αζώτου. Πολύ περισσότερο δεν μπορεί να υπάρξει σύγκριση μεταξύ ligands, που συναρμολογούνται με διαφορετικού είδους άτομα όπως  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RCO}_2^-$ ,  $\text{RS}^-$ .

Στην συγκεκριμένη περίπτωση η παρουσία αυτών των ανιοντικών υποκαταστατών δημιουργεί μια σφαίρα συναρμογής όπου το κεντρικό μεταλλικό ιόν έχει αποκτήσει αρνητικό φορτίο λόγω συναρμογής. Το κεντρικό μεταλλικό ιόν δρα ως ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο ή οξύ κατά Lewis ενώ τα αντιδραστήρια ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Αυτή η συναρμογή του ανιοντικού αντιδραστηρίου με το μέταλλο έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ανιοντικού φορτίου στο κατιόν του μετάλλου και την συναρμογή του πάνω στη μεμβράνη.



Χρησιμοποιήθηκαν 8 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές για ενίσχυση της απόδοσης της μεμβράνης και στις 4 περιπτώσεις μεταλλικών στοιχείων η μεμβράνη η οποία είχε κατασκευαστεί με το 4(pyridylazo)resorcinol ως συμπλοκοποιητή εμφάνισε την καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα άλλα αντιδραστήρια. Η δομή του συγκεκριμένου συμπλοκοποιητή όπως φαίνεται και από το χημικό της τύπο είναι :



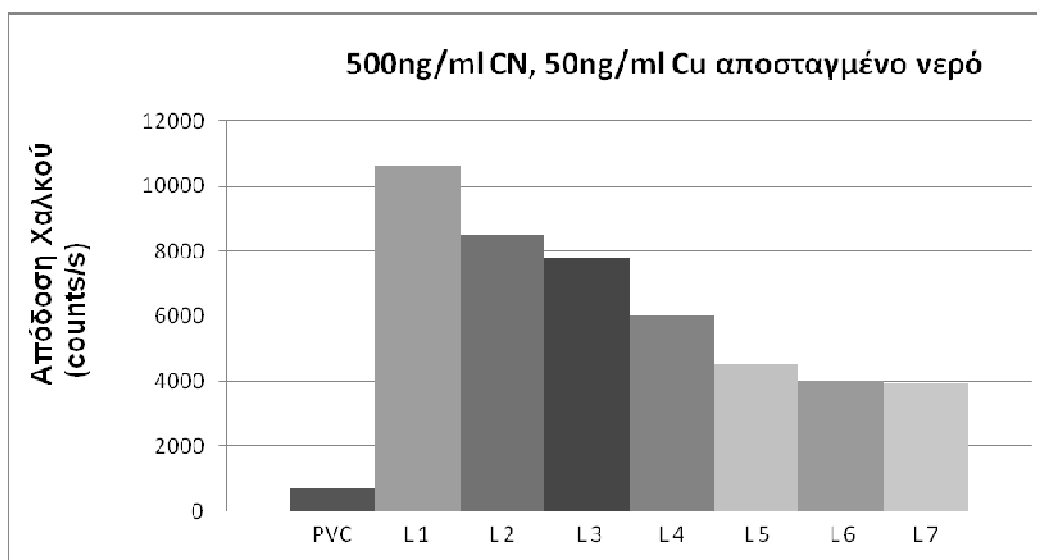
**Σχήμα 7.1** Χημική Δομή του συμπλοκοποιητή 4(pyridylazo)resorcinol

Η συγκεκριμένη χημική ένωση παρουσιάζει αρκετές δραστικές ομάδες για συναρμογή με μεταλλικά ιόντα τόσο τα άζωτα του διπλού δεσμού, η αζωτομάδα της πυριδίνης όσο και οι υδροξυλομάδες του βενζολικού δακτυλίου

Το συγκεκριμένο μόριο περιλαμβάνει εκτός από ένα αρωματικό δακτύλιο ένα μόριο πυριδίνης και δύο άτομα αζώτου ενωμένα με διπλό δεσμό.

**Πίνακας 7.2** Τιμές απόδοσης της PVC μεμβράνης συναρμοσμένη με συμπλοκοποιητή για την εκλεκτική δέσμευση των κατιόντων του χαλκού

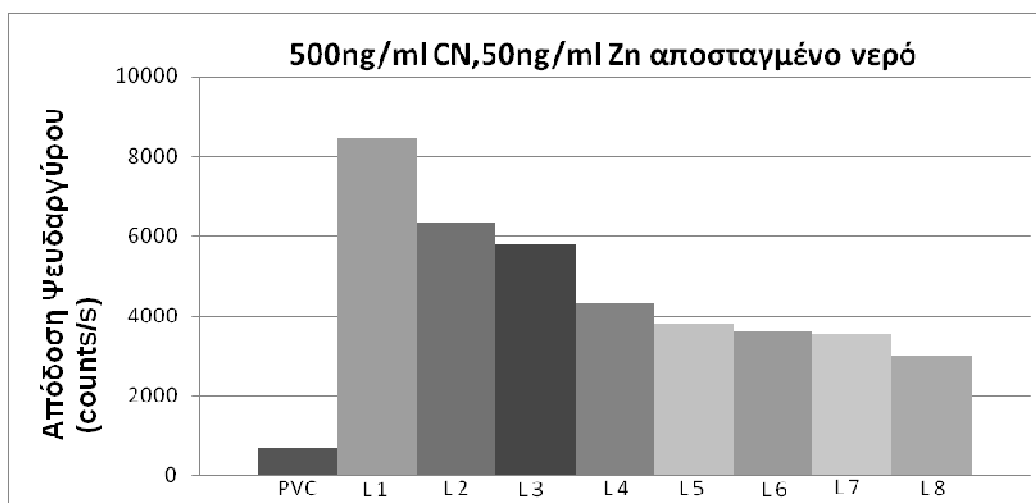
Μεμβράνη- Συμπλοκοποιητής	Απόδοση (counts/s)
PVC- χωρίς συμπλοκοποιητή	710
<b>L 1</b> 4(pyridylazo)resorcinol	10577
<b>L 2</b> o- dianisidin	8492
<b>L 3</b> Antipyrine	7782
<b>L 4</b> 5-4(dimethyloamino) benzylidene	5998
<b>L 5</b> Morin Hydrate	4500
<b>L 6</b> Chlorpromazine	4028
<b>L 7</b> 1-Nitroso-2 Naphthol	3960
<b>L 8</b> N-Benzoyl- N phenylhydroxylamine	2901



**Σχήμα 7.2** Διαγραμματική απεικόνιση των PVC –μεμβρανών συναρμωσμένες με συμπλοκοποιητή σε σχέση με την απόδοση ως προς τα κατιόντα χαλκού.

**Πίνακας 7.3** Τιμές απόδοσης της PVC μεμβράνης συναρμωσμένη με συμπλοκοποιητή για την εκλεκτική δέσμευση των κατιόντων του ψευδαργύρου.

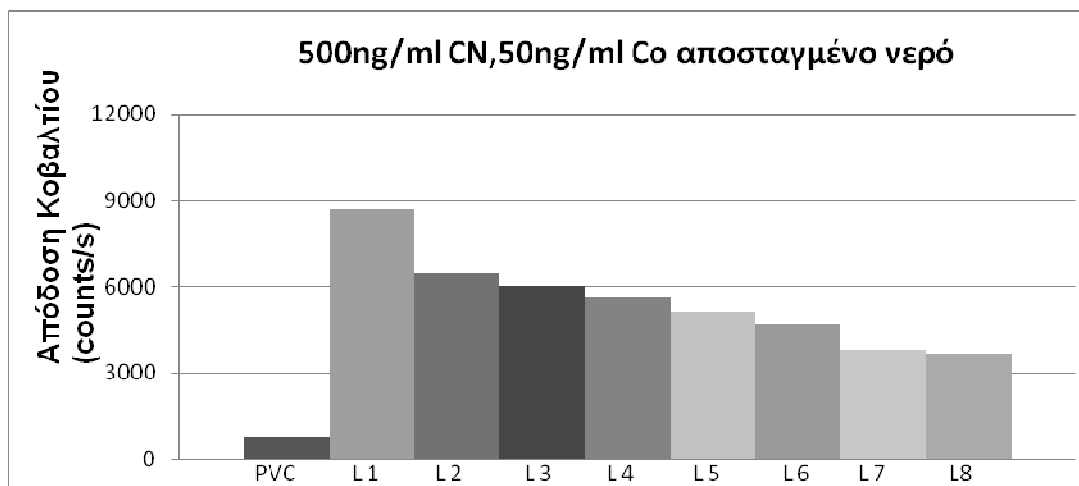
Μεμβράνη- Συμπλοκοποιητής		Απόδοση (counts/s)
PVC- χωρίς συμπλοκοποιητή		670
L 1	4(pyridylazo)resorcinol	8428
L 2	o- dianisidin	6342
L 3	Antipyrine	5792
L 4	5-4(dimethyloamino) benzylidene	4292
L 5	Chlorpromazine	3792
L 6	Morin Hydrate	3625
L 7	1-Nitroso-2 Naphthol	3521
L 8	N-Benzoyl- N phenylhydroxylamine	2982



**Σχήμα 7.3** Διαγραμματική απεικόνιση των PVC –μεμβρανών συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητή σε σχέση με την απόδοση ως προς τα κατιόντα του ψευδαργύρου.

**Πίνακας 7.4** Τιμές απόδοσης της PVC μεμβράνης συναρμωσμένη με συμπλοκοποιητή για την εκλεκτική δέσμευση των κατιόντων του κοβαλτίου

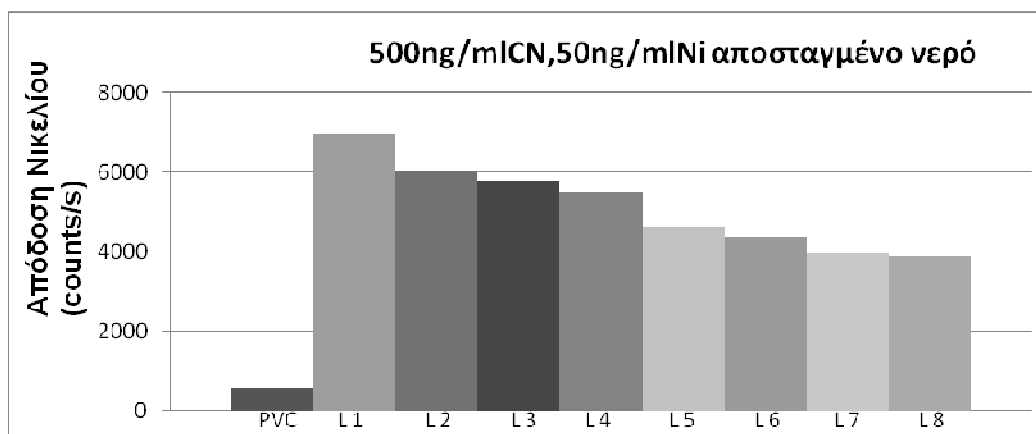
Μεμβράνη- Συμπλοκοποιητής		Απόδοση (counts/s)
PVC- χωρίς συμπλοκοποιητή		690
<b>L1</b>	4(pyridylazo)resorcinol	8696
<b>L2</b>	o- dianisidin	6488
<b>L3</b>	Antipyrine	6001
<b>L4</b>	5-4(dimethyloamino) benzylidene	5583
<b>L5</b>	Chlorpromazine	5159
<b>L6</b>	Morin Hydrate	4673
<b>L7</b>	1-Nitroso-2 Naphthol	3798
<b>L8</b>	N-Benzoyl- N phenylhydroxylamine	3682



**Σχήμα 7.4** Διαγραμματική απεικόνιση των PVC –μεμβρανών συναρμωσμένες με συμπλοκοποιητή σε σχέση με την απόδοση ως προς τα κατίοντα του κοβαλτίου.

**Πίνακας 7.5** Τιμές απόδοσης της PVC μεμβράνης συναρμοσμένη με συμπλοκοποιητή για την εκλεκτική δέσμευση των κατιόντων του νικελίου

Μεμβράνη- Συμπλοκοποιητής	Απόδοση (counts/s)
PVC- χωρίς συμπλοκοποιητή	688
<b>L 1</b> 4(pyridylazo)resorcinol	6989
<b>L 2</b> o- dianisidin	6019
<b>L3</b> 5-4(dimethyloamino) benzylidene	5783
<b>L 4</b> 5 Antipyrine	5510
<b>L 5</b> Chloropromazine	4632
<b>L 6</b> Morin Hydrate	4382
<b>L 7</b> N-Benzoyl- N phenylhydroxylamine	3982
<b>L 8</b> 1-Nitroso-2 Naphthol	3872



**Σχήμα 7.5** Διαγραμματική απεικόνιση των PVC –μεμβρανών συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητή σε σχέση με την απόδοση ως προς τα κατιόντα του νικελίου.

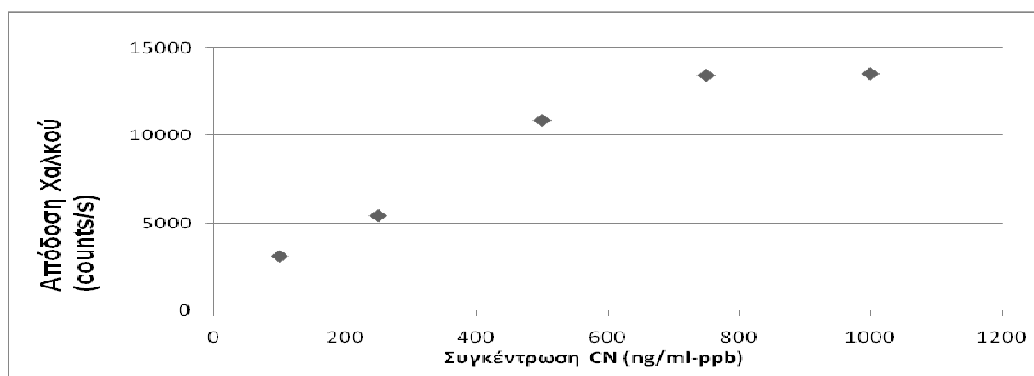
### 7.3 Εύρεση καλύτερης συγκέντρωσης ανιοντικού αντιδραστηρίου

Στη συνέχεια μελετήθηκε η σχέση της απόδοσης της μεμβράνης για τη δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων προς την ποσότητα του ανιοντικού αντιδραστηρίου που προστέθηκε στο διάλυμα σε κάθε ένα από τα στοιχεία μετάπτωσης. Από τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι για συγκέντρωση ανιοντικού αντιδραστηρίου περίπου από 750- 1000 ng/ml λαμβάνεται η καλύτερη απόδοση της μεμβράνης.

Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις η ποσότητα του ανιοντικού αντιδραστηρίου δεν επαρκεί για πλήρη μετατροπή όλων των κατιόντων σε ανιοντικές μορφές με αποτέλεσμα μέσα στο διάλυμα να συνυπάρχουν κατιοντικές και ανιοντικές μορφές του μετάλλου. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όλο και περισσότερη ποσότητα του μετάλλου συναρμόζεται με αρνητικό φορτίο και προσδένεται πάνω στη μεμβράνη. Η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από κάθε μέταλλο ήταν 50ng/ml.

**Πίνακας 7.6** Απόδοση της PVC ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα χαλκού σε σχέση με την συγκέντρωση των κυανιούχων ιόντων

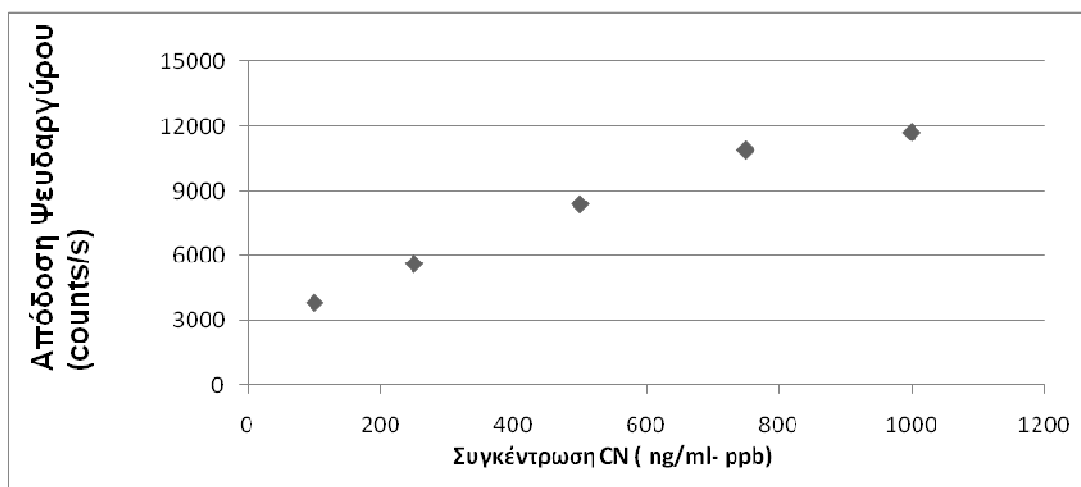
Συγκέντρωση Ανιοντικού Συμπλοκοποιητή (ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
100	3089
250	5426
500	10891
750	13467
1000	13557



**Σχήμα 7.6** Απεικόνιση της απόδοσης της PVC ανιοντικής μεμβράνης στα κατιόντα του χαλκού σε σχέση με την συγκέντρωση του ανιοντικού αντιδραστηρίου

**Πίνακας 7.7** Απόδοση της PVC ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατίοντα ψευδαργύρου σε σχέση με την συγκέντρωση των κυανιούχων ιόντων.

Συγκέντρωση Ανιοντικού Συμπλοκοποιητή (ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
100	3826
250	5639
500	8462
750	10912
1000	11723

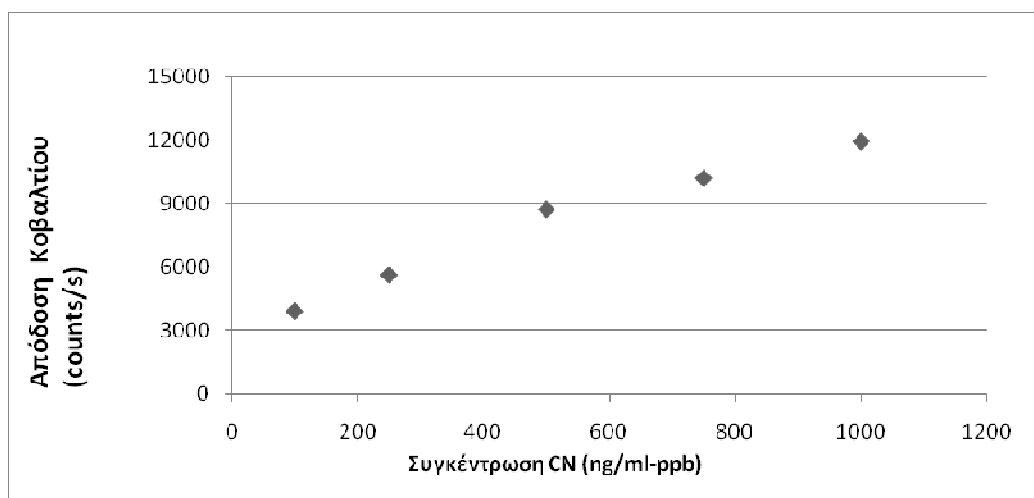


**Σχήμα 7.7** Απεικόνιση της απόδοσης της PVC ανιοντικής μεμβράνης στα κατίοντα του ψευδαργύρου σε σχέση με την συγκέντρωση του ανιοντικού αντιδραστηρίου



**Πίνακας 7.8** Απόδοση της PVC ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα κοβαλτίου σε σχέση με την συγκέντρωση των κυανιούχων ιόντων

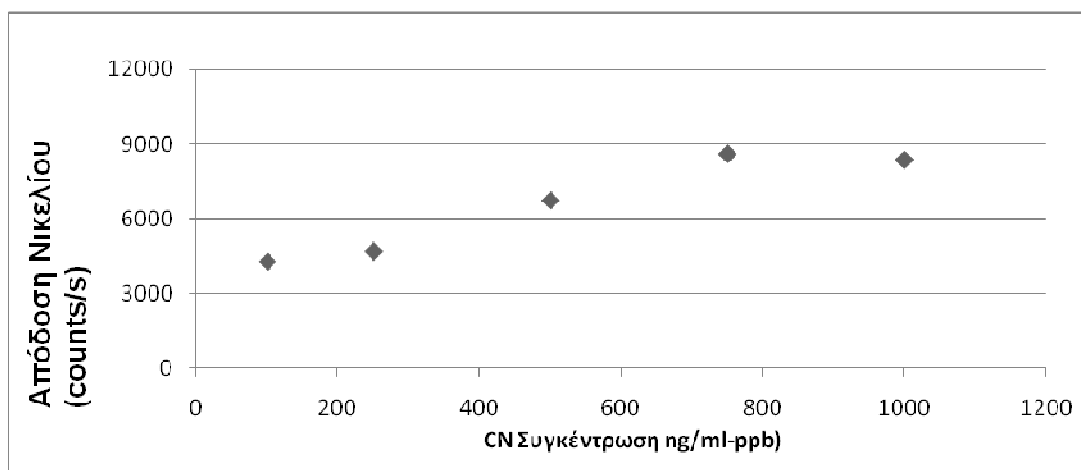
Συγκέντρωση Ανιοντικού Συμπλοκοποιητή (ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
100	3928
250	5634
500	8723
750	10191
1000	11921



**Σχήμα 7.8** Απεικόνιση της απόδοσης της PVC ανιοντικής μεμβράνης στα κατιόντα του κοβαλτίου σε σχέση με την συγκέντρωση του ανιοντικού αντιδραστηρίου

**Πίνακας 7.9** Απόδοση της PVC ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα νικελίου σε σχέση με την συγκέντρωση των κυανιούχων ιόντων

Συγκέντρωση Ανιοντικού Συμπλοκοποιητή (ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
100	4271
250	4683
500	6734
750	8601
1000	8363



**Σχήμα 7.9** Απεικόνιση της απόδοσης της PVC ανιοντικής μεμβράνης στα κατιόντα του νικελίου σε σχέση με την συγκέντρωση του ανιοντικού αντιδραστηρίου

#### **7.4 Εύρεση καλύτερου ανιοντικού αντιδραστηρίου**

Στη συνέχεια δοκιμάστηκαν και άλλοι ανιοντικοί συμπλοκοποιητές ως προς την τάση τους για δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων.

Τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιούμε στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ανήκουν στην ενδιάμεση τάξη οξέων ως προς την τάση που έχουν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με ορισμένα ligands.

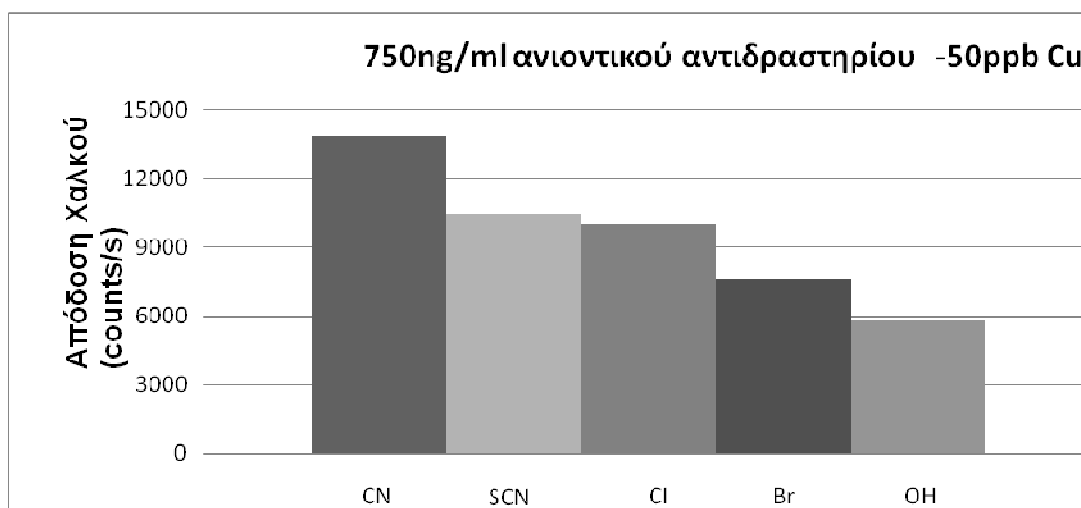
Από την άλλη τα κυανιούχα ιόντα ανήκουν στην κατηγορία των ισχυρών συναρμοτών με τα μεταλλικά κατιόντα δημιουργώντας πολύ ισχυρά σύμπλοκα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των μονοδοντικών υποκαταστατών με κύριο χαρακτηριστικό το σχηματισμό ενός χημικού δεσμού με το κεντρικό μεταλλικό ιόν.

Από τις τιμές της απόδοσης της ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης και για τα τέσσερα μεταλλικά κατιόντα παρατηρούμε ότι όντος τα κυανιούχα ιόντα επιδεικνύουν καλύτερη συμπεριφορά ως προς όλους τους ανιοντικούς υποκαταστάτες έχοντας την υψηλότερη απόδοση και στις τέσσερις περιπτώσεις. Ωστόσο λόγω της μεγάλης τοξικότητας τους μπορούν να αντικατασταθούν σε παρόμοιες πειραματικές αναλύσεις από τα θειοκυανιούχα τα οποία εμφανίζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά με τα κυανιούχα καθώς και τάση πρόσδεσης στη μεμβράνη και επίσης είναι λιγότερο τοξικό κατά 7 περίπου φορές.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πίνακες και τα σχήματα με τις αποδόσεις κάθε μεμβράνης με τους ανιοντικούς υποκαταστατες που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Σε όλες τις περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί διάλυμα μετάλλου 50ng/ml καθώς και διάλυμα ανιοντικού υποκαταστάτη συγκέντρωσης 750 ng/ml.

**Πίνακας 7.10** Τιμές απόδοσης ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του χαλκού (50ng/ml) παρουσία διαφορετικών ανιοντικών αντιδραστηρίων.

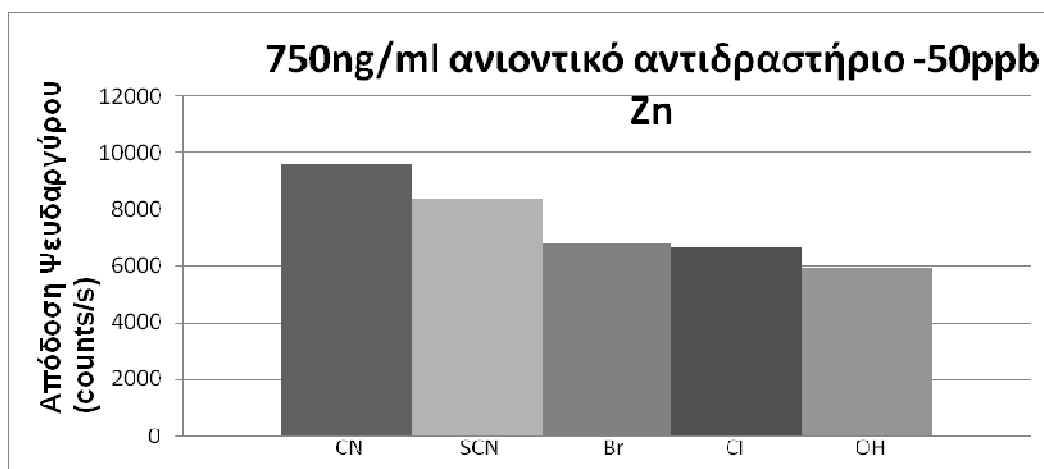
Ανιοντικό Αντιδραστήριο (750ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
CN <sup>-</sup>	13831
SCN <sup>-</sup>	10443
Cl <sup>-</sup>	9944
Br <sup>-</sup>	7534
OH <sup>-</sup>	5783



**Σχήμα 7.10** Σύγκριση απόδοσης ανιοντικών μεμβρανών ως προς τα κατιόντα χαλκού 5 διαφορετικών ανιοντικών συμπλοκοποιητών.

**Πίνακας 7.11** Τιμές απόδοσης ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα ψευδαργύρου (50ng/ml) παρουσία διαφορετικών ανιοντικών αντιδραστηρίων.

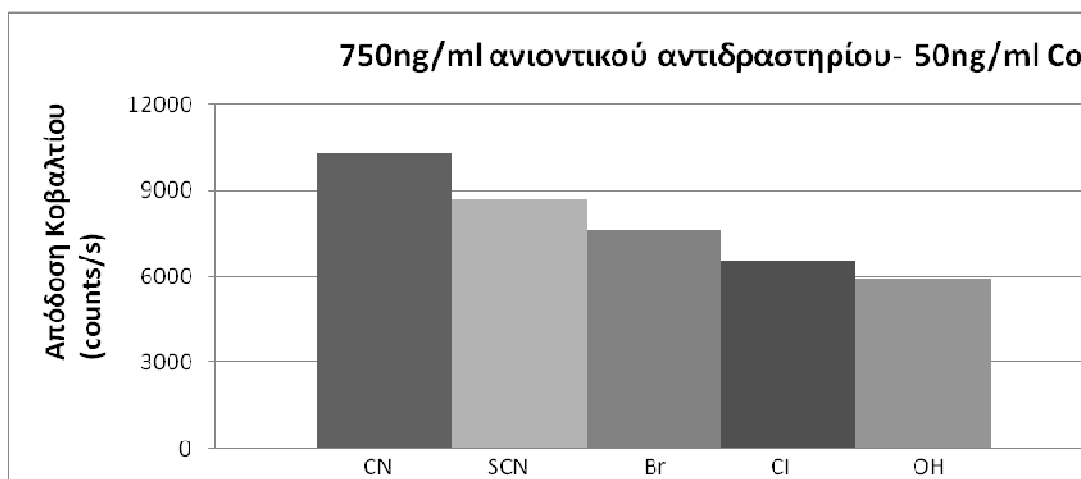
Ανιοντικό Αντιδραστήριο (50ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
CN <sup>-</sup>	9568
SCN <sup>-</sup>	8320
Cl <sup>-</sup>	6625
Br <sup>-</sup>	6753
OH <sup>-</sup>	5893



**Σχήμα 7.11** Σύγκριση απόδοσης ανιοντικών μεμβρανών ως προς τα κατιόντα ψευδαργύρου 5 διαφορετικών ανιοντικών συμπλοκοποιητών.

**Πίνακας 7.12** Τιμές απόδοσης ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του κοβαλτίου (50ng/ml) παρουσία διαφορετικών ανιοντικών αντιδραστηρίων.

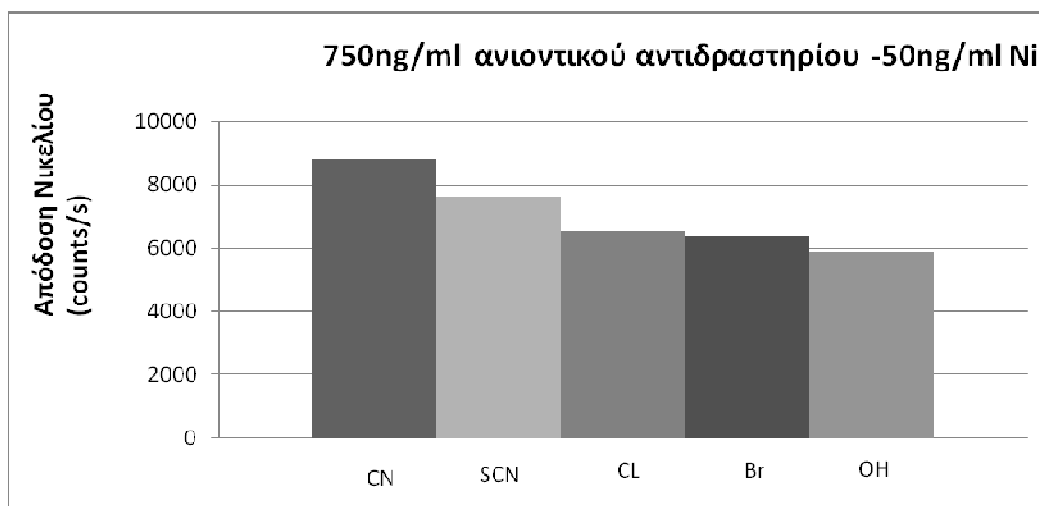
Ανιοντικό Αντιδραστήριο (750ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
CN <sup>-</sup>	10298
SCN <sup>-</sup>	8734
Cl <sup>-</sup>	7622
Br <sup>-</sup>	6534
OH <sup>-</sup>	5928



**Σχήμα 7.12** Σύγκριση απόδοσης ανιοντικών μεμβρανών ως προς τα κατιόντα κοβαλτίου 5 διαφορετικών ανιοντικών συμπλοκοποιητών.

**Πίνακας 7.13** Τιμές απόδοσης ανιοντικής μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του νικελίου (50ng/ml) παρουσία διαφορετικών ανιοντικών αντιδραστηρίων.

Ανιοντικό Αντιδραστήριο (50ng/ml)	Απόδοση (counts/s)
CN <sup>-</sup>	8797
SCN <sup>-</sup>	7654
Cl <sup>-</sup>	6543
Br <sup>-</sup>	6356
OH <sup>-</sup>	5898



**Σχήμα 7.13** Σύγκριση απόδοσης ανιοντικών μεμβρανών ως προς τα κατιόντα νικελίου 5 διαφορετικών ανιοντικών συμπλοκοποιητών.

### 7.5 Έλεγχος της επίδρασης του pH

Για την εύρεση των καλύτερων συνθηκών του pH σε ένα διάλυμα δοκιμάστηκαν 4 διαφορετικές τιμές του pH.

Χρησιμοποιήθηκαν 50ng/ml από κάθε μεταλλικό ιόν και 750ng/ml από κάθε ανιοντικό αντιδραστήριο (ιόντα κυανίου). Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι οι βασικές συνθήκες ευνοούν την πρόσδεση περισσότερων μεταλλικών ιόντων στην μεμβράνη ενώ σε χαμηλές τιμές του pH η δέσμευση των μετάλλων στη μεμβράνη είναι αρκετά μικρή.

Η παρουσία όξινων συνθηκών έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια μέρους του ανιοντικού φορτίου των μεταλλικών κατιόντων με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η πρόσδεση τους πάνω στην ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη.

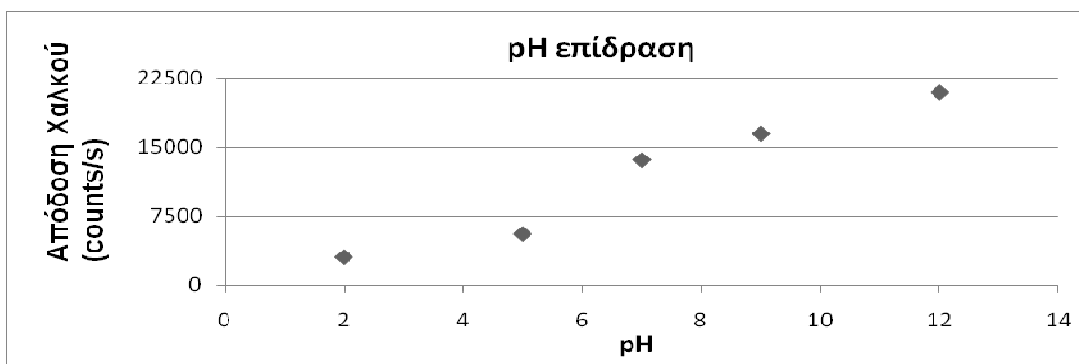
Στις βασικές συνθήκες η παρουσία των ανιόντων υδροξυλίου έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία ανιοντικού φορτίου το οποίο βοηθάει την πρόσδεση όλων και περισσότερων μεταλλικών κατιόντων πάνω στη μεμβράνη.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται σε όλα τα μεταλλικά κατιόντα όπως παρουσιάζεται παρακάτω.



**Πίνακας 7.14** Απόδοση της PVC – ανιοντικής μεμβράνης σε διαφορετικές τιμές pH για την δέσμευση των κατιόντων χαλκού (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου ( 750ng/ml)

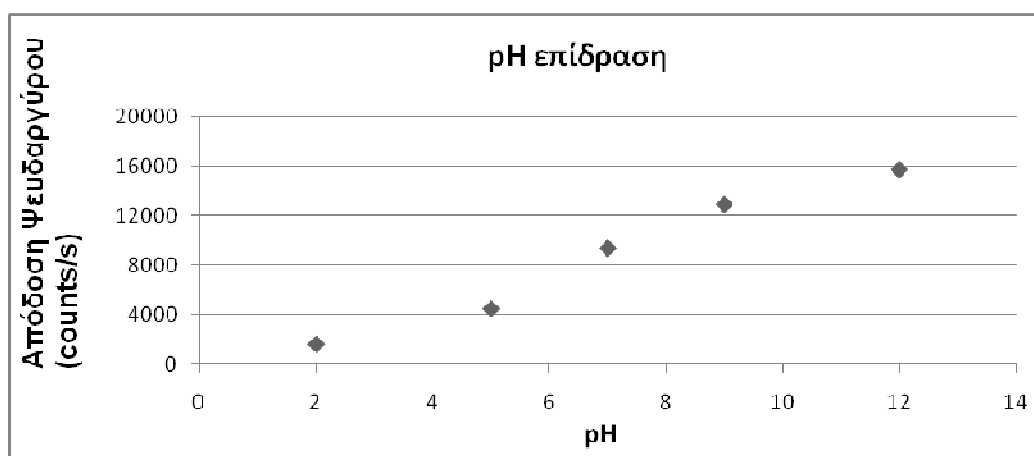
ΤΙΜΕΣ pH	ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s)
2	3120
5	5629
7	13674
9	16511
12	21000



**Σχήμα 7.14** Διάγραμμα επίδρασης pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του χαλκού.

**Πίνακας 7.15** Απόδοση της PVC – ανιοντικής μεμβράνης σε διαφορετικές τιμές pH για την δέσμευση των κατιόντων ψευδαργύρου (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml)

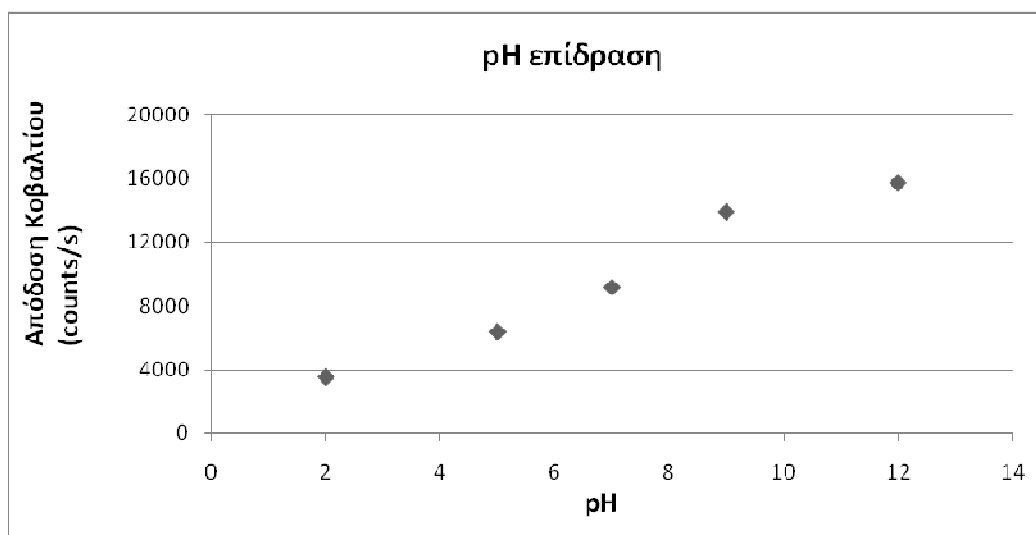
ΤΙΜΕΣ pH	ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s)
2	1578
5	4445
7	9352
9	12892
12	15702



**Σχήμα 7.15** Διάγραμμα επίδρασης pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του ψευδαργύρου.

**Πίνακας 7.16** Απόδοση της PVC – ανιοντικής μεμβράνης σε διαφορετικές τιμές pH για την δέσμευση των κατιόντων κοβαλτίου (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml)

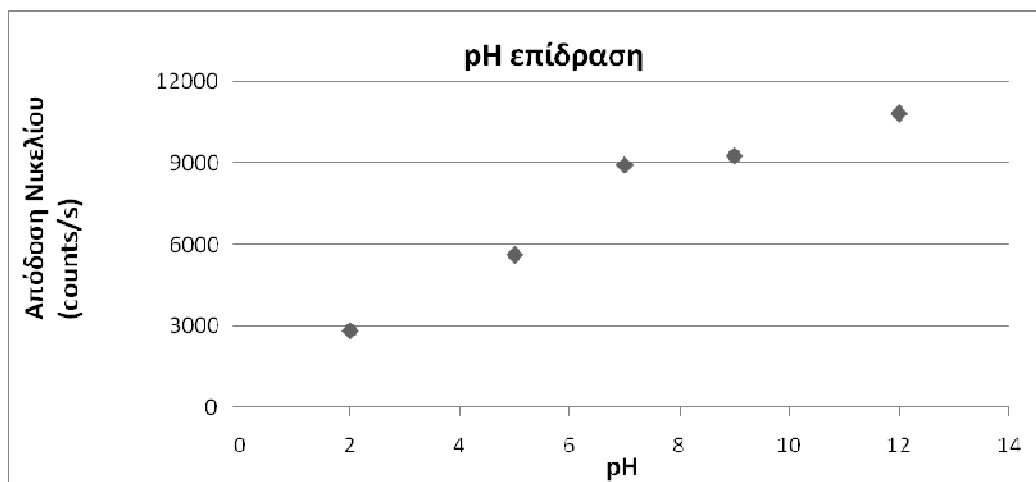
ΤΙΜΕΣ pH	ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s)
2	3567
5	6392
7	9182
9	1392
12	15723



**Σχήμα 7.16** Διάγραμμα επίδρασης pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του κοβαλτίου .

**Πίνακας 7.17** Απόδοση της PVC – ανιοντικής μεμβράνης σε διαφορετικές τιμές pH για την δέσμευση των κατιόντων νικελίου (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου ( 750ng/ml)

ΤΙΜΕΣ pH	ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s)
2	2834
5	5634
7	8945
9	9283
12	10844



**Σχήμα 7.17** Διάγραμμα επίδρασης pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του νικελίου .

### **7.6 Εύρεσης καλύτερης αναλογίας μεμβρανικής μήτρας για τη δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων**

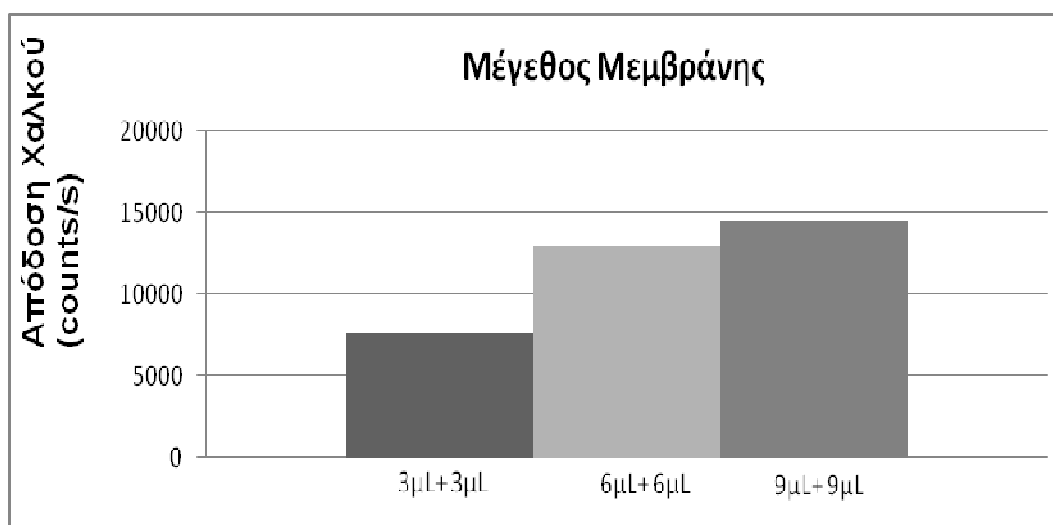
Για την εύρεση της καλύτερης αναλογίας μεμβράνης για τη δέσμευση των κατιόντων δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές αναλογίες στην ποσότητα ανάμιξης των δύο διαλυμάτων. Την καλύτερη απόδοση και στα τέσσερα διαφορετικά διαλύματα μεταλλικών ιόντων την εμφάνισαν η μεγαλύτερου μεγέθους μεμβράνες που περιείχαν αναλογία 6μL και 9μL από κάθε μεμβρανική μήτρα και ίση ποσότητα από το διάλυμα του συμπλοκοποιητή.

Σε ποσότητες μικρότερες από 6μl από τα δύο διαλύματα ανάμιξης η μεμβράνη εμφανίζει μικρή χωρητικότητα πρόσδεσης ως προς τα μεταλλικά κατιόντα καθώς οι ενεργές θέσεις δέσμευσης των κατιόντων είναι λιγότερες. Παρόλα αυτά ακόμα και σε μικρότερου μεγέθους μεμβράνη είναι εφικτή η δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων σε ικανοποιητικό βαθμό.

Σε μεγαλύτερη ποσότητα μεμβρανικής μήτρας οι χώροι πρόσδεσης των κατιόντων είναι περισσότεροι με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της μεμβράνης. Ωστόσο η αύξηση της μεμβράνης σε μέγεθος μεγαλύτερου του 20μl συνολικά έχει ως αποτέλεσμα η μεμβράνη να χάνει την μηχανική της σταθερότητα και αντοχή και να μην σχηματίζει ομοιογενείς μεμβράνες χάνοντας την ικανότητα της εκλεκτικής δέσμευσης των κατιόντων.

**Πίνακας 7.18** Επίδραση του μεγέθους της μεμβρανικής μήτρας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα χαλκού (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml)

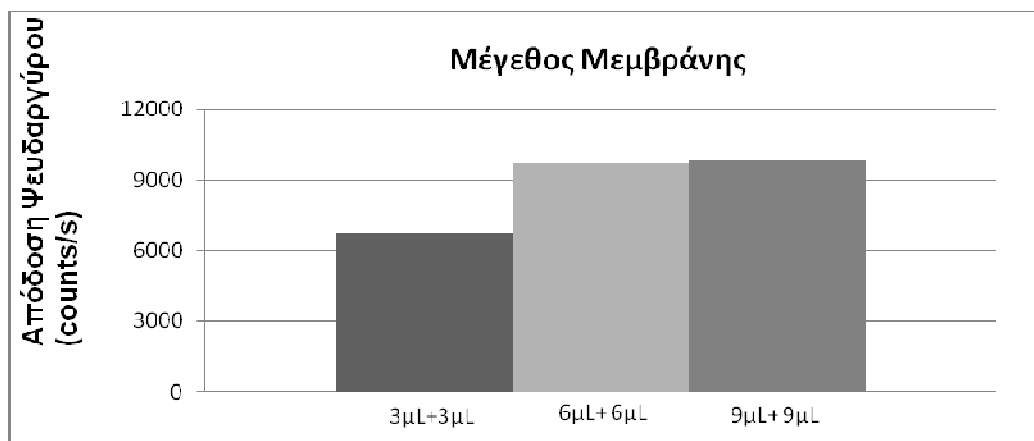
Μέγεθος Μembrάνης (Μεμβρανική Μήτρα- Διάλυμα Συμπλοκοποιητή)	Απόδοση (counts/s)
3μL-3μL	7654
6μL-6μL	12897
9μL-9μL	14524



**Σχήμα 7.18** Απεικόνιση επίδρασης μεμβρανικού μεγέθους στην απόδοση ως προς τα κατιόντα χαλκού.

**Πίνακας 7.19** Επίδραση του μεγέθους της μεμβρανικής μήτρας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα ψευδαργύρου(50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml).

Μέγεθος Μembrάνης (Μεμβρανική Μήτρας- Διάλυμα Συμπλοκοποιητή)	Απόδοση (counts/s)
3μL-3μL	6723
6μL-6μL	9693
9μL-9μL	9828

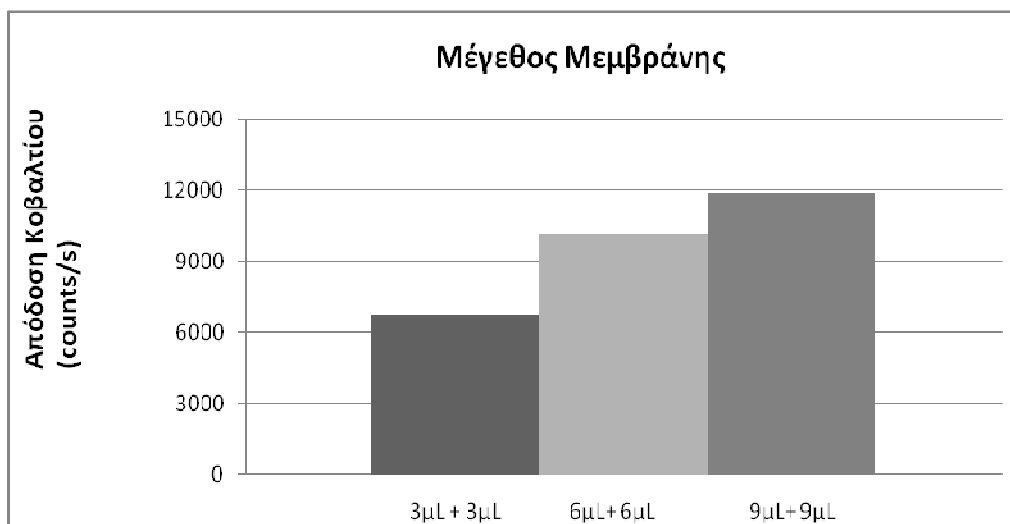


**Σχήμα 7.19** Απεικόνιση επίδρασης μεμβρανικού μεγέθους (στην απόδοση ως προς τα κατίοντα ψευδαργύρου.

**Πίνακας 7.20** Επίδραση του μεγέθους της μεμβρανικής μήτρας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατίοντα κοβαλτίου(50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου(750ng/ml)

Μέγεθος Μembrάνης (Μεμβρανική Μήτρας- Διάλυμα Συμπλοκοποιητή)	Απόδοση (counts/s)
3μL-3μL	6793
6μL-6μL	10213
9μL-9μL	11892

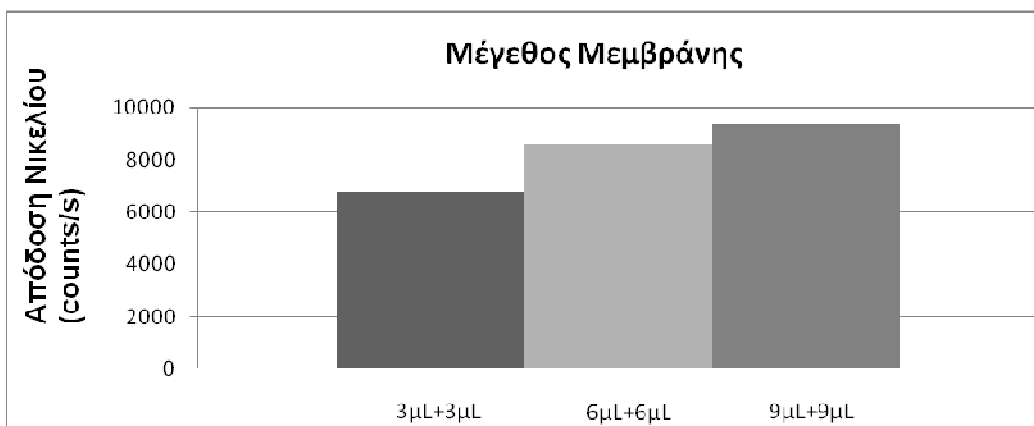




**Σχήμα 7.20** Απεικόνιση επίδρασης μεμβρανικού μεγέθους στην απόδοση ως προς τα κατιόντα κοβαλτίου.

**Πίνακας 7.21** Επίδραση του μεγέθους της μεμβρανικής μήτρας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα κατιόντα νικελίου (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml).

Μέγεθος Μεμβράνης (Μεμβρανική Μήτρας- Διάλυμα Συμπλοκοποιητή)	Απόδοση (counts/s)
3μL-3μL	6783
6μL-6μL	8593
9μL-9μL	9384



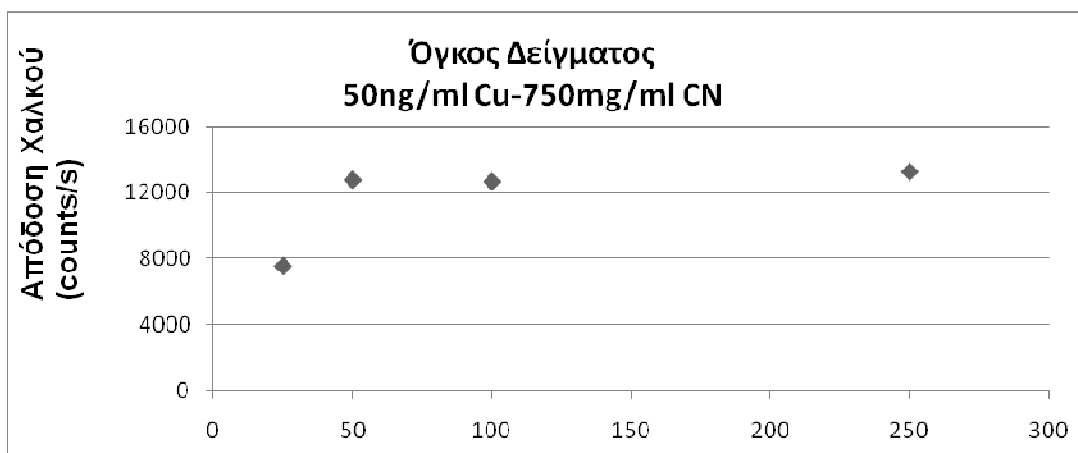
**Σχήμα7.21** Απεικόνιση επίδρασης μεμβρανικού μεγέθους (ισοποσότητες μεμβρανικής μήτρας και συμπλοκοποιητή) στην απόδοση ως προς τα κατιόντα νικελίου.

### **7.7 Εκτίμησης ιδανικού όγκου διαλύματος**

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση που έχει στην απόδοση της μεμβράνης διαφορετική ποσότητα διαλύματος 50 ppb από κάθε μεταλλικό ιόν το οποίο περιείχε 750 ppb από  $\text{CN}^-$ . Οι διαφορετικοί όγκοι που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ένα διάλυμα έδειξαν ότι για όγκους διαλύματος μικρότεροι από 50 ml η απόδοση της μεμβράνης ως προς το μέταλλο είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή σε όγκους μεγαλύτερους από 50ml. Σε μεγαλύτερους όγκους διαλυμάτων διαπιστώνουμε ότι υπάρχει σίγουρα μεγαλύτερη ποσότητα μεταλλικών ιόντων συναρμοσμένων με ανιοντικούς συμπλοκοποιητές με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της μεμβράνης. Επίσης σε μεγαλύτερους όγκους διαλύματος παρατηρούμε ότι δεν αυξάνεται η απόδοση της μεμβράνης γεγονός το οποίο υποθέτει ότι ίσως υπάρχει κορεσμός των ενεργών θέσεων πρόσδεσης της μεμβράνης παρά την μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος που εκτίθεται η μεμβράνη. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται σε όλα τα μεταλλικά κατιόντα.

**Πίνακας 7.22** Επίδραση όγκου διαλύματος στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης για δέσμευση κατιόντων χαλκού (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml)

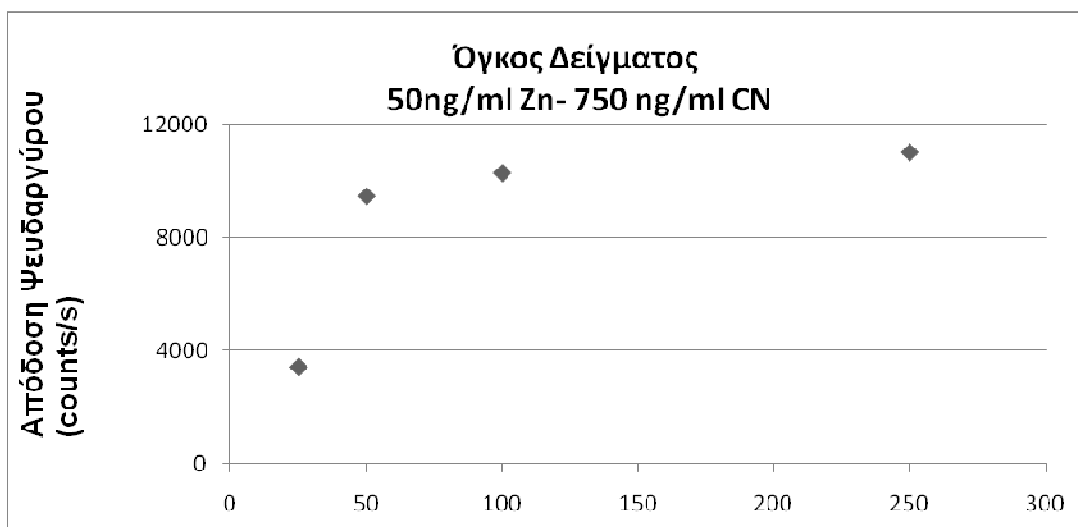
Όγκος Δείγματος (ml)	Απόδοση (counts/s)
25	7583
50	12787
100	12683
250	13279



**Σχήμα 7.22** Επίδραση όγκου διαλύματος κατιόντος χαλκού παρουσία ανιοντικού αντιδραστήριου στην απόδοση της PVC- ανιοντικής μεμβράνης.

**Πίνακας 7.23** Επίδραση όγκου διαλύματος στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης για δέσμευση κατιόντων ψευδαργύρου(50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml)

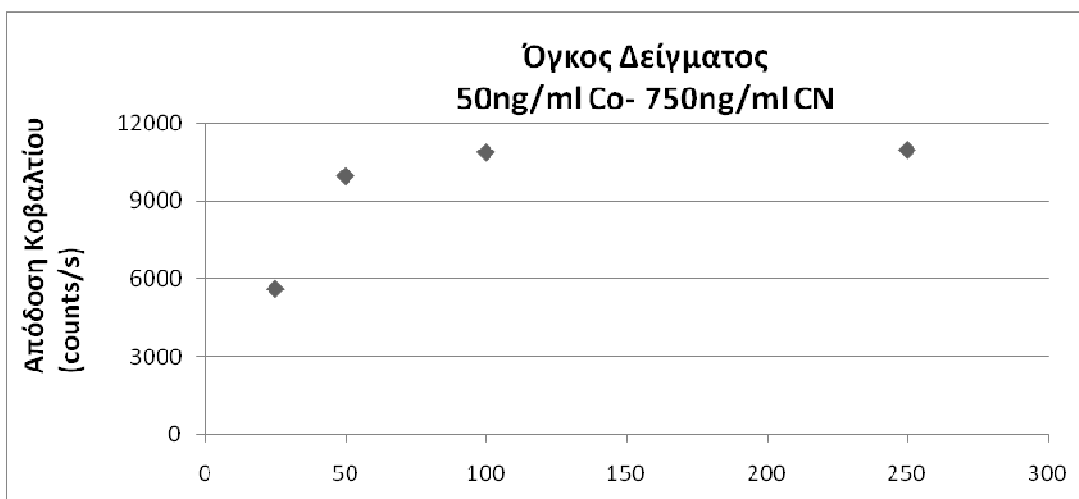
Όγκος Δείγματος (ml)	Απόδοση (counts/s)
25	3424
50	9476
100	10293
250	11620



**Σχήμα 7.23** Επίδραση όγκου διαλύματος κατιόντος ψευδαργύρου παρουσία ανιοντικού αντιδραστηρίου στην απόδοση της PVC- ανιοντικής μεμβράνης.

**Πίνακας 7.24** Επίδραση όγκου διαλύματος στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης για δέσμευση κατιόντων κοβαλτίου(50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750 ng/ml).

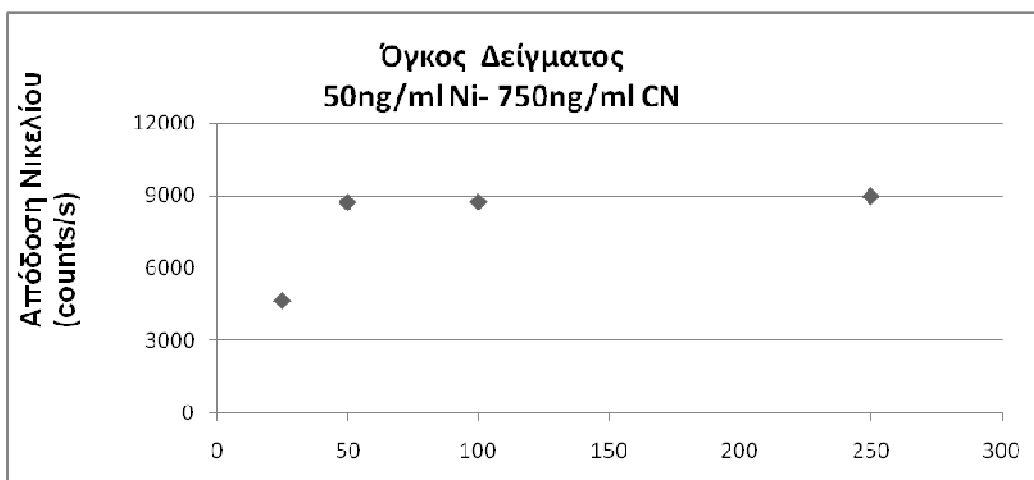
Όγκος Δείγματος (ml)	Απόδοση (counts/s)
25	5621
50	9989
100	10902
250	10991



**Σχήμα 7.24** Επίδραση όγκου διαλύματος κατιόντος κοβαλτίου παρουσία ανιοντικού αντιδραστηρίου στην απόδοση της PVC- ανιοντικής μεμβράνης.

**Πίνακας 7.25** Επίδραση όγκου διαλύματος στην απόδοση της ανιοντικής μεμβράνης για δέσμευση κατιόντων νικελίου (50ng/ml) παρουσία ιόντων κυανίου (750ng/ml) .

Όγκος Δείγματος (ml)	Απόδοση (counts/s)
25	4635
50	8734
100	8749
250	8983



**Σχήμα 7.25** Επίδραση όγκου διαλύματος κατιόντος νικελίου παρουσία ανιοντικού αντιδραστηρίου στην απόδοση της PVC- ανιοντικής μεμβράνης.

### 7.8 Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας

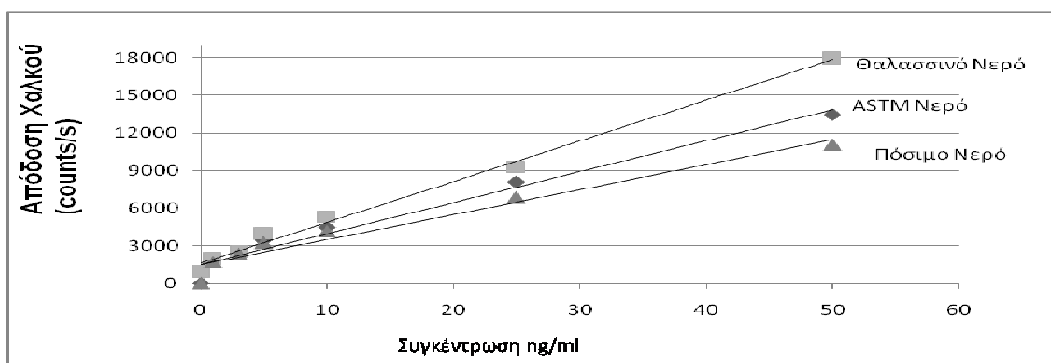
Για την εύρεση της γραμμικότητας των προς ανάλυση ιόντων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συγκεντρώσεις όπου όπως διαπιστώνεται και από τους παρακάτω πίνακες έχει επιτευχθεί πολύ καλή γραμμικότητα της μεθόδου και αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης των ουσιών.

**Πίνακας 7.26** Πίνακας τιμών της απόδοσης της εκλεκτικής μεμβράνης για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα χαλκού σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Cu (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) ASTM Νερό	Απόδοση (counts/s) Θαλασσινό Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
0	0	920	0

1	1845	1940	1724
3	2498	2556	2352
5	3448	3959	3253
10	4489	5341	4190
25	8162	9279	6862
50	13446	17928	11092

<b>R<sup>2</sup> (Γραμμικότητα)</b>	<b>0.972</b>	<b>0.993</b>	<b>0.955</b>
<b>Ελάχιστα όρια ανίχνευσης</b>	<b>0.7ng/ml</b>	<b>0.7ng/ml</b>	<b>0.8 ng/ml</b>
<b>Σχετική Τυπική Απόκλιση</b>	<b>0.9 %</b>	<b>0.8%</b>	<b>0.8 %</b>



**Σχήμα 7.26** Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα κατιόντα του χαλκού σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

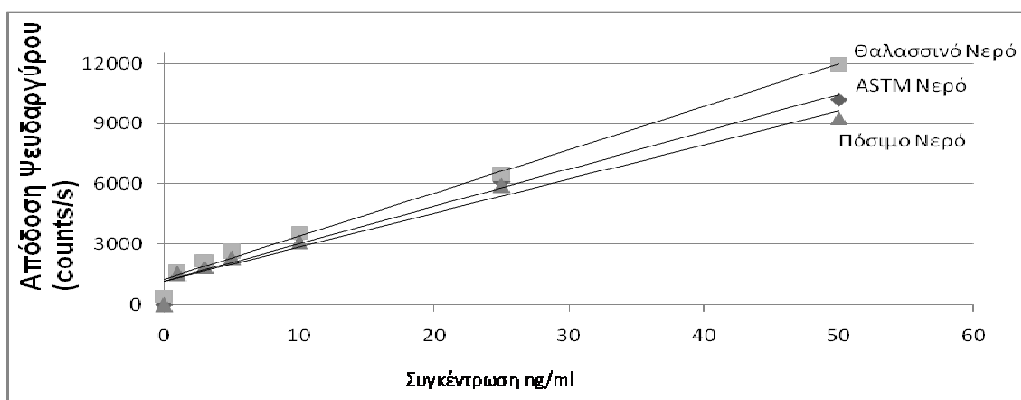
**Πίνακας 7.27** Πίνακας τιμών της απόδοσης της εκλεκτικής μεμβράνης για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα ψευδαργύρου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Zn (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) ASTM	Απόδοση (counts/s) Θαλασσινό Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
0	0	423	0
1	1562	1623	1523
3	1942	2192	1869
5	2414	2627	2319



10	3399	3587	3102
25	6117	6492	5928
50	10181	11982	9283

<b>R<sup>2</sup>(Γραμμικότητα)</b>	<b>0.973</b>	<b>0.989</b>	<b>0.966</b>
<b>Ελάχιστα όρια ανίχνευσης</b>	<b>1ng/ml</b>	<b>1.1 ng/ml</b>	<b>1.1 ng/ml</b>
<b>RSD %</b>	<b>0.9 %</b>	<b>0.8 %</b>	<b>0.9 %</b>



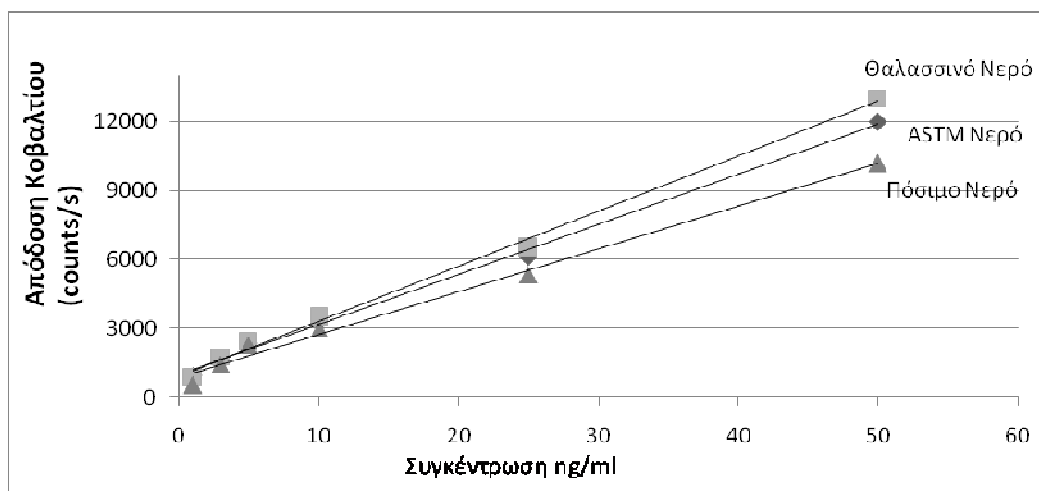
**Σχήμα 7.27** Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα κατιόντα του ψευδαργύρου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

**Πίνακας 7.28** Πίνακας τιμών της απόδοσης της εκλεκτικής μεμβράνης για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα κοβαλτίου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Co (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) ASTM	Απόδοση (counts/s) Θαλασσινό Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
0	0	0	0
1	983	853	563
3	1628	1783	1435
5	2378	2423	2281
10	3298	3524	3001
25	6132	6524	5352

50	11987	13019	10182
----	-------	-------	-------

<b>R<sup>2</sup> (Γραμμικότητα)</b>	<b>0.996</b>	<b>0.996</b>	<b>0.990</b>
<b>Ελάχιστα όρια ανίχνευσης</b>	<b>0.9ng/ml</b>	<b>0.8ng/ml</b>	<b>1.0 ng/ml</b>
<b>Σχετική Τυπική Απόκλιση %</b>	<b>1.2 %</b>	<b>1.1. %</b>	<b>1.5%</b>



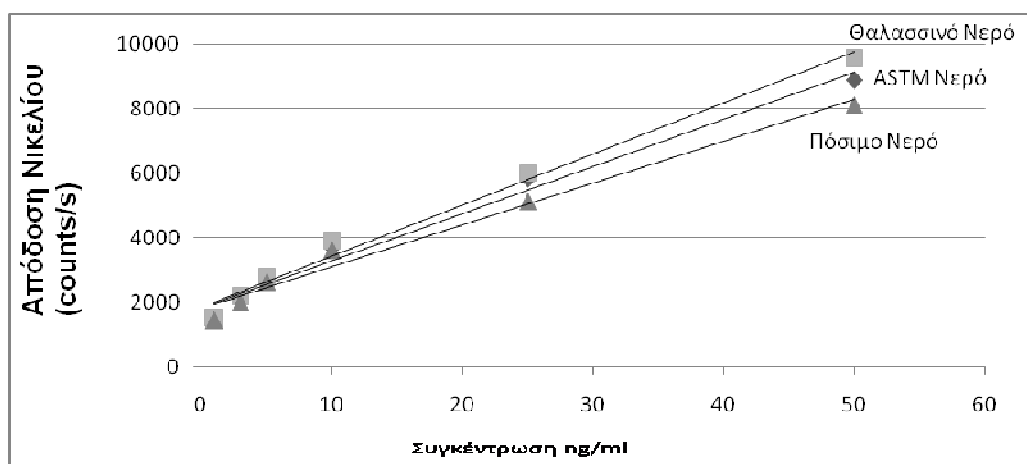
**Σχήμα 7.28** Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα κατιόντα του κοβαλτίου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό

**Πίνακας 7.29** Πίνακας τιμών της απόδοσης της εκλεκτικής μεμβράνης για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα κοβαλτίου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Ni (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) Απεσταγμένο νερό	Απόδοση (counts/s) Θαλασσινό Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
0	0	0	0
1	1474	1512	1432
3	2095	2172	2032
5	2690	2783	2643
10	3704	3892	3623
25	5820	6023	5123

50	8892	9562	8132
----	------	------	------

<b>R<sup>2</sup> (Γραμμικότητα)</b>	<b>0.983</b>	<b>0.987</b>	<b>0.979</b>
<b>Ελάχιστα όρια ανίχνευσης</b>	<b>1.2 ng/ml</b>	<b>1 ng/ml</b>	<b>1.3 ng/ml</b>
<b>Σχετική Τυπική Απόκλιση</b>	<b>1.2 %</b>	<b>1.0%</b>	<b>1.5%</b>



**Σχήμα 7.29** Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα κατιόντα του νικελίου σε ASTM, θαλασσινό και πόσιμο νερό.

### 7.9 Χημική Ειδοταυτοποίηση Μετάλλων

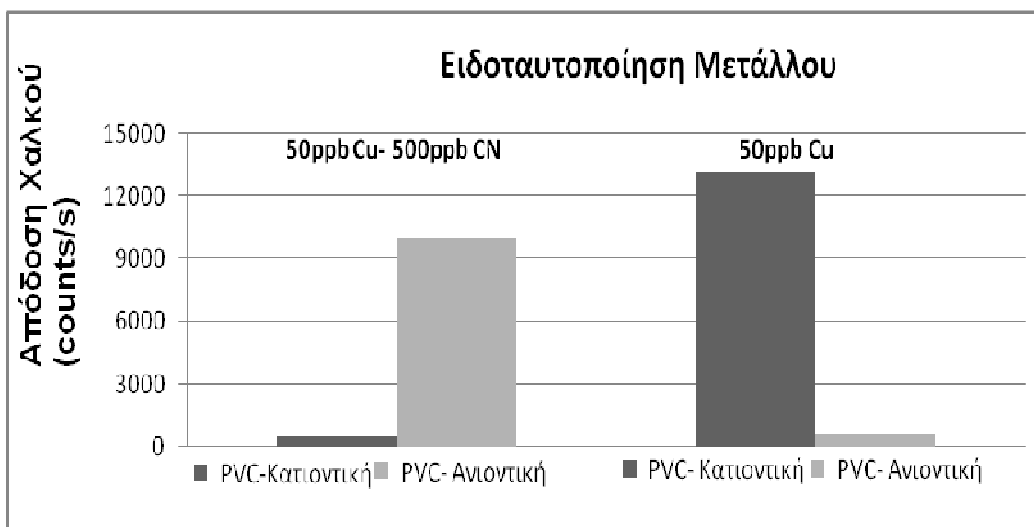
Για τον έλεγχο της χημικής ειδοταυτοποίησης των μεταλλων ανάμεσα στις δύο μορφές (κατιοντική- ανιοντική) τοποθετήσαμε την ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη σε ένα διάλυμα το οποίο περιείχε 50ng/ml από κάθε ένα μέταλλο χωρίς την παρουσία ανιοντικού υποκαταστάτη. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν διαπιστώνουμε ότι η ανιοντική εκλεκτική μεμβράνη δεν εμφανίζει τάση πρόσδεσης των κατιόντων των μετάλλων τα οποία υπάρχουν μέσα στο ένα διάλυμα πιστοποιώντας την εκλεκτικότητα πρόσδεσης μόνο προς τις ανιοντικές μορφές των μεταλλων.

Επίσης παρασκευάστηκε μια κατιοντική εκλεκτική μεμβράνη για δέσμευση μόνο κατιόντων και εισήχθει σε ένα διάλυμα κατιόντων μετάλλων

όπου εμφάνισε και στις τέσσερις περιπτώσεις ισχυρή πρόσδεση των μεταλλικών κατιόντων πάνω στη μεμβράνη. Η ίδια κατιοντική μεμβράνη στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε διάλυμα κατιόντος ίδιας συγκέντρωσης (50ng/ml) όπου είχαμε προσθέσει ποσότητα από τον ανιοντικό υποκαταστάτη (ιόντα κυανίου 750ng/ml). Από τα αποτελέσματα διαπιστώσαμε ότι δεν υπάρχει ικανότητα δέσμευσης των ανιοντικών μορφών των μετάλλων στις κατιοντικές μεμβράνες.

**Πίνακας 7.30** Σύγκριση απόδοσης κατιοντικής και ανιοντικής εκλεκτικής PVC μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του χαλκού.

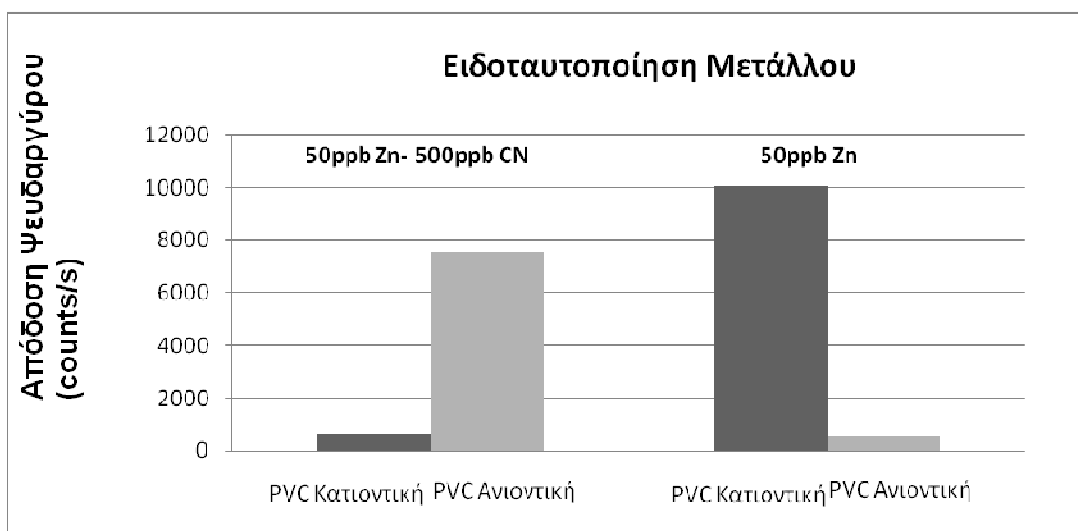
Είδος Μεμβράνης	Διάλυμα 50ppb Cu/ 500ppb CN <sup>-</sup>	Διάλυμα 50ppb Cu
PVC- Κατιοντική	627	13173
PVC- Ανιοντική	10002	523



**Σχήμα 7.30** Απεικόνιση χημικής ειδοταυτοποίησης κατιοντικής και ανιοντικής μορφής του χαλκού με τη βοήθεια εκλεκτικών ανιοντικών και κατιοντικών PVC μεμβρανών.

**Πίνακας 7.31** Σύγκριση απόδοσης κατιοντικής και ανιοντικής εκλεκτικής PVC μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του ψευδαργύρου.

Είδος Μεμβράνης	Διάλυμα 50ppb Zn / 500ppb CN <sup>-</sup>	Διάλυμα 50ppb Cu
PVC- Κατιοντική	545	10096
PVC- Ανιοντική	7564	545

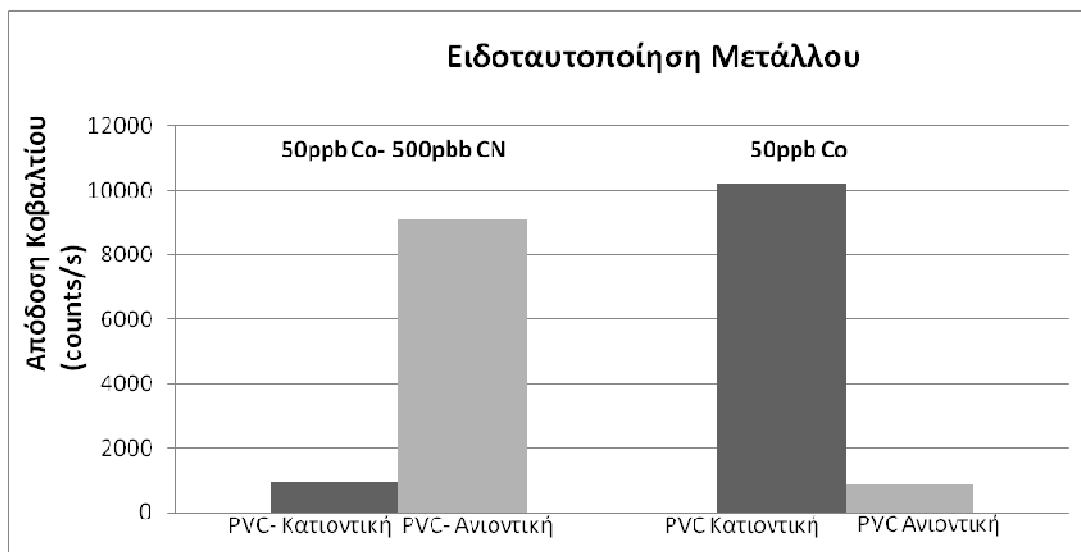


**Σχήμα 7.31** Απεικόνιση χημικής ειδοταυτοποίησης κατιοντικής και ανιοντικής μορφής του ψευδαργύρου με τη βοήθεια εκλεκτικών ανιοντικών και κατιοντικών PVC μεμβρανών.

**Πίνακας 7.32** Σύγκριση απόδοσης κατιοντικής και ανιοντικής εκλεκτικής PVC μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του κοβαλτίου.

Είδος Μεμβράνης	Διάλυμα 50ppb Co/ 500ppb CN <sup>-</sup>	Διάλυμα 50ppb Cu
PVC- Κατιοντική	873	10191

PVC- Ανιοντική	9102	936
----------------	------	-----

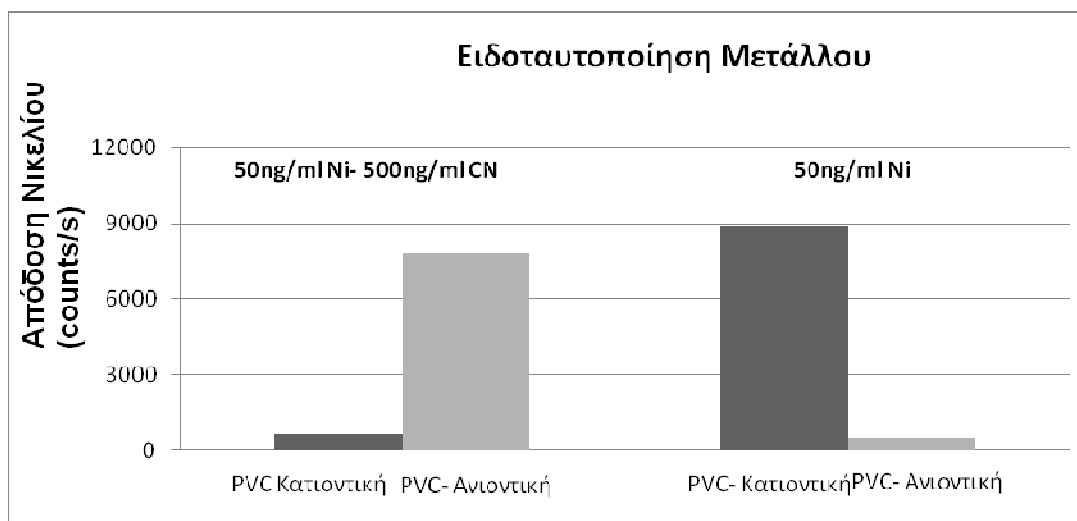


**Σχήμα 7.32** Απεικόνιση χημικής ειδοταυτοποίησης κατιοντικής και ανιοντικής μορφής του κοβαλτίου με τη βοήθεια εκλεκτικών ανιοντικών και κατιοντικών PVC μεμβρανών.

**Πίνακας 7.33** Σύγκριση απόδοσης κατιοντικής και ανιοντικής εκλεκτικής PVC μεμβράνης ως προς τα κατιόντα του νικελίου.

Είδος Μεμβράνης	Διάλυμα 50ppb Ni/ 500ppb CN <sup>-</sup>	Διάλυμα 50ppb Cu
PVC- Κατιοντική	532	8923

PVC- Ανιοντική	7823	647
----------------	------	-----



**Σχήμα 7.33** Απεικόνιση χημικής ειδοταυτοποίησης κατιοντικής και ανιοντικής μορφής του νικελίου με τη βοήθεια εκλεκτικών ανιοντικών και κατιοντικών PVC μεμβρανών.

### **7.10 Συμπεράσματα**

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται μια μέθοδος εκλεκτικής δέσμευσης κατιόντων της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης μέσω μιας ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης.

Μέσα σε διάλυμα το οποίο περιέχει 50ppb συγκέντρωσης από κάθε μεταλλικό στοιχείο προστίθεται 750ppb από ένα ανιοντικό συμπλοκοποιητή ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός συμπλόκου με τα μεταλλικά ιόντα το οποίο στη συνέχεια δεσμεύεται από την ανιοντική μεμβράνη. Η όλη διαδικασία η οποία επιτυγχάνεται λόγω φαινομένων συναρμογής ανάμεσα



στο μεταλλικό ιόν και τους ανιοντικούς συμπλοκοποιητές έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στην χημική συμπεριφορά των μετάλλων.

Ο συγκεκριμένος μετασχηματισμός της χημικής συμπεριφοράς των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί επίσης με τη χρήση και άλλων ανιοντικών συμπλοκοποιητών και η εύρεση του καλύτερου ανιοντικού συμπλοκοποιητή βασίζεται στην χημεία συναρμογής και στην τάση των μεταλλικών στοιχείων να συνδέονται με ανιοντικούς υποκαταστάτες σε υδατικά διαλύματα.

Η ανιοντική μεμβράνη η οποία έχει δημιουργηθεί βασισμένη σε PVC ως πολυμερές υλικός και Aliquat 336 δέσμευσε όλα τα μεταλλικά κατιόντα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Αρκετοί παράμετροι εξετάστηκαν ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες εξαγωγής των κατιόντων στην μεμβράνη, δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή σε παραμέτρους όπως, όγκος του διαλύματος, ποσότητα ανιοντικού συμπλοκοποιητή, συνθήκες PH. Ιδιαίτερα ο τελευταίος παράγοντας παίζει σημαντικό ρόλο καθώς σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον όπου υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ανιόντων ευνοείται ο σχηματισμός ανιοντικού φορτίου στη σφαίρα συναρμογής του μετάλλου και η πρόσδεση πάνω στην μεμβράνη είναι πιο αποδοτική.

Για να επιτευχθεί η χημική ειδοταυτοποίηση των μεταλλικών στοιχείων ανάμεσα στην κατιονική και ανιοντική μορφή παρασκευάστηκε μια κατιοντική μεμβράνη η οποία έχει την ικανότητα δέσμευσης των μεταλλικών στοιχείων μέσα από ένα υδατικό διάλυμα χωρίς την παρουσία ανιοντικών συμπλοκοποιητών και ταυτόχρονα δεν εμφάνιζε καμία τάση για πρόσδεση των μεταλλικών κατιόντων σε ένα διάλυμα που περιέχει ανιοντικούς συμπλοκοποιητές και τα μεταλλικά στοιχεία υπάρχουν σε ανιοντική μορφή. Ίδια συμπεριφορά σε όλες τις παραμέτρους που αναλύονται έδειξαν όλα τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν.

Η συγκεκριμένη εργασία δημοσιεύτηκε στο περιοδικό X Ray spectrometry 2009, 38, 229-233.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

**Πειραματική Διαδικασία Ποσοτικού και Ποιοτικού προσδιορισμού Σεληνίου, Βαναδίου και Αρσενικού με Ανιοντικές εκλεκτικές μεμβράνες.**

### **8.1 Προσδιορισμός Σεληνίου- Πειραματικό Μέρος**

Η Παρασκευή των μεμβρανών πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται παραπάνω καθώς και όλες οι πειραματικές διαδικασίες που ακολούθησαν έγιναν με τις συνθήκες και τον τρόπο που φαίνεται στο σχεδιάγραμμα και αναλύεται παραπάνω.

### **ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

### Μεμβράνη 1

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	50	25
Aliquat	25	12,5
Dibutyl Phthalate	25	12,5
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 2

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	50	28,5
Aliquat	50	14,5
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 3

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	50	28,5
Aliquat	30	15,0
Dibutyl Phthalate	20	10,0
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 4

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	55	27,5
Aliquat	45	22,5
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 5

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
-----------	--------------------------	-----------------

PVC	60	30,0
Aliquat	20	10,0
Dibutyl Phthalate	20	10,0
Διαλύτης		THF

### Μεμβράνη 6

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	50	25,0
Aliquat	40	20,0
Dibutyl Phthalate	10	5,0
Διαλύτης		THF

### Μεμβράνη 7

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης		THF

### Μεμβράνη 8

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	40	20,0
Aliquat	10	5,0
Dibutyl Phthalate	50	25,0
Διαλύτης		THF

### Μεμβράνη 9

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
-----------	--------------------------	-----------------

EVA	60	30,0
Aliquat	40	20,0
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 10

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	70	35,0
Aliquat	30	15,0
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### Μεμβράνη 11

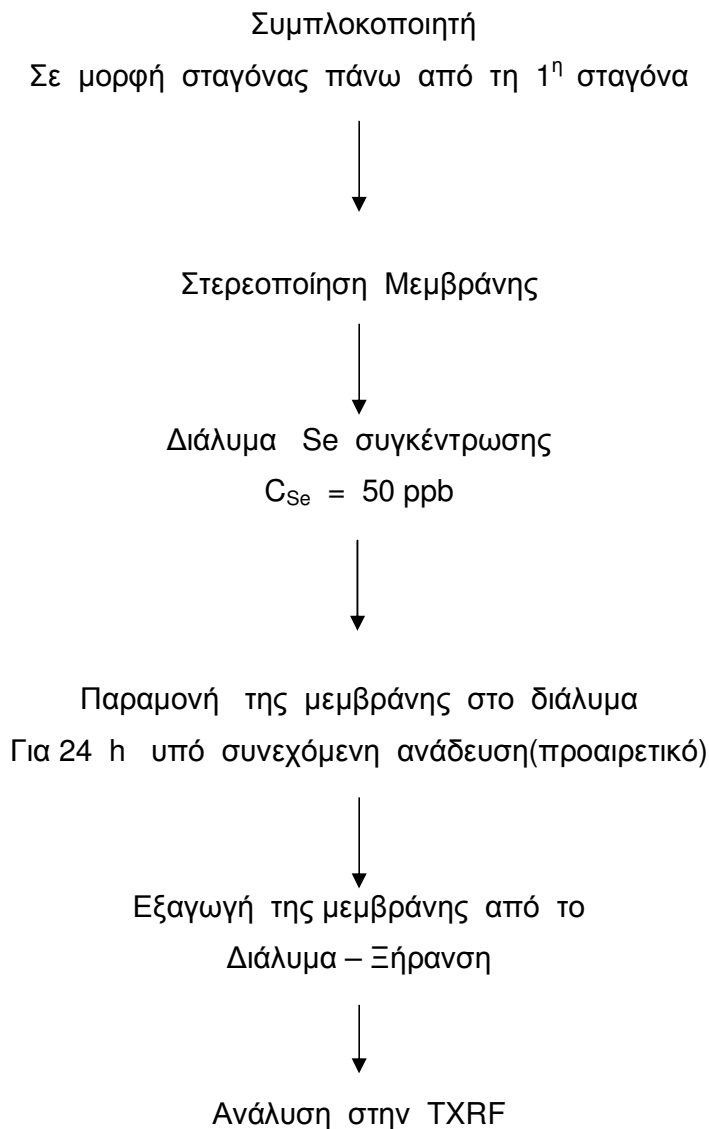
Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	55	27,5
Aliquat	20	12,5
Dibutyl Phthalate	25	10,0
Διαλύτης CH <sub>3</sub> Cl		

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Quartz ( SiO<sub>2</sub> )



Εναπόθεση Διαλύματος Μεμβράνης  
σε μορφή σταγόνας  
στο κέντρο του quartz  
Όγκου 10μl  
+ Εναπόθεση Διαλύματος



## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ**

### **8.2 Εύρεση καλύτερης Μembrάνης**

Εξαιτίας της ανιοντικής φύσης του Σεληνίου στο διάλυμα οι ανιοντικές μεμβράνες που δημιουργήθηκαν επέδειξαν ικανοποιητική συμπεριφορά πρόσδεσης έναντι στο ανιόν του Σεληνίου. Η ποσοτική σύσταση της καλύτερης μεμβράνης M1 φαίνεται παρακάτω :

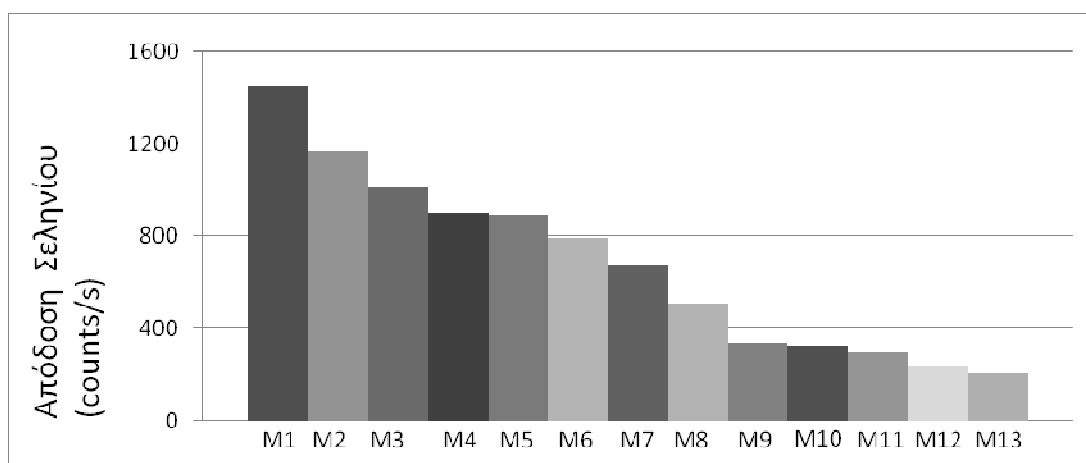
#### **Μembrάνη 1**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
-----------	--------------------------	-----------------

CTA	50	
25		
Aliquat	25	12,5
Dibutyl Phthalate	25	
12,5		
Διαλύτης		CH <sub>3</sub> Cl

**Πίνακας 8.1** Σύγκριση της απόδοσης διάφορων μεμβρανικών μητρώων προς τα ιόντα Σεληνίου

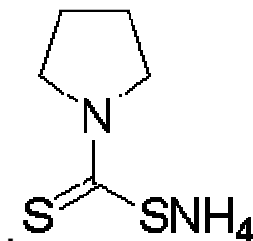
Μεμβράνη	Απόδοση (counts/s)
M1	1450
M2	1167
M3	1070
M4	901
M5	890
M6	790
M7	678
M8	513
M9	337
M10	326
M11	296
M12	242
M13	208



**Σχήμα 8.1** Απεικόνιση απόδοσης μεμβρανικών μητρών προς τα ιόντα του Σεληνίου.

### **8.3 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για δέσμευση της μεμβράνης**

Για την εύρεση της Χρησιμοποιήθηκαν 12 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές με διαφορετικές χημικές ενεργές ομάδες και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Ammonium pyrrolodinedithiocarbamate είχε την καλύτερη απόκριση προς τη μεμβράνη. Όλα τα επόμενα πειράματα έγιναν με τη χρήση της μεμβράνης M1 συναρμοσμένη με τον συγκεκριμένο συμπλοκοποιητή



**Σχήμα 8.2** Χημική δομή Ammonium pyrrolodinedithiocarbamate

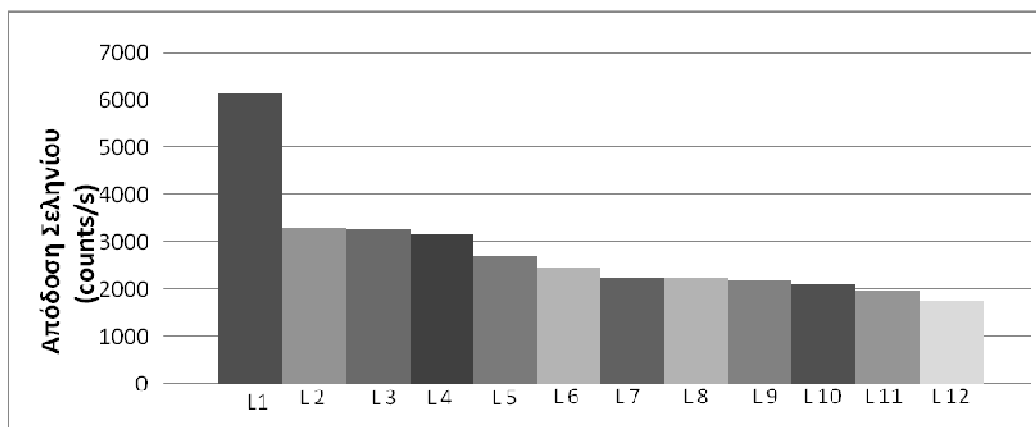
Παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη χημική ένωση έχει την ικανότητα συναρμογής με αρκετά μεταλλικά στοιχεία λόγω των ιδιαίτερα δραστικών ομάδων των ατόμων του αζώτου και του θείου που υπάρχουν σε όλο το μόριο της ένωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τόσο τα ισχυρά ηλεκτροαρνητικά άτομα του αζώτου όσο και το πολωτικό άτομο του θείου δημιουργούν ιδιαίτερα ηλεκτροαρνητικά μόρια αυξάνοντας την βασικότητα του με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα σημαντικός συμπλοκοποιητής.

**Πίνακας 8.2** Επίδραση διάφορων συμπλοκοποιητών στην απόδοση της μεμβράνης προς τα ιόντα του σεληνίου.

Συμπλοκοποιητής	No	Απόδοση (counts/s)
Ammonium pyrrolodinedithiocarbamate	1	6144
o-dianisidin	2	3301

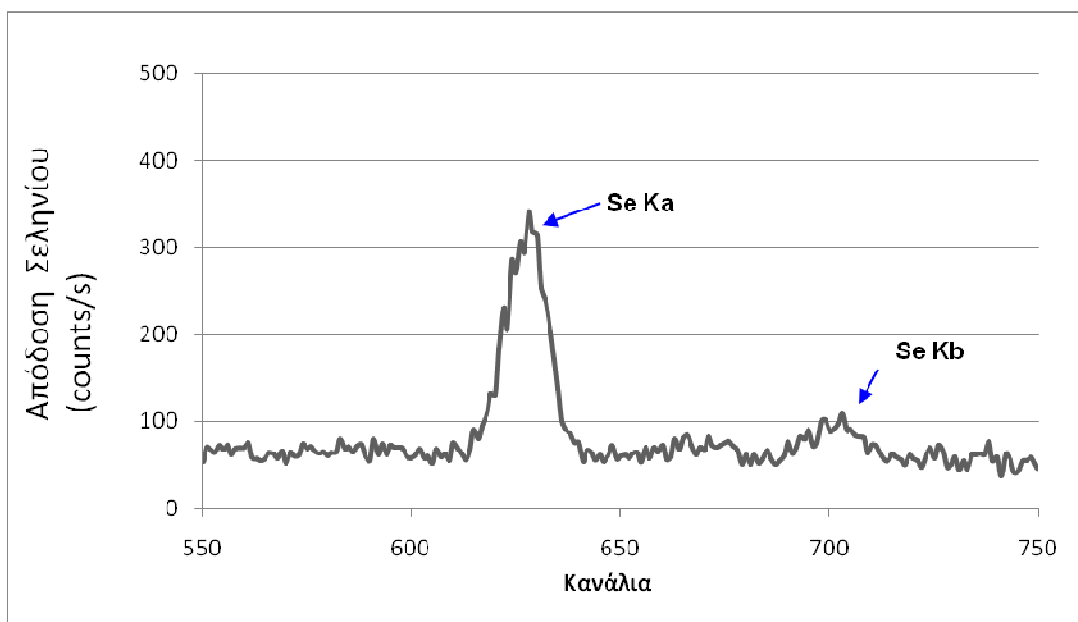


Antipyrin	3	3272
Thiourea	4	3163
Morin Hydrate	5	2707
1-(2-Pyridylazo)-2 Naphthol	6	2455
4(2- Pyridylazo) Resorcinol	7	2254
Citric acid	8	2236
1- Nitroso- 1Naphthol	9	2183
4- Nitrocatechol	10	2132
Chorpromazine	11	1982
Rhodanine	12	1750



**Σχήμα 8.3** Απεικόνιση της επίδρασης των συμπλοκοποιητών στην απόδοση της μεμβράνης M1 για δέσμευση ιόντων του Σεληνίου.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής όπως λαμβάνεται μετά από ανάλυση με TXRF και όπου μπορούμε να διακρίνουμε δύο κορυφές που αντιστοιχούν στην Κα και στην Kb του Σεληνίου.



**Σχήμα 8.4** Χαρακτηριστικό φάσμα TXRF για δέσμευση Σεληνίου.

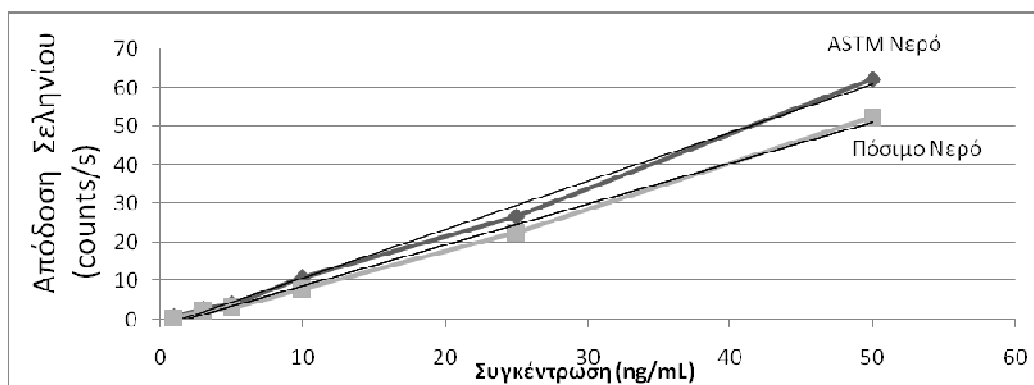
#### **8.4 Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας**

Από τα πειράματα γραμμικότητας παρατηρούμε ότι υπάρχει αρκετά καλή γραμμικότητα σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων από τις υψηλές έως και τις χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρατηρούμε ότι επιτυγχάνονται αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης της μεθόδου και η σχετική τυπική απόκλιση είναι αρκετά χαμηλή. Για καλύτερα όρια ανίχνευσης μπορούμε να αυξήσουμε το χρόνο ακτινοβολήσης των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης μετρήθηκε ως το γινόμενο της τετραγωνικής ρίζας του υποβάθρου επί τρία προς την απόδοση της ουσίας(σε counts). Για αποφυγή στατιστικών λάθων κάθε δείγμα μετρήθηκε από τρεις διαφορετικές μεμβράνες ίδιας σύστασης.

**Πίνακας 8.3** Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα σεληνίου σε ASTM και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Se ng/ml	Απόδοση (counts/s) ASTM Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
1	0,707	0,56
3	2,83	2,3
5	3,90	5,4
10	10,9	11,9
25	26,7	25,3
50	60,1	52,3

<b>R<sup>2</sup> (Γραμμικότητα)</b>	<b>0.995</b>	<b>0.995</b>
<b>Ελάχιστα όρια ανίχνευσης</b>	<b>0.6ng/ml</b>	<b>0.7ng/ml</b>
<b>Σχετική Τυπική Απόκλιση%</b>	<b>0.8 %</b>	<b>0.9 %</b>



**Σχήμα 8.5** Απεικόνιση εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα του Σεληνίου.

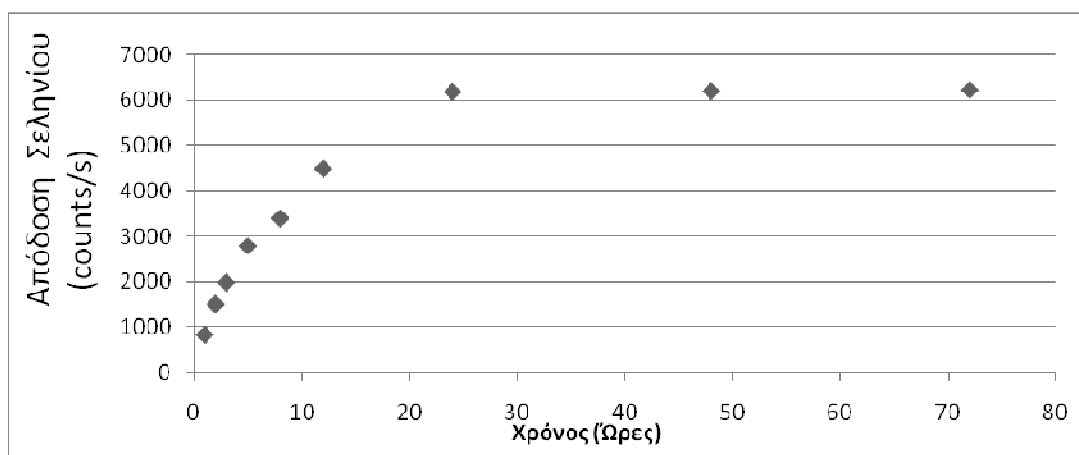
### **8.5 Εύρεση χρόνου ισορροπίας**

Από το πείραμα χρόνου παρατηρούμε ότι η επιτυγχάνεται ισορροπία μέσα στο διάλυμα 12 ώρες περίπου μετά τη συναρμογή του Σεληνίου πάνω στη

μεμβράνη. Μετά από τις 12 ώρες υπάρχει κορεσμός των θέσεων πάνω στη μεμβράνη με αποτέλεσμα την σταθερότητα στην απόδοση του σεληνίου της μεμβράνης

**Πίνακας 8.4** Εύρεση επίδρασης χρόνου ισορροπίας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα ιόντα του Σεληνίου.

Χρόνος (h)	Απόδοση Se (counts/s)
1	1300
2	1782
3	2587
5	3352
8	4200
12	5200
24	6215
48	6240
72	6230



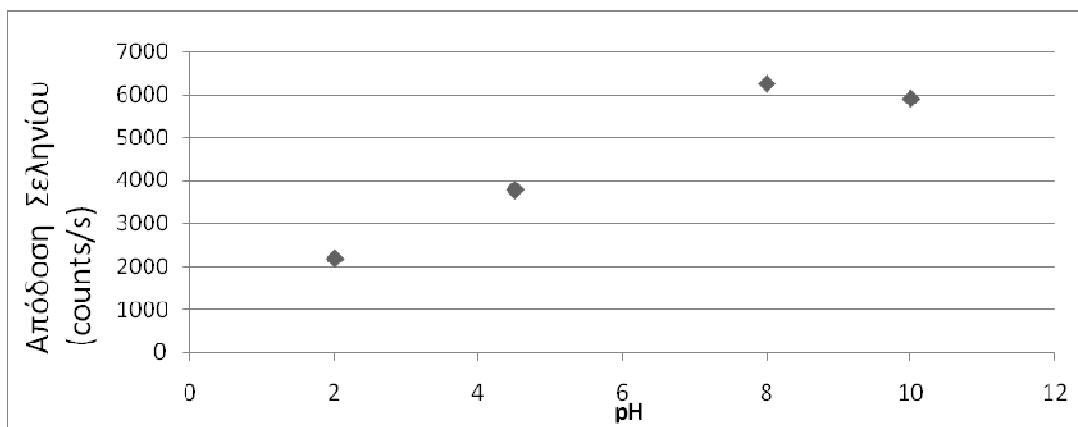
**Σχήμα 8.6** Απεικόνιση χρόνου ισορροπίας της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση των ιόντων σεληνίου.

### 8.6 Έλεγχος της επίδρασης του pH

Από το πείραμα του pH παρατηρούμε ότι η ιδανική τιμή για δέσμευση των ιόντων του Σεληνίου είναι η τιμή του 7 όπου επιτυγχάνεται η καλύτερη συναρμογή των ιόντων του Σεληνίου. Σε χαμηλότερο pH λόγω των όξινων συνθηκών χάνεται το ανιοντικό φορτίο του σεληνίου αλλά ίσως και υπάρχει και δέσμευση των ιόντων υδρογόνου πάνω στην μεμβράνη με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση των ιόντων του Σεληνίου.

**Πίνακας 8.5** Επίδραση του pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα ιόντα του Σεληνίου.

<i>pH</i>	<i>Απόδοση Se (counts/s)</i>
2	2761
4	4198
7	6257
10	5900



**Σχήμα 8.7** Απεικόνιση της επίδρασης του pH ως προς τη δέσμευση των ιόντων του Σεληνίου.

### **8.7 Συμπεράσματα**

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο δημιουργήθηκε μια εκλεκτική ανιοντική μεμβράνη για την ανίχνευση του selenate από υδατικό διάλυμα.

Η εκλεκτική μεμβράνη η οποία ήταν από CTA ως πολυμερές υλικό συναρμοσμένη με το Ammonium pyrrolodinedithiocarbamate ως συμπλοκοποιητής έδειξε εξαιρετική χημική συμπεριφορά και αρκετά υψηλές αποδόσεις.

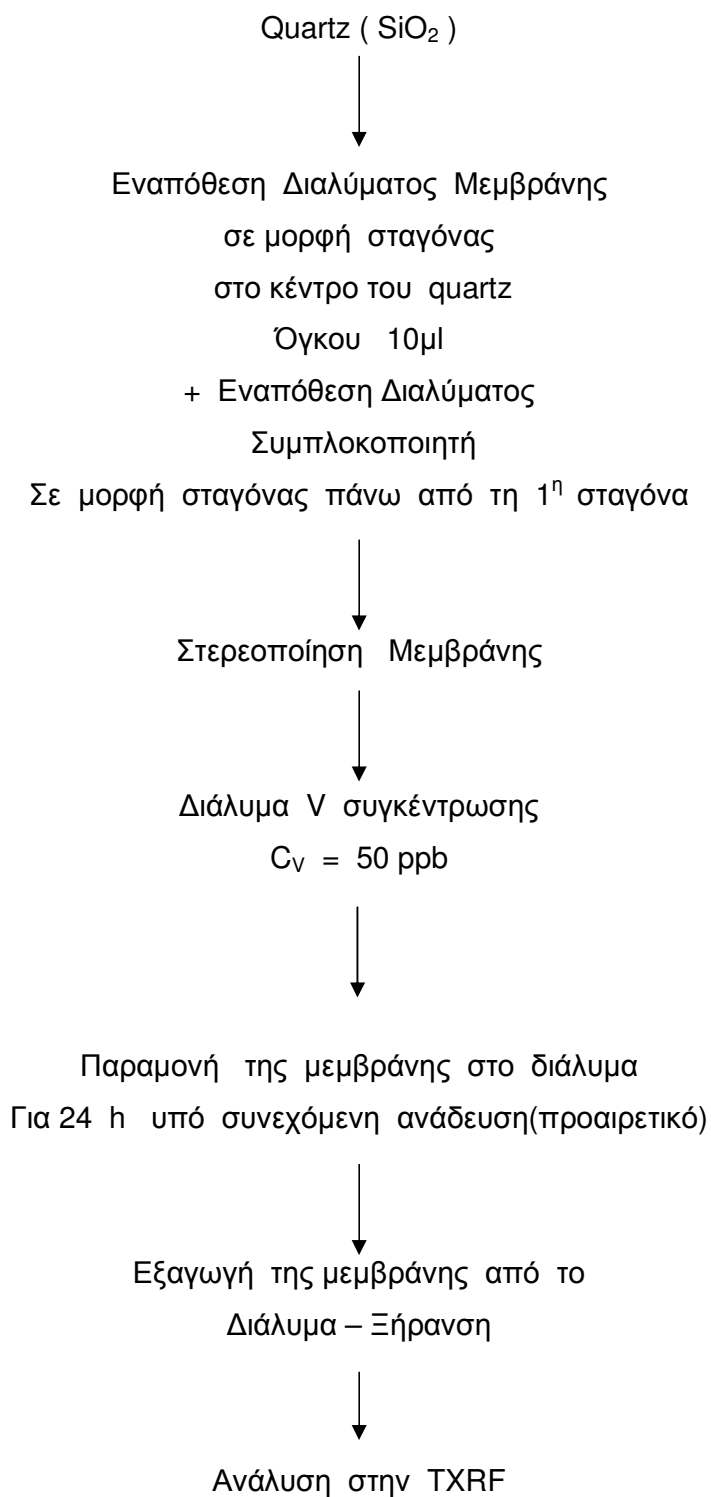
Επιτεύχθηκαν αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης(0.6ppb) και η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος έδειξε αρκετά καλή γραμμικότητα σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων.

Για την βελτιστοποίηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρόνου και εύρεσης καλύτερης τιμής pH για την αποδοτικότερη δέσμευσης της μεμβράνης.

Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πειράματα ειδοταυτοποίησης των ενώσεων του Σεληνίου σε διάφορες οξειδωτικές μορφές και σε διάφορες χημικές ενώσεις.

## 8.8 Προσδιορισμός Βανάδιο- Πειραματικό Μέρος

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 8.9 Εύρεση καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης

Για τα πειράματα έρευνας καλύτερης ανιοντικής μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν οι μεμβράνες που αναφέρονται παραπάνω στο πειραματικό κομμάτι. Τη καλύτερη απόκριση ως προς το ανιον του Βαναδίου(Vanadate ion)έδωσε η μεμβράνη που είχε την ακόλουθη κατά βάρος σύστασης περιεκτικότητα. Η παρουσία του Aliquat-336 έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία ανιοντικού φορτίου πάνω στη μεμβράνη και στη δέσμευση του ιόντος του Βαναδίου.

#### **Μεμβράνη 1**

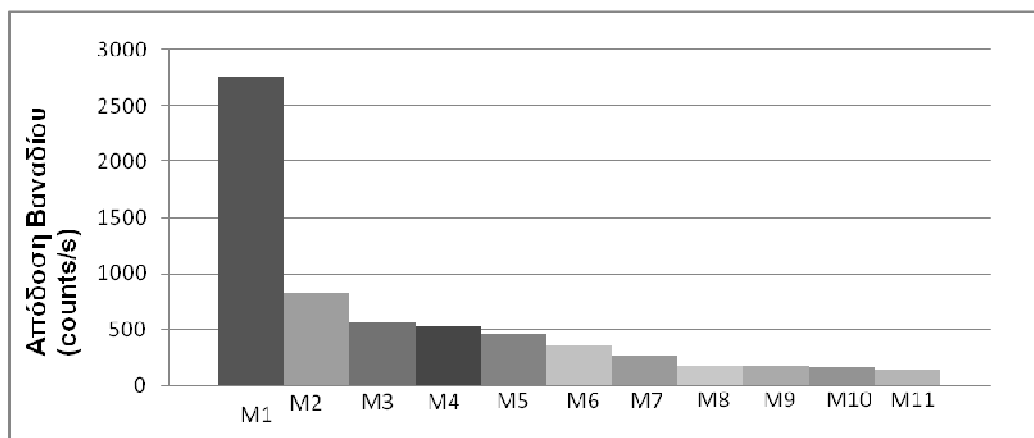
Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης THF		

**Πίνακας 8.6** Σύγκριση της απόδοσης διάφορων μεμβρανικών μητρών προς τα ιόντα Βαναδίου.

Είδος Μεμβράνης	Απόδοση (counts/s)
M 1	2763
M 2	825
M 3	563
M 4	527
M 5	465
M 6	352
M 7	272
M 8	179
M 9	172
M 10	169
M 11	141

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

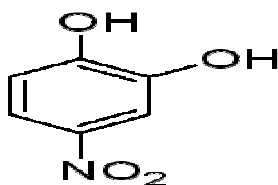




**Σχήμα 8.8** Απεικόνιση απόδοσης μεμβρανικών μητρών προς τα ιόντα του βαναδίου.

### **8.10 Εύρεση καλύτερου συμπλοκοποιητή για τη δέσμευση του βαναδίου**

Για να αυξηθεί η απόδοση της μεμβράνης σε σχέση με τα ανιόντα του βαναδίου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί συμπλοκοποιητές για συναρμογή μαζί με τη μεμβράνη. Για την εύρεση του καλύτερου συμπλοκοποιητή χρησιμοποιήθηκαν 11 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές οι οποίοι περιείχαν διαφορετικές ενεργές ομάδες ο καθένας. Οι συμπλοκοποιητές είχαν επιλεγεί λόγω της τάσης που εμφανίζουν για συμπλοκοποίηση των ιόντων του βαναδίου τόσο μετά από βιβλιογραφική έρευνα, όσο και μετά από έρευνα στη βάση δεδομένων της ηλεκτρονικής βάσης που παρατίθεται στο τέλος της εργασίας. Καλύτερες ιδιότητες συναρμογής επέδειξε ο συμπλοκοποιητής 4-Nitro catechol όπως φαίνεται και στο παρακάτω πίνακα.

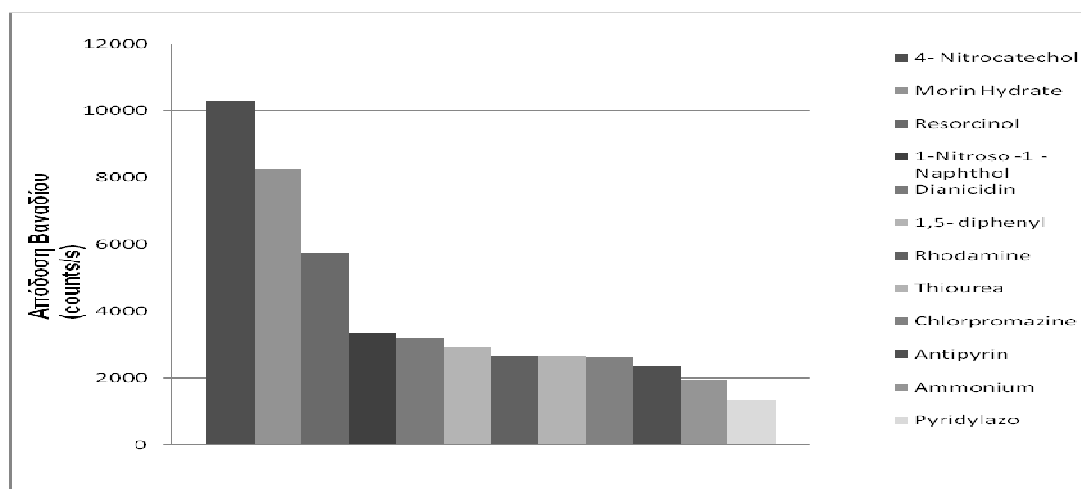


**Σχήμα 8.9** Χημική Δομή της 4- Nitro catechol

Η συγκεκριμένη χημική ένωση έχει δραστικές ομάδες τις 2 υδροξυλομάδες και την μια νιτροομάδα.

**Πίνακας 8.7** Επίδραση διάφορων συμπλοκοποιητών στην απόδοση της μεμβράνης προς τα ιόντα του σεληνίου.

ΕΙΔΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΗ	ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (COUNTS/S)
4- Nitrocatechol	10271
Morin Hydrate	8238
Resorcinol	5730
1- Nitroso -1 Naphthol	3345
Dianisidin	3181
1,5 – Dibenzoyl	2915
Rhodamine	2679
Thiourea	2646
Chlorpromazine	2621
Antipyrine	2356
Ammonium pyrimidine	1948
Pyridylazo	1331



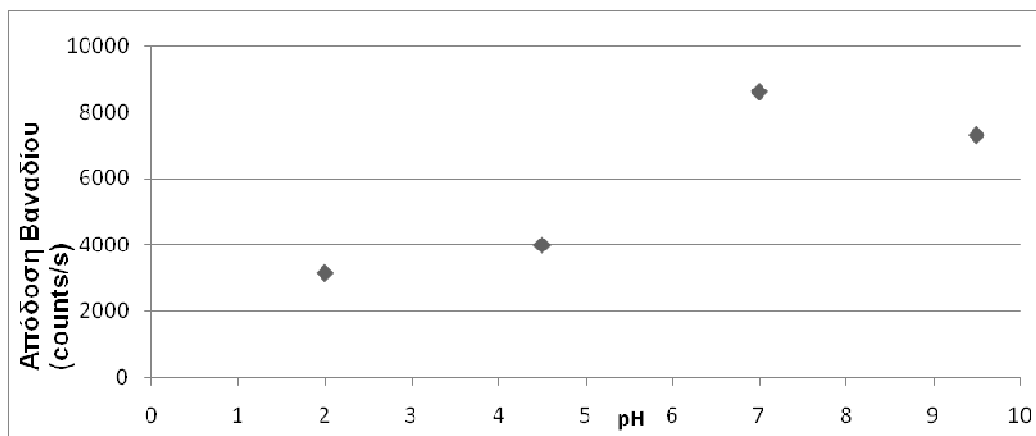
**Σχήμα 8.10** Απεικόνιση της επίδρασης των συμπλοκοποιητών στην απόδοση της μεμβράνης για δέσμευση ιόντων του Βαναδίου.

### 8.11 Έλεγχος της επίδρασης του pH

Χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά pH διαλυμάτων για την εύρεση των ιδανικότερων συνθηκών δέσμευσης και βρέθηκε ότι σε ουδέτερα ή ελαφρά αλκαλικά pH η συμπεριφορά της μεμβράνης ως το προς ανάλυση ανιόν εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά. Η παρουσία όξινων συνθηκών ίσως επηρεάζει την ηλεκτρική σταθερότητα της μεμβράνης, αλλά και των συμπλοκοποιητών.

**Πίνακας 8.8** Επίδραση του pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα ιόντα του Βαναδίου.

pH Διαλύματος	Απόδοση (counts/s)
2	3164
4,5	4005
7	8627
9,5	7320



**Σχήμα 8.11** Απεικόνιση της επίδρασης του pH ως προς τη δέσμευση των ιόντων του Βαναδίου.

### **8.12 Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας**

Για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της μεμβράνης η PVC- 4 Nitro Catechol μεμβράνη εκτέθηκε σε ASTM και πόσιμο νερό σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων ιόντων Βαναδίου και υπολογίσθηκαν τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης, η γραμμικότητα και η σχετική τυπική απόκλιση της μεθόδου.

**Πίνακας 8.9** Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα βαναδίου σε ASTM και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση Βαναδίου (ng/ml)	Απόδοση (count/s) ASTM Νερό	Απόδοση (count/s) Πόσιμο Νερό
1	4,56	4,26
3	11,98	10,23
5	17,77	15,67
10	31,2	27,54
25	62,5	53,24
50	103,7	89,98

**R<sup>2</sup> ( Γραμμικότητα)**

**0.990**

**0.982**

**Ελάχιστα όρια ανίχνευσης**

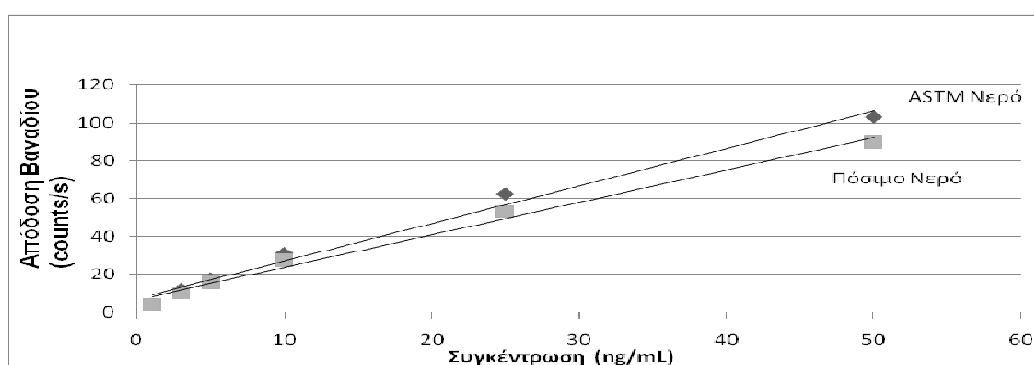
**0.3ng/ml**

**0.4ng/ml**

**Σχετική Τυπική Απόκλιση**

**0.7%**

**0.6%**



**Σχήμα 8.12** Απεικόνιση εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα του Σεληνίου.

Από τα πειράματα γραμμικότητας συμπεραίνουμε την πολύ καλή συμπεριφορά της μεμβράνης μας έναντι προς το ανάλυση ιόν καθώς παρά

την παρεμπόδιση από άλατα τα οποία υπάρχουν στο πόσιμο νερό, τόσο η γραμμικότητα όσο και τα όρια ανίχνευσης είναι σχεδόν ανεπηρέαστα. Το όριο ανίχνευσης μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας μεγαλύτερους χρόνους ανάλυσης. Για αποφυγή στατιστικών σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκαν 3 μεμβράνες από κάθε δείγμα διαφορετικής συγκέντρωσης.

### **8.13 Συμπεράσματα**

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο δημιουργήθηκε μια εκλεκτική ανιοντική μεμβράνη για την ανίχνευση του selenate από υδατικό διάλυμα.

Η εκλεκτική μεμβράνη η οποία ήταν από CTA ως πολυμερές υλικό συναρμοσμένη με το 4- Nitro catechol ως συμπλοκοποιητής έδειξε εξαιρετική χημική συμπεριφορά και αρκετά υψηλές αποδόσεις.

Επιτεύχθηκαν αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης (0.4ppb) και η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος έδειξε αρκετά καλή γραμμικότητα σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων.

Για την βελτιστοποίηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρόνου και εύρεσης καλύτερης τιμής pH για την αποδοτικότερη δέσμευσης της μεμβράνης.

Η απομάκρυνση της μεμβράνης από το quartz πραγματοποιείται με πολύ εύκολο τρόπο.

### **8.14 Προσδιορισμός Αρσενικού- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

*Παρασκευή Διαλύματος Μεμβρανικής Μήτρας*

Για την Παρασκευή του διαλύματος Μεμβρανικής Μήτρας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια :

*Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν οι εξής*

**Μεμβράνη 1**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
PVC	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης THF		

**Μεμβράνη 2**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
CTA	57	28,5
Aliquat	29	14,5
Dibutyl Phthalate	14	7,0
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

**Μεμβράνη 3**

Συστατικό	Περιεκτικότητα w/w ( % )	Ποσότητα ( mg )
EVA	60	30,2
Aliquat	40	19,8
Διαλύτης CHCl <sub>3</sub>		

*Παρασκευή Μεμβράνης*

Για την παρασκευή της συμπλοκοποιητικής μεμβράνης δημιουργήθηκαν 3 διαφορετικά διαλύματα μεμβρανικής μήτρας κάθε ένα με διαφορετική μεμβράνη για κύρια μήτρα. Οι πολυμερείς δομές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: PVC, EVA, TCA.

Συγκεκριμένες ποσότητες που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα χρησιμοποιήθηκαν από κάθε μια μεμβράνη ξεχωριστά και αφού διαλύθηκαν σε κατάλληλη ποσότητα THF μετά από ήπια ανάδευση αφήνονται σε θερμοκρασία δωματίου σε ηρεμία.

Οι τρεις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν αναμίχθηκαν με διαλύματα συμπλοκοποιητή που είχαν παρασκευαστεί τοποθετήθηκαν σε διάλυμα Αρσενικού 50ppb (ng/ml) συγκέντρωσης.

Μετά την εύρεση του καλύτερου συνδυασμού μεμβράνης συμπλοκοποιητή τα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με αυτήν την μεμβράνη και περιλάμβαναν πειράματα :

1. Γραμμικότητας:Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1,3,5,10,25, 50 ng/ml
2. Χρόνου : Η καλύτερη μεμβράνη τοποθετείται σε διάλυμα 50ng/ml από As και λαμβάνονται μετρήσεις των μεμβράνων τα παρακάτω χρονικά διαστήματα : 1,2,3,5,8,12,24,48,72 ώρες
3. pH. Τέσσερις διαφορετικές τιμές του pH εφαρμόστηκαν 2,5,7,10 όπου η οξίνιση πραγματοποιήθηκε με διάλυμα HCl και το βασικό διάλυμα με NaOH.

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Quartz (  $\text{SiO}_2$  )

[207]  
↓

Εναπόθεση Διαλύματος Μεμβράνης  
σε μορφή σταγόνας  
στο κέντρο του quartz  
Όγκου 6μL  
+ Εναπόθεση Διαλύματος  
Συμπλοκοποιητή 6μL  
Σε μορφή σταγόνας πάνω από τη 1<sup>η</sup> σταγόνα



Στερεοποίηση Μεμβράνης



Διάλυμα As συγκέντρωσης  
 $C_{As} = 50 \text{ ppb}$



Παραμονή της μεμβράνης στο διάλυμα  
Για 24 h υπό συνεχόμενη ανάδευση(προαιρετικό)



Εξαγωγή της μεμβράνης από το  
Διάλυμα – Ξήρανση



Ανάλυση στην TXRF

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

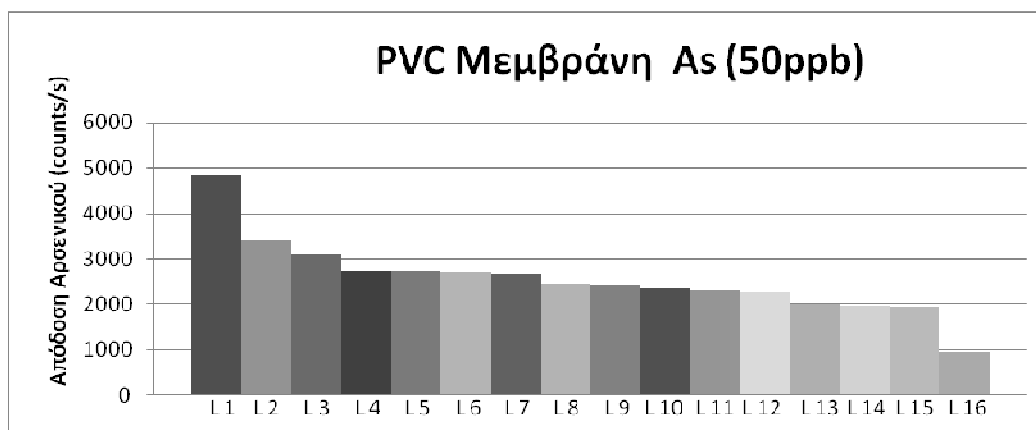


### **8.15 Εύρεση καλύτερης Μembrάνης**

Για την εύρεση της καλύτερης ανιοντικής εκλεκτικής μεμβράνης παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικού τύπου πολυμερούς μήτρας μεμβράνες οι οποίες συναρμόστηκαν με διαφορετικά διαλύματα συμπλοκοποιητή. Οι παραγόμενες μεμβράνες εξαιτίας του μόνιμου θετικού φορτίου που είχαν λόγω του ανιοανταλλάκτη επέδειξαν εξαιρετική συμπεριφορά ως προς τα ανιόντα του αρσενικού. Στους παρακάτω πίνακες αναγράφεται η απόδοση κάθε διαφορετικής ανιοντικής μεμβράνης συναρμοσμένης με συμπλοκοποιητή σε σχέση με τα ανιόντα του αρσενικού.

**Πίνακας 8.10** Απόδοση PVC ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητές.

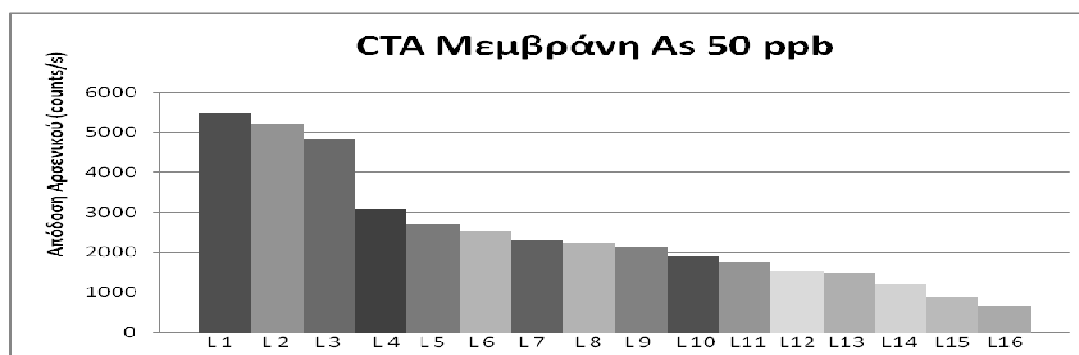
<b>Αριθμός Συμπλοκοποιητή</b>	<b>Συμπλοκοποιητής</b>	<b>Απόδοση Μembrάνης (counts/s)</b>
L 1	2- Mercaptobenzothiazole	4824
L 2	Morin Hydrate	3416
L 3	Hedta	3065
L 4	Citric acid	2713
L 5	Dibenzoyl methane	2712
L 6	Phenyl Acetate	2704
L 7	Ammonium pyrrolidinedithio carbamate	2676
L 8	o- Dianisidin	2440
L 9	4-Nitro catechol	2417
L 10	Resorcinol..	2347
L 11	4-Methyl Catechol	2280
L 12	TTHA	2275
L 13	Antipyrin	1982
L 14	4- ethyl-4-biphenyl carboxylic acid	1956
L 15	Thiourea	1940
L 16	1- Nitroso-2-naphthol	944



**Σχήμα 8.13** Απεικόνιση της απόδοσης των PVC μεμβρανών με τη χρήση διάφορων συμπλοκοποιητών

**Πίνακας 8.11** Απόδοση CTA ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητές.

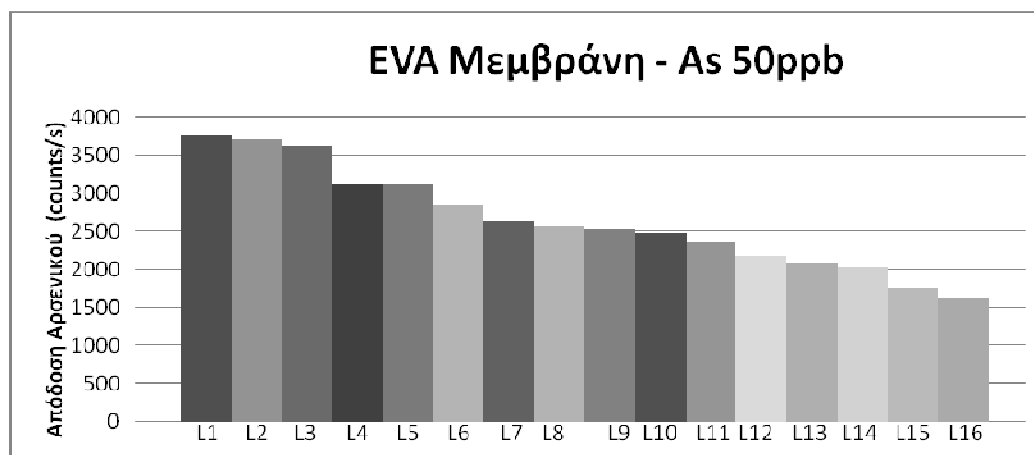
Αριθμός Συμπλοκοποιητή	Συμπλοκοποιητής	Απόδοση Μembrάνης (counts/s)
L 1	Thiourea	5471
L 2	4- ethyl-4-biphenyl carboxylic acid	5202
L 3	4-methyl catechol	4822
L 4	2- Mercaptobenzothiazole	3082
L 5	Antipyrine	2715
L 6	1- Nitroso -2 -naphthol	2544
L 7	Resorcinol..	2309
L 8	Citric acid	2241
L 9	4-Nitro catechol	2135
L 10	o- dianisidin	1896
L 11	Phenyl Acetate	1761
L 12	Morin Hydrate	1529
L 13	TTHA	1468
L 14	HEDTA	1203
L 15	Dibenzoylmethane	890
L 16	Ammonium pyrrolidinedithio carbamate	653



**Σχήμα 8.14** Απεικόνιση της απόδοσης των CTA μεμβρανών με τη χρήση διάφορων συμπλοκοποιητών

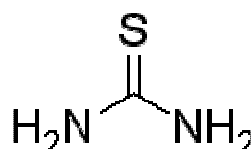
**Πίνακας 8.12** Απόδοση EVA ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητές.

Αριθμός Συμπλοκοποιητή	Συμπλοκοποιητής	Απόδοση Μembrάνης (counts/s)
L 1	4-Methyl Catechol	3754
L 2	2- Mercapobenzothiazole	3709
L 3	Hedta	3635
L 4	TTHA	3116
L 5	4-Nitro Catechol	3116
L 6	Resorcinol	2859
L 7	Dithizone	2630
L 8	Citric acid	2583
L 9	Antipyrine	2530
L 10	1- Nitroso 2- naphthol	2485
L 11	1,5 Dibenzoyl methane	2361
L 12	Phenyl acetate	2187
L 13	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	2092
L 14	Morin Hydrate	2027
L 15	Thiourea	1755
L 16	4- ethyl-4-biphenyl carboxylic acid	1633



**Σχήμα 8.15** Απεικόνιση της απόδοσης των EVA μεμβρανών με τη χρήση διάφορων συμπλοκοποιητών

Βάση όλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι ο καλύτερος συνδυασμός μεμβράνης συμπλοκοποιητή είναι η CTA- Thiourea με μικρή διαφορά από άλλους συνδυασμούς που χρησιμοποιήθηκαν και αναφέρονται παραπάνω. Η θειουρία είναι ένας συμπλοκοποιητής ο οποίος εμφανίζει μικρό μέγεθος αλλά περιέχει αρκετές δραστικές ομάδες, τόσο οι αμινομάδες της όσο και το άτομο του θείου εμφανίζουν αυξημένη τάση για συναρμογή με ιοντικές ενώσεις που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα. Στα πειράματα τα οποία ακολούθησαν χρησιμοποιήθηκε ο παραπάνω συνδυασμός μεμβρανικής μήτρας και συμπλοκοποιητή για τη καλύτερη δέσμευση των ανιόντων του αρσενικού.



**ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΘΕΙΟΥΡΕΙΑΣ**

### **8.16 Εκτίμηση εύρους γραμμικότητας**

Για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας η μεμβράνη που επιλέχθηκε από την παραπάνω πειραματική διαδικασία τοποθετήθηκε σε διάλυμα ASTM και πόσιμου νερού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του αρσενικού και λήφθηκαν οι παρακάτω αποδόσεις. Επίσης εκτιμήθηκε η γραμμικότητα, βρέθηκαν τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης (σύμφωνα με τον τύπο της IUPAC) και υπολογίσθηκε και η σχετική τυπικά απόκλιση της μεθόδου.

**Πίνακας 8.13** Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα αρσενικού σε ASTM και πόσιμο νερό.

Συγκέντρωση As (ng/ml)	Απόδοση (counts/s) ASTM Νερό	Απόδοση (counts/s) Πόσιμο Νερό
1	0,629	0,49
3	2,52	2,04
5	3,47	4,81
10	9,70	10,59
25	23,76	22,52
50	53,49	46,55

**R<sup>2</sup>(Γραμμικότητα)**

**0.998**

**0.997**

**Ελάχιστα όρια ανίχνευσης**

**1.2 ng/ml**

**1.3ng/ml**

**Σχετική Τυπική Απόκλιση**

**0.8 %**

**0.9 %**

Η τιμή του R<sup>2</sup> υπολογίζεται από την γραφική παράσταση ενώ το ελάχιστο όριο ανίχνευσης υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας επί τρία την τετραγωνική ρίζα του υποβάθρου προς την απόδοση του στοιχείου(counts).

Η σχετική τυπική απόκλιση υπολογίστηκε με την γνωστή μέθοδο προσδιορισμού της τυπικής απόκλισης στατιστικών αποτελεσμάτων και βρέθηκε περίπου κοντά στο 1 %.

Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης μπορούν να βελτιωθούν αυξάνοντας το χρόνο ανάλυσης των δειγμάτων, ενώ από κάθε διάλυμα μετρήθηκαν τρεις διαφορετικές μεμβράνες για να μην υπάρχουν διακυμάνσεις ανάμεσα στις τιμές, βελτιώνοντας την σχετική τυπική απόκλιση.



**Σχήμα 8.16** Απεικόνιση εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεμβράνης προς τα ιόντα του Αρσενικού.

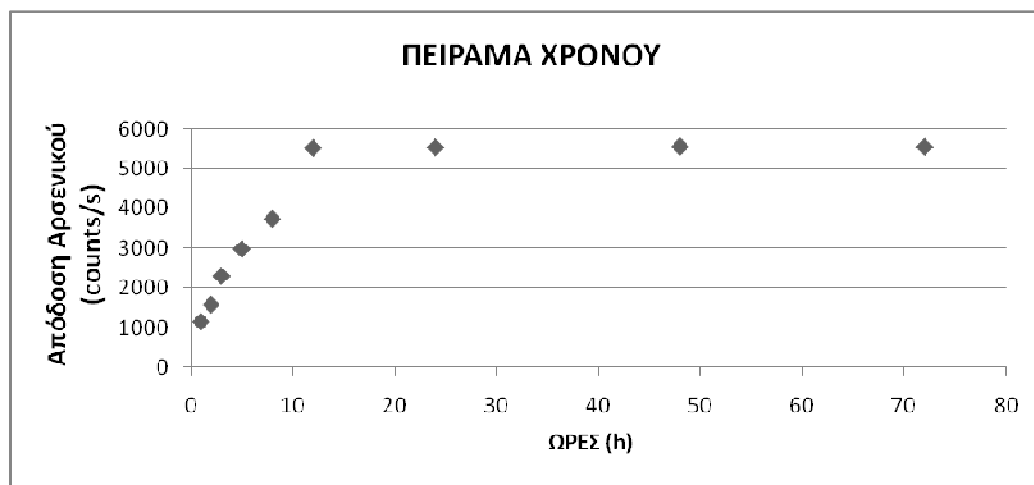
### 8.17 Εύρεσης χρόνου ισορροπίας

Για την εύρεση του χρόνου ισορροπίας η CTA- thiourea μεμβράνη αφού τοποθετήθηκε σε διάλυμα Αρσενικού 50ng/ml στην συνέχεια αφαιρείται από κάθε δείγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα που αναφέρονται παρακάτω και μετρείται η απόδοση της μέσω ανάλυσης με TXRF.

**Πίνακας 8.14** Εύρεση επίδρασης χρόνου ισορροπίας στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα ιόντα του Αρσενικού.

Χρόνος (h)	Απόδοση As (counts/s)
1	1157
2	1586
3	2303
5	2983
8	3738
12	5518
24	5531
48	5553
72	5545

Από το πείραμα χρόνου παρατηρούμε ότι περίπου στις 12 ώρες έχει επιτευχθεί ένα είδος ισορροπίας πάνω στην μεμβράνη όπου σταματάει η πρόσδεση άλλων ιόντων αρσενικού μέσα από το διάλυμα, πιστοποιώντας τον κορεσμό των ενεργών θέσεων της μεμβράνης. Στην αρχή παρατηρείται μια απότομη αύξηση της απόδοσης καθώς περνάνε οι πρώτες ώρες όπου παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της πρόσδεσης των ιόντων πάνω στην μεμβράνη εξελίσσεται με ιδιαίτερους γρήγορους ρυθμούς, αλλά μετά από τις 10 περίπου ώρες παρατηρείται μια σταθερότητα της απόδοσης της μεμβράνης.



**Σχήμα 8.17** Απεικόνιση χρόνου ισορροπίας της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση των ιόντων Αρσενικού.

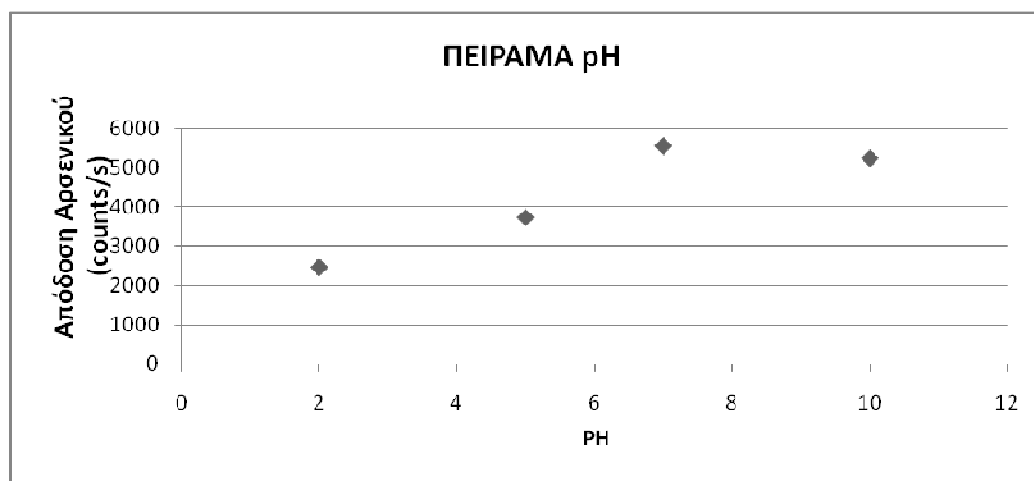
### **8.18 Έλεγχος επίδρασης pH**

Η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης του pH όπου πραγματοποιείται η καλύτερη εξαγωγή των ιόντων πάνω στη μεμβράνη εξετάσθηκε στην περίπτωση των ιόντων του αρσενικού. Χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικές περιοχές pH καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος από περιοχές ισχυρών οξέων και βάσεων σε διάλυμα συγκέντρωσης αρσενικού 50 ng/ml.

**Πίνακας 8.15** Επίδραση του pH στην απόδοση της μεμβράνης ως προς τα ιόντα του Αρσενικού.

<i>pH</i>	<i>Απόδοση As (counts/s)</i>
2	2458
4	3736
7	5569
10	5251

Όσο αφορά τα πειράματα του pH ιδανική τιμή για την καλύτερη δέσμευση παρουσιάζει η τιμή του pH περίπου στο 7 όπου η δέσμευση των ιόντων του αρσενικού στη μεμβράνη παρουσιάζει την μέγιστη τιμή της. Σε χαμηλότερα pH δεν ευνοείται η συναρμογή των ιόντων του αρσενικού στη μεμβράνη λόγω των ισχυρά όξινων συνθηκών που έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των ανιοντικών φορτίων των αρσενικών ιόντων και τη μη δέσμευση τους από τη μεμβράνη. Σε βασικές συνθήκες αυξάνει η δυνατότητα δέσμευσης των ιόντων του αρσενικού πάνω στη μεμβράνη άρα και η απόδοση της.



**Σχήμα 8.18** Απεικόνιση της επίδρασης του pH ως προς τη δέσμευση των ιόντων του Αρσενικού .



### **8.19 Συμπεράσματα**

Κατορθώθηκε η δέσμευση των ανιόντων του αρσενικού (Arsenate) μέσω μιας εκλεκτικής μεμβράνης CTA- θειουρία μετά από δοκιμασία πολλών διαφορετικών συνδυασμών.

Τα όρια ανίχνευσης της συγκεκριμένης μεθόδου ήταν 1.2 ng/ml και 1.3 ng/ml αντίστοιχα για απεσταγμένο και πόσιμο νερό.

Βρέθηκαν οι βέλτιστες τιμές του pH και ο χρόνος ισορροπίας του αρσενικού μέσα σε ένα διάλυμα.

Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μελλοντικές εργασίες για πειράματα ειδοταυτοποίησης ανάμεσα σε διαφορετικές μορφές των αρσενικών ιόντων σε διαλύματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ –ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μέθοδου ειδοταυτοποίησης και ανίχνευσης χημικών στοιχείων σε συγκεκριμένες μορφές οι οποίες απειλούν άμεσα ζωντανούς οργανισμούς και γενικά το οικοσύστημα παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη εργασία.

Η εφαρμογή των ανιοντικών εκλεκτικών μεμβρανών για διαχωρισμό και δέσμευση πλήθους μεταλλικών και αμεταλλικών στοιχείων με μια αξιόπιστη και άμεση τεχνική στηρίζεται στην ικανότητα των πολυμερών μεμβρανών βάσει των ενεργών ομάδων που φέρουν στην επιφάνεια τους να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα στις ειδικές θέσεις πρόσδεσης τους.

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται βασισμένες σε PVC, TCA ή EVA ως πολυμερής μήτρες συναρμοσμένες με συμπλοκοποιητές και έναν ειδικό ανιοανταλλάκτη ( Aliquat 336) είχαν την ικανότητα δέσμευσης αρκετών μεταλλικών ιόντων όπως τα ιόντα του Χρωμίου, Βαναδίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου, Νικελίου, Κοβαλτίου , αμετάλλων όπως του Βρωμίου και μεταλλοειδών αρσενικού και σεληνίου.

Στην περίπτωση των ιόντων του χρωμίου και του βρωμίου επιτεύχθηκε χημική ειδοταυτοποίηση του τρισθενές από το εξασθενές χρώμιο καθώς και των βρωμικών και βρωμιούχων ιόντων με τη βοήθεια συμπλεκτικών αντιδραστηρίων.

Επίσης στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων Νικελίου, Χαλκού, Ψευδαργύρου και Κοβαλτίου κατορθώθηκε η δέσμευση τους ως ανιοντικές μορφές πάνω στη μεμβράνη με τη βοήθεια ανιοντικών συμπλεκτικών αντιδραστηρίων τα οποία δημιουργούν μια σφαίρα συναρμογής που προσδίδει στο μέταλλο αρνητικό φορτίο. Έτσι επιτεύχθηκε εκλεκτική δέσμευση των μεταλλικών ειδών σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις.

Επίσης μέσω ανιοντικών μεμβρανών πραγματοποιήθηκε δέσμευση ανιοντικών ειδών όπως των Vanadate, Selenate και Arsenate. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί και για πειράματα ειδοταυτοποίησης ανάμεσα στις διαφορετικές μορφές των παραπάνω στοιχείων και σίγουρα μπορεί να εφαρμοστεί και για μελλοντική έρευνα.

Σε όλες τις περιπτώσεις μελετήθηκαν αρκετοί πειραματικοί παράμετροι για την βελτιστοποίηση της μεθόδου και επιτεύχθηκαν αρκετά χαμηλά όρια ανίχνευσης για όλα τα στοιχεία που πραγματοποιήθηκε η ανίχνευση.

### **Προτάσεις**

Ως μελλοντική εργασία προς συμπλήρωση και επέκταση της έρευνας που διεξήχθει στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα είχαν ενδιαφέρον τα εξής :

Πολλά χημικά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα εμφανίζουν ανιοντικές μορφές σε υδατικά διαλύματα και σίγουρα η δέσμευση τους πάνω σε ανιοντικές μεμβράνες θα ήταν πολύ ενδιαφέρουσα προοπτική με τη χρήση των ίδιων ανιοντικών μεμβρανών που παρουσιάζονται παραπάνω. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η ανίχνευση των αντιμονιακών ιόντων τα οποία εμφανίζουν δράση ως αντιμεταβολίτες καθώς παίρνουν τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων.

Επίσης πολλές περιπτώσεις χημικής ειδοταυτοποίησης στοιχείων μπορεί να επιτευχθούν με τη χρήση αυτών των μεμβρανών. Στον πίνακα που ακολουθεί στο παράρτημα υπάρχουν αρκετά στοιχεία σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις όπου μπορεί να επιτευχθεί η ανίχνευση τους και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής της παρούσης εργασίας.

Στην περίπτωση της ανίχνευσης των βαρέων μετάλλων είναι γνωστό ότι αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό ταυτόχρονα αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε η δράση τους κατά κανόνα προστίθεται. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων ( Ni + Zn, Cu + Zn, Cu + Cd) έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων.

Τέλος μπορούν να μελετηθούν και αρκετές παράμετροι της μεμβράνης καθώς και άλλοι συμπλοκοποιητές, ανιοντικοί εξαγωγείς μεμβρανών , σύσταση και μέγεθος μεμβράνης καθώς και άλλα δομικά χαρακτηριστικά τους.

Σίγουρα είναι γνωστό ότι η βιομηχανική ανάπτυξη δημιούργησε προϋποθέσεις για μια βαθιά αλλαγή στις συνθήκες διαβίωσης των ανθρώπων. Ο ισχυρισμός ωστόσο ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι

αναπόφευκτο τμήμα της βιομηχανικής ανάπτυξης είναι αστήρικτος. Η ανθρώπινη επινοητικότητα έχει την ικανότητα να ξεπερνά τα αρνητικά αποτελέσματα, που συχνά συνοδεύουν την πρόοδο. Πράγματι η επιστημονική έρευνα και η τεχνολογία άρχιως να προσφέρουν τις υπηρεσίες τους στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που σχετίζονται με το περιβάλλον με γοργό ρυθμός εφαρμόζοντας συνεχώς νέες τεχνολογίες και μέθοδοι ανάλυσης και ελέγχου της ρύπανσης του περιβάλλοντος με μια πιο φιλική προσέγγιση προς το περιβάλλον. Η αντιμετώπιση και η επίλυση όλων των προβλημάτων που σχετίζονται με το περιβάλλον και την προστασία, έδωσε την αφορμή για την ανάπτυξη νέων επιστημονικών κλάδων.

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**  
**MINI DATABASE OF SELECTED CONSTANTS**  
**STABILITY CONSTANTS DATABASE**

Πρόκειται για ένα υπολογιστικό πρόγραμμα βάσης δεδομένων η οποία περιέχει στοιχεία για :

18.000 πειράματα ligands/ μετάλλου

2.900 πειράματα ligands / H<sup>+</sup>

1.900 πειράματα ligands/ Cu

1.100 πειράματα ligand/Zn

Γενικά η βάση δεδομένων περιλαμβάνει στοιχεία για 3150 διαφορετικούς συμπλοκοποιητές (ligands). Η συγκεκριμένη βάση δεδομένων συνεχώς ανατροφοδοτείται από νέα πειραματικά στοιχεία και νέες χημικές ενώσεις.

Η IUPAC STABILITY CONSTANTS περιλαμβάνει όλες τις σημαντικές δημοσιευμένες σταθερές ισορροπίας με πλήρη βιβλιογραφικές αναφορές και όπου χρειάζεται δίνει και επιπλέον πληροφορίες. Περιλαμβάνει στοιχεία από 4 δημοσιευμένους τόμους:

1. Special Publication No. 17 Ed. L.E. Sillen and A.E. Martell, Chemical Society, London 1964
2. Special publication No 25, Ed. L.E. Sillen and A.E. Martell, Chemical Society, London 1971
3. Organic ligand Ed. D Derrin, Pergamon/ IUPAC 1982
4. Inorganic ligands, Ed. E Hogfeldt, Pergamon/ IUPAC 1982

Στους συμπλοκοποιητές υπάρχει ταξινόμηση ανάλογα με το αν είναι δότες οξυγόνου, δότης αζώτου ή δότης αζώτου και οξυγόνου για συναρμογή με μέταλλα. Η συγκεκριμένη βάση δεδομένων περιέχει τα εξής :

Συμπλοκοποιητική Ομάδα	Αριθμός Αντιδραστηρίων	Δραστική Ομάδα
1. Αλκοόλες Αιθέρες	134	Δότης O
2. Φαινόλες	305	Δότης O
3. Κετόνες-Αλδεύδες	69	Δότης O
4. Καρβοξυλικά Οξέα	407	Δότης O
5. Υδροκαρβοξυλικά Οξέα	64	Δότης O
6. Φωσφοροοξέα	196	Δότης O
7. Αιθέρες –Στέμματα	36	Δότης O
8. Πρωτοταγής αμίνες	309	Δότης N
9. Δευτεροταγής κ Τεταρτοταγής Αμίνες	231	Δότης N
10. Πυριδίνες	343	Δότης N
11. Αζόλες	140	Δότης N
12. Αζο- Σύμπλοκα	44	Δότης N
13. Αζωτο Μακροκυκλικά	133	Δότης N
14. Βιολογικά Αμινοξέα	105	Δότης N, O
15. Άλλα καρβοξυλικά Οξέα	311	Δότης N, O
16. Complexones	193	Δότης N, O
17. Πεπτιδίο	312	Δότης N, O

18. Αμίδια	108	Δότης N, O
19. Υδροξυαμίνες	63	Δότης N, O
20. Υδροξυαμιδικά Οξέα	62	Δότης N, O

Παρακάτω αναφέρονται μερικοί συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, ο μοριακός τους τύπος η χημικούς τους δομή αλλά και από τη βάση δεδομένων που παρουσιάζεται η σταθερές συναρμογής. Η σταθερά συναρμογής ενός συμπλόκου συνδέεται με την ελεύθερη ενέργεια μέσω της εξίσωσης του Gibbs.

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

Τα μέταλλα τα οποία αναφέρονται σε διάφορα πειράματα αλλά και ο αριθμός των αναφορών τους αναφέρεται στον παρακάτω πίνακα. Τα μέταλλα περιλαμβάνουν από τα ιόντα H, τις λανθανίδες, τα αλκάλια οι αλκαλικές γαίες και πολλά ακόμα μέταλλα

Σε όλα τα πειράματα τα οποία παρουσιάζονται εμφανίζονται αρκετές από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα όπως Θερμοκρασία, Ιονικές συγκεντρώσεις κ.α.

Οι σταθερές ισορροπίας που εφαρμόζονται είναι οι εξής :

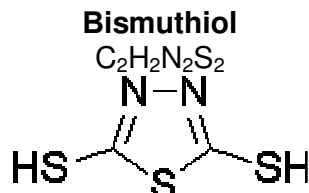
$$K_1 = [ML] / ([M] * [L]) \quad K_2 = [ML^2] / ([ML] * [L]) \quad b_2 = [ML^2] / ([M] * [L]^2)$$

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την έρευνα των σταθερών είναι οι εξής :

- Ηλεκτρόδιο Γυαλιού
- Ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις
- Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων
- Κινητικές Μέθοδοι
- Βολταμετρία
- Αγωγιμομετρία
- Φασματοφωτομετρία
- Ιονανταλλαγή
- Διαλυτότητα
- NMR/ ESR
- Καλορίμετρία
- Κατανομές και άλλες μέθοδοι

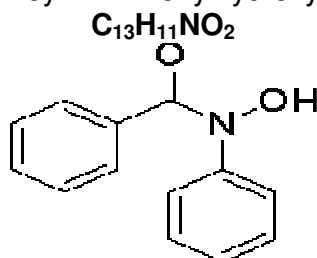
### ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Παρακάτω αναφέρονται οι συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα που αναφέρονται στην πειραματική διαδικασία της συγκεκριμένης διατριβής δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στον χημικό τους τύπο, στη χημική δομή αλλά και στις σταθερές συναρμογής που εμφανίζουν με τα ιόντα που εξετάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία βάση βιβλιογραφικής αναζήτησης στη βάση δεδομένων.



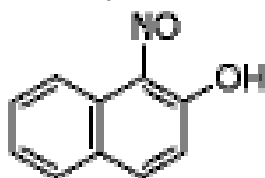
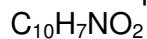
Στοιχείο	$K_1$	$K_2$	$\beta_2$
$Th^{+4}$	12.10	10.90	23.00
$UO_2^{+2}$	10.10	-	-

### N- Benzoyl- N- Phenylhydroxylamine



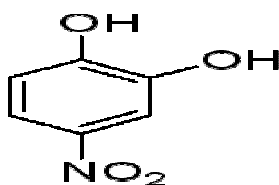
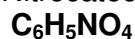
Στοιχείο	$K_1$	$K_2$	$\beta_2$
$Cu^{+2}$	9.46	7.98	17.44
$Ni^{+2}$	5.92	4.80	10.72
$Zn^{+2}$	6.06	4.52	10.58
$Co^{+2}$	5.68	4.88	10.56
$Al^{+3}$	9.65	9.66	19.31
$Be^{+2}$	8.68	7.15	15.83
$Ce^{+3}$	10.49	9.00	19.49
$Ga^{+3}$	-	-	19.42
$In^{+3}$	8.93	8.52	17.45
$La^{+3}$	6.15	4.89	11.04
$Mn^{+2}$	5.08	4.52	9.60
$Th^{+3}$	10.90	10.03	20.93
$UO_2^{+2}$	8.52	6.52	15.04

1 Nitroso -2- Naphthol



Στοιχείο	$K_1$	$K_2$	$\beta_2$
$\text{Cu}^{+2}$	9.6	11.80	21.4
$\text{Zn}^{+2}$	4.63	-	-

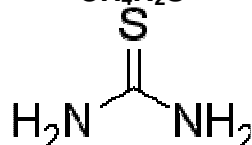
4- Nitrocatechol



Στοιχείο	$K_1$	$K_2$	$\beta_2$
$\text{Cu}^{+2}$	11.56	9.28	20.95
$\text{Ni}^{+2}$	7.89	5.50	13.39
$\text{Zn}^{+2}$	8.25	6.60	14.85
$\text{Ga}^{+2}$	5.79	0.61	6.4
$\text{Gd}^{+2}$	6.50	4.78	11.28
$\text{Co}^{+2}$	7.48	5.24	12.72
$\text{Mg}^{+2}$	5.21	3.64	8.85
$\text{Al}^{+3}$	13.74	11.65	25.39
$\text{Ba}^{+2}$	2.6	2.30	4.9
$\text{Be}^{+3}$	10.36	7.91	18.27
$\text{Ce}^{+3}$	8.24	6.11	14.35
$\text{Dy}^{+3}$	9.53	7.20	16.73
$\text{Eu}^{+3}$	8.9	-	-
$\text{Fe}^{+2}$	14.72	10.90	25.62
$\text{Fe}^{+3}$	15.53	13.10	28.63
$\text{Gd}^{+3}$	9.15	6.52	15.67
$\text{Ho}^{+3}$	9.67	7.37	17.06
$\text{La}^{+3}$	7.81	5.33	13.14
$\text{Lu}^{+3}$	9.2	-	-
$\text{Mn}^{+2}$	6.83	4.89	11.72
$\text{Nd}^{+3}$	8.71	6.43	15.14
$\text{Pr}^{+3}$	8.46	5.89	14.35
$\text{Sm}^{+3}$	9.02	6.63	15.65
$\text{Sr}^{+2}$	2.81	2.37	5.18
$\text{Tb}^{+3}$	9.51	7.15	16.66
$\text{UO}_2^{+2}$	12.9	9.8	22.70

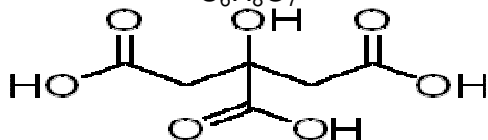
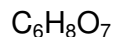


Thiourea



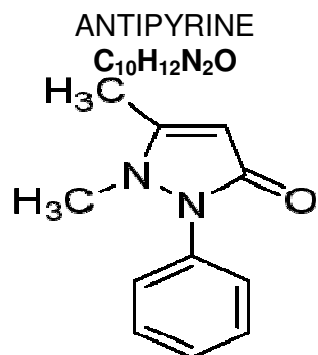
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	1.45	1.09	2.54
Ag <sup>+1</sup>	6.05	4.66	10.71
Cd <sup>+2</sup>	1.30	0.85	2.15
Co <sup>+2</sup>	0.74	0.42	1.16
Au <sup>+2</sup>	-	-	21.3
Bi <sup>+3</sup>	-	-	1.70
Cu <sup>+</sup>	7.50	5.53	13.04
Fe <sup>+3</sup>	-	-	8.44
Hg <sup>+2</sup>	12.07	4.76	16.83
In <sup>+3</sup>	1.97	-	-
Pb <sup>+2</sup>	0.63	0.30	0.93

Citric acid



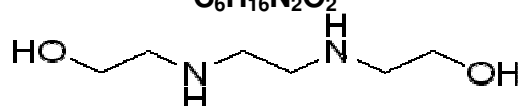
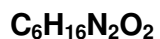
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	-	-	9.55
Ni <sup>+2</sup>	5.51	2.33	7.84
Zn <sup>+2</sup>	5.02	1.74	6.76
Ca <sup>+2</sup>	3.36	1.60	4.97
Gd <sup>+2</sup>	3.71	1.60	5.30
Co <sup>+2</sup>	4.08	-	-
Mg <sup>+2</sup>	3.27	-	-
Ba <sup>+2</sup>	2.89	-	-
Be <sup>+2</sup>	4.31	-	-
Ce <sup>+3</sup>	7.40	3.00	10.40
Cf <sup>+3</sup>	7.93	3.30	11.23
Cm <sup>+3</sup>	7.93	3.30	11.23
Cs <sup>+</sup>	0.47	0.4	0.07
Fe <sup>+2</sup>	4.56	-	-
Fe <sup>+3</sup>	11.21	-	-
Cd <sup>+2</sup>	6.86	3.67	10.53
Hg <sup>+2</sup>	13.3	5.5	18.80
K <sup>+</sup>	0.56	-	-
La <sup>+3</sup>	6.41	4.89	11.3
Li <sup>+</sup>	1.10	-	-

Mn <sup>+2</sup>	3.74	-	-
Na <sup>+</sup>	1.03	-	-
Nd <sup>+2</sup>	7.66	3.80	11.46
No <sup>+2</sup>	2.18	-	-
NpO <sup>+2</sup>	2.87	-	-
Pb <sup>+2</sup>	4.43	1.49	5.92
Pm <sup>+3</sup>	7.00	4.91	11.91
Pu <sup>+4</sup>	15.7	14.4	30.1
Ra <sup>+2</sup>	2.36	-	-
Pb <sup>+2</sup>	0.52	0.4	0.12
Sn <sup>+4</sup>	6.55	-	-
Sr <sup>+2</sup>	2.24	-	-
Tb <sup>+3</sup>	7.15	5.03	12.18
Th <sup>+4</sup>	11.6	9.53	21.13
Tl <sup>+</sup>	1.36	-	-
Tm <sup>+3</sup>	7.51	5.23	12.74
U <sup>+4</sup>	11.53	7.93	19.46
VO <sup>+</sup>	7.85	-	-
Y <sup>+3</sup>	6.8	3.37	10.17



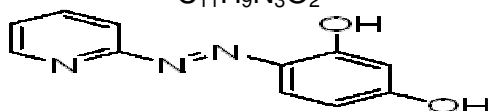
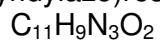
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	0.65	0.44	1.09
Ni <sup>+2</sup>	0.72	0.51	1.23
Zn <sup>+2</sup>	0.43	0.21	0.64
Cd <sup>+2</sup>	0.69	0.49	1.18
Co <sup>+2</sup>	0.48	0.30	0.78
Mn <sup>+2</sup>	0.57	0.32	0.89

ETHYLENE DIAMINE



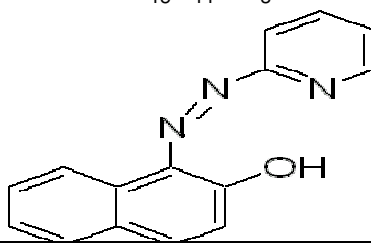
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	10.60	9.15	19.75
Ni <sup>+2</sup>	7.54	6.40	13.94
Zn <sup>+2</sup>	5.77	5.06	10.83
Ag <sup>+</sup>	5.05	6.07	11.12
Cd <sup>+2</sup>	5.69	4.67	10.36
Co <sup>+2</sup>	5.60	4.64	10.24
Mg <sup>+2</sup>	0.37	-	-
Cr <sup>+3</sup>	5.48	4.15	9.63
Cu <sup>+</sup>	-	-	10.63
Fe <sup>+2</sup>	4.34	3.31	7.65
Ga <sup>+3</sup>	12.72	-	-
Gd <sup>+3</sup>	5.34	4.85	10.19
Hg <sup>+2</sup>	14.3	9.00	22.3
La <sup>+3</sup>	4.88	4.19	9.07
Mn <sup>+2</sup>	2.77	2.10	4.87
Pb <sup>+2</sup>	5.04	-	-
Pd <sup>+2</sup>	23.6	18.6	42.20
Tb <sup>+3</sup>	5.52	5.08	10.60
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	9.02	-	-

4-(2-Pyridylazo)resorcinol



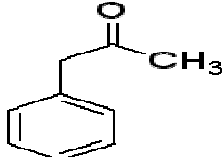
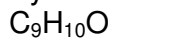
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	17.22	9.10	26.32
Ni <sup>+2</sup>	14.05	-	-
Zn <sup>+2</sup>	11.5	9.00	20.5
Cd <sup>+2</sup>	8.25	9.09	17.34
Dy <sup>+3</sup>	10.6	-	-
Er <sup>+3</sup>	10.1	-	-
Ga <sup>+3</sup>	-	-	25.96
La <sup>+3</sup>	9.2	-	-
Mn <sup>+2</sup>	8.48	-	-
Nd <sup>+3</sup>	9.8	-	-
Pb <sup>+2</sup>	10.96	-	-
Pr <sup>+3</sup>	9.3	-	-
Sm <sup>+3</sup>	10.1	-	-
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	11.9	-	-
Y <sup>+3</sup>	9.1	-	-

PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol  
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>



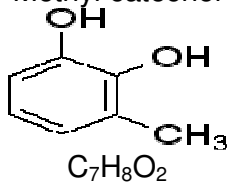
Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	12.6	-	-
Zn <sup>+2</sup>	11	11	21.8
Co <sup>+2</sup>	-	-	25.77
Al <sup>+3</sup>	-	-	21.90
Co <sup>+2</sup>	-	-	28.82
Mn <sup>+2</sup>	-	-	15.3
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	7.78	7.53	15.31

Phenylacetone



Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>
Cu <sup>+2</sup>	1.75	-	-
Zn <sup>+2</sup>	1.14	-	-
Cd <sup>+2</sup>	1.15	0.77	1.91
Co <sup>+2</sup>	0.62	0.10	0.53
UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	2.32	-	-

Methyl catechol



Στοιχείο	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>
Al <sup>+3</sup>	13.42	11.64	25.06
Fe <sup>+3</sup>	15.21	11.76	26.97
Ga <sup>+3</sup>	14.58	11.63	26.21
Gd <sup>+3</sup>	8.09	6.69	14.78
In <sup>+3</sup>	12.04	11.0	23.04

**Πίνακας Ενεργειών Ιοντισμού Χημικών Στοιχείων**

Ατομικός Αριθμός	Στοιχείο	Σύμβολο	Ka	Kb	La	Lb
1	Υδρογόνο	H	-	-	-	-
2	Ήλιο	He	-	-	-	-
3	Λίθιο	Li	-	-	-	-
4	Βηρύλλιο	Be	-	-	-	-
5	Βόριο	B	-	-	-	-
6	Ανθρακας	C	-	-	-	-
7	Αζωτο	N	-	-	-	-
8	Οξυγόνο	O	-	-	-	-
9	Φθόριο	F	-	-	-	-
10	Νέο	Ne	-	-	-	-
11	Νάτριο	Na	-	1.067	-	-
12	Μαγνήσιο	Mg	-	1.297	-	-
13	Αργίλιο	Al	1.487	1.553	-	-
14	Πυρίτιο	Si	1.740	1.832	-	-
15	Φώσφορος	P	2.015	2.136	-	-
16	Θείο	S	2.308	2.464	-	-
17	Χλώριο	Cl	2.622	2.815	-	-
18	Αργό	Ar	2.957	3.192	-	-
19	Κάλιο	K	3.313	3.589	-	-
20	Ασβέστιο	Ca	3.691	4.012	-	0.344
21	Σκάνδιο	Sc	4.090	4.460	-	0.399
22	Τιτάνιο	Ti	4.510	4.931	-	0.458
23	Βανάδιο	V	4.952	5.427	-	0.519
24	Χρώμιο	Cr	5.414	5.946	-	0.581
25	Μαγγάνιο	Mn	5.898	6.490	-	0.647
26	Σίδηρος	Fe	6.403	7.057	-	0.717
27	Κοβάλτιο	Co	6.930	7.649	-	0.790
28	Νικέλιο	Ni	7.477	8.264	-	0.866
29	Χαλκός	Cu	8.047	8.904	-	0.948
30	Ψευδάργυρος	Zn	8.638	9.571	-	1.032
31	Γάλλιο	Ga	9.251	10.263	-	1.122
32	Γερμάνιο	Ge	9.885	10.981	-	1.216
33	Αρσενικό	As	10.543	11.725	-	1.317
34	Σελήνιο	Se	11.221	12.495	-	1.419
35	Βρώμιο	Br	11.923	13.290	-	1.562
36	Κρυπτό	Kr	12.648	14.112	-	1.683
37	Ρουβίδιο	Rb	13.394	14.960	1.694	1.752
38	Στρόντιο	Sr	14.164	15.834	1.806	1.872
39	Ύτριο	Y	14.957	16.736	1.922	1.996
40	Ζιρκόνιο	Zr	15.774	17.666	2.042	2.124
41	Νιόβιο	Nb	16.614	18.621	2.166	2.257

42	Μολυβδαίνιο	Mo	17.478	19.607	2.293	2.395
43	Τεχνηίο	Tc	18.410	20.585	2.424	2.538
44	Ρουθήνιο	Ru	19.278	21.655	2.558	2.683
45	Ρόδιο	Rh	20.214	22.721	2.696	2.834
46	Παλλάδιο	Pd	21.175	23.816	2.838	2.990
47	Άργυρος	Ag	22.162	24.942	2.984	3.151
48	Κάδμιο	Cd	23.172	26.093	3.133	3.316
49	Ίνδιο	In	24.207	27.274	3.287	3.487
50	Κασσίτερος	Sn	25.270	28.483	3.444	3.662
51	Αντιμόνιο	Sb	26.357	29.723	3.605	3.843
52	Τελλούριο	Te	27.471	30.993	3.769	4.029
53	Ιώδιο	I	28.610	32.292	3.937	4.220
54	Ξένο	Xe	29.802	33.644	4.111	4.422
55	Καίσιο	Cs	30.970	34.984	4.286	4.620
56	Βάριο	Ba	32.191	36.376	4.467	4.828
57	Λανθάνιο	La	33.440	37.799	4.651	5.043
58	Δημήτριο	Ce	34.717	39.255	4.840	5.262
59	Πρασεοδύμιο	Pr	36.023	40.746	5.034	5.489
60	Νεοδύμιο	Nd	37.359	42.269	5.230	5.722
61	Προμήθειο	Pm	38.649	43.945	5.431	5.956
62	Σαμάριο	Sm	40.124	45.400	5.636	6.206
63	Ευρώπιο	Eu	41.259	47.027	5.846	6.456
64	Γαδολίνιο	Gd	42.983	48.718	6.059	6.714
65	Τέρβιο	Tb	44.470	50.391	6.275	6.979
66	Δυσπρόσιο	Dy	45.985	52.178	6.495	7.249
67	Όλμιο	Ho	47.528	53.934	6.720	7.528
68	Έρβιο	Er	49.099	55.690	6.948	7.810
69	Θούλιο	Tm	50.730	57.576	7.181	8.103
70	Υπέρβιο	Yb	52.360	59.352	7.414	8.401
71	Λουτέτσιο	Lu	54.063	61.282	7.654	8.708
72	Άφνιο	Hf	55.757	63.209	7.898	9.021
73	Ταντάλιο	Ta	57.524	65.210	8.145	9.341
74	Βολφράμιο	W	59.310	67.233	8.396	9.670
75	Ρήνιο	Re	61.131	69.298	8.651	10.008
76	Όσμιο	Os	62.991	71.404	8.910	10.354
77	Ιρίδιο	Ir	64.886	73.549	9.173	10.706
78	Λευκόχρυσος	Pt	66.820	75.736	9.441	11.069
79	Χρυσός	Au	68.794	77.968	9.711	11.439
80	Υδράργυρος	Hg	70.821	80.258	9.987	11.823
81	Θάλιο	Tl	72.860	82.558	10.266	12.210
82	Μόλυβδος	Pb	74.957	84.992	10.549	12.611
83	Βισμούθιο	Bi	77.097	87.335	10.836	13.021
84	Πολώνιο	Po	79.296	89.809	11.128	13.441
85	Αστάτιο	At	81.525	92.319	11.424	13.873
86	Ραδόνιο	Ra	83.800	94.877	11.724	14.316
87	Φράγγιο	Fr	86.119	97.483	12.029	14.770
88	Ράδιο	Ra	88.485	100.136	12.338	15.233
89	Ακτίνιο	Ac	90.894	102.846	12.650	15.712

90	Θόριο	Th	93.334	105.592	12.966	16.200
91	Πρωτακτίνιο	Pa	95.581	108.408	13.291	16.700
92	Ουράνιο	U	98.428	111.129	13.613	17.218
93	Νεππούνιο	Np	101.00 5	114.181	13.945	17.740
94	Πλουτώνιο	Pu	103.65 3	117.146	14.279	18.278
95	Αμερίκιο	Am	106.35 1	120.163	14.618	18.829
96	Κιούριο	Cm	109.09 8	123.235	14.961	19.393
97	Μπερκέλιο	Bk	111.89 6	126.362	15.309	19.971
98	Καλιφόρνιο	Cf	114.74 5	129.544	15.661	20.562
99	Αινσταινιο	Es	117.64 6	132.781	16.018	21.168
100	Φέρμιο	Fm	120.59 8	136.075	16.369	21.785

















