

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

**‘ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ**

**ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ’**

**ΒΑΣΙΛΗΣ Σ. ΧΑΤΖΗΣΤΑΥΡΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ 2005**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας εύκολης μεθόδου προσδιορισμού χαμηλών συγκεντρώσεων Ουρανίου σε υδατικά διαλύματα (αποσταγμένο, φυσικό και θαλασσινό νερό) χρησιμοποιώντας εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων και ανάλυση με TXRF.

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούσαν σαν κύριο πολυμερές υλικό το PVC περιείχαν διάφορα δυναμικά σύμπλοκα αντιδραστήρια(πλαστικοποιητή, ιονοφόρο) όπως και βοηθητικά αντιδραστήρια (συμπλοκοποιητές)και παρασκευάζονταν στην επιφάνεια ανακλαστήρων από χαλαζία. Ένας μεγάλος αριθμός από βοηθητικά αντιδραστήρια εξετάστηκε όπως επίσης και ο συνδυασμός τους.Το ζεύγος dithizone – thiourea έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα προσφέροντας υψηλές αποδόσεις Ουρανίου στο νερό, σε σύγκριση με όλους τους άλλους συνδυασμούς. Τα αντιδραστήρια είχαν επιλεγεί από μία λίστα οργανικών ενώσεων όπου έδειχναν υψηλή απόκριση σε συμπλοκοποίηση του Ουρανίου, σύμφωνα με τη Βιβλιογραφία. Οι μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν για να συλλέξουν το Ουράνιο από υδατικά διαλύματα 50ml όγκου.

Οι μεμβράνες βυθίζονταν σε διαλύματα πρότυπης συγκέντρωσης Ουρανίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( 5-50ng/ml ). Μετά το τέλος του χρόνου ισορροπίας οι μεμβράνες εξέρχονταν από το διάλυμα και ακολούθησε ανάλυση βάση της TXRF ( Total x- Ray fluoresence ).

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση διαφόρων παραμέτρων πάνω στη μεμβράνη ( αναλογία ποσότητας των συστατικών , εφαρμογή υπερήχων, θέρμανσης , ακτινοβολίας , μετάλλων ) όπως και η εκλεκτικότητα της .

Στη συνέχεια με τη χρήση του συγκεκριμένου ζεύγους πραγματοποιήθηκαν πειράματα γραμμικότητας σε δείγματα νερού ( αποσταγμένο, φυσικό και θαλασσινό ) όπου τα ευρισκόμενα όρια ανίχνευσης ήταν αρκετά ικανοποιητικά επιδεικνύοντας πολύ καλές τιμές. Το όριο ανίχνευσης της τεχνικής όσο αφορά το αποσταγμένο νερό ήταν περίπου στο 0.4 ng/ml, για το πόσιμο 0.8 ng/ml ενώ για το θαλασσινό νερό 3.9 ng/ml.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### ΟΥΡΑΝΙΟ

##### *Εισαγωγή*

Το Ουράνιο ανακαλύφθηκε τον 18<sup>ο</sup> αιώνα από τον Martin Klaproth 1789 , είναι ένα ευρέως διαδεδομένο στοιχείο που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της Γης , αλλά κυρίως σε στοιχειακές ποσότητες. Το 1938 οι Γερμανοί φυσικοί Otto Hahn και Fritz Sfrassmann έδειξαν ότι το Ουράνιο μπορούσε να χωριστεί σε κομμάτια για να παράγει ενέργεια. Είναι το κύριο καύσιμο για πυρηνικούς αντιδραστήρες και το κύριο ακατέργαστο υλικό για πυρηνικά όπλα.

Υπάρχει σαν ασταθή ραδιενεργό ισότοπο το οποίο υφίσταται μία μακριάς αλυσίδας ραδιενεργές αποσυνθέσεις για να καταλήξει σαν σταθερό ισότοπο του Pb. Εξαιτίας των μικρών σχετικά χρόνων ημιζωής , τα ενδιάμεσα προϊόντα αποσύνθεσης είναι παρόντα στο περιβάλλον μόνο σε μικρές ποσότητες. Τόσο η χημική τοξικότητα των μεγάλης διάρκειας ισotόπων του Ουρανίου όσο και η ραδιοτοξικότητα όλων των ακτινιδών και των ασταθών προϊόντων αποσύνθεσης μπορεί να δημιουργήσουν κινδύνους μετά από εμπλουτισμό ακόμα και σε επίπεδα που απαντώνται στο περιβάλλον.

##### **Φυσικές - Χημικές Ιδιότητες :**

Το Φυσικό Ουράνιο , είναι ένα βαρύ ασημένιο- άσπρο μέταλλο.

Συνοψίζοντας τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες :

- Ατομικός αριθμός	92
- Ατομική μάζα	238
- Ηλεκτρονική Δομή	[ Rn ] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
- Πυκνότητα	18.95 g.cm <sup>-3</sup> στους 20 °C
- Σημείο Ζέσης	1132 °C
- Σημείο Βρασμού	3818 °C
- Αγωγιμότητα ηλεκτρική	0.038.10cm/Ω
- Αγωγιμότητα θερμική	0.276 W/cmK
- Ενθαλπία Ατομοποίησης	489.5 KJ/mol

- Ενθαλπία Διάσπασης	5.48 KJ/mol
- Ενθαλπία Εξάτμισης	477 KJ/mol
- Ακτίνα Wan der waals	0.121nm
- Ιοντική ακτίνα	[+ 3 ] 0.103 nm, [ + 4 ] 0.093 nm
- Ομοιοπολική ακτίνα	1.42 Å
- Ισότοπα	11
- Ηλεκτροσυγγένεια σύμφωνα με τον Pauling	1.7
- Ενθαλπία δεσμού U-U	22±21 KJmol <sup>-1</sup>
- Απόσταση U-U	277pm
- Κρυσταλλική Δομή	ορθορομβική

#### Ισότοπα :

Το φυσικό Ουράνιο αποτελείται από τρία κυρίως ισότοπα :

#### Χρόνος ημίσειας ζωής

A. <sup>238</sup> U 99.2836 %	92 πρωτόνια, 146 νετρόνια	4,468 10 <sup>9</sup> έτη
B. <sup>235</sup> U 0.7110 %	92 πρωτόνια, 143 νετρόνια	0,7038. 10 <sup>9</sup> έτη
Γ. <sup>234</sup> U 0.0054 %	92 πρωτόνια, 142 νετρόνια	245.10 <sup>3</sup> έτη

Τα ισότοπα είναι ραδιενεργά και επειδή ο πυρήνας των ραδιενεργών αυτών υλικών είναι ασταθής μετατρέπονται σε άλλα στοιχεία (μεταστοιχείωση) κυρίως εκπέμποντας ιοντίζουσα ακτινοβολία, δηλαδή σωματίδια α, β και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία γ έτσι ώστε να γίνουν σταθερά άτομα. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή σαν ραδιενεργή αποσύνθεση. Αυτά τα 3 είδη ακτινοβολίας έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε κάποια σημεία αλλά όλες είναι ακτινοβολίες ιοντισμού. Η κάθε μία έχει αρκετή ενέργεια για να σπάσει χημικούς δεσμούς, για αυτό κατέχει την ικανότητα να κάνει ζημιά ή να καταστρέφει ζωντανά κύτταρα.

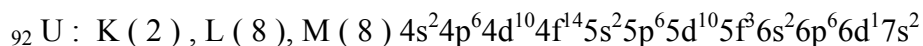
Τα ισότοπα του ουρανίου <sup>238</sup>U και <sup>235</sup>U μέσα από μία σειρά μεταστοιχειώσεων, καταλήγουν στα σταθερά και μη ραδιενεργά ισότοπα του μολύβδου <sup>206</sup>Pb και <sup>207</sup>Pb αντίστοιχα.

Το  $^{238}\text{U}$ , το πιο κυρίαρχο ισότοπο του Ουρανίου έχει χρόνο ημίσειας ζωής 4.5 δισεκατομμύρια χρόνια. Το  $^{238}\text{U}$  αποσυντίθεται με εκπομπή  $\alpha$  σε  $^{234}\text{Th}$ , το οποίο με εκπομπή  $\beta$  πάει σε  $^{234}\text{Pa}$ , το οποίο αποσυντίθεται με  $\beta$  εκπομπή σε  $^{234}\text{U}$  και συνεχίζει. Τα διάφορα προϊόντα αποσύνθεσης σχηματίζουν μία σειρά ξεκινώντας από το Ουράνιο. Μετά από μία σειρά  $\alpha$  και  $\beta$  εκπομπής η σειρά καταλήγει στο σταθερό ισότοπο  $^{206}\text{Pb}$ . Παρακάτω παρατίθενται ένας πίνακας με τις ραδιενεργές σειρές από το Ουράνιο – 238 μέχρι το πολύ σταθερό Μόλυβδο.

Uranium-238 ==> (half-life: 4.46 billion years) alpha decay	Thorium-234 ==> (half-life: 24.1 days) beta decay	Protactinium-234m ==> (half-life: 1.17 minutes) beta decay
Uranium-234 ==> (half-life: 245,000 years) alpha decay	Thorium-230 ==> (half-life: 75,400 years) alpha decay	Radium-226 ==> (half-life: 1,600 years) alpha decay
Radon-222 ==> (half-life: 3.82 days) alpha decay	Polonium-218 ==> (half-life: 3.11 minutes) alpha decay	Lead-214 ==> (half-life: 26.8 minutes) beta decay
Bismuth-214 ==> (half-life: 19.9 minutes) beta decay	Polonium-214 ==> (half-life: 163 microseconds) alpha decay	Lead-210 ==> (half-life: 22.3 years) beta decay
Bismuth-210 ==> (half-life: 5.01 days) beta decay	Polonium-210 ==> (half-life: 138 days) alpha decay	Lead-206 (stable)

#### Χημικές Ιδιότητες :

Η Ηλεκτρονιακή Δόμηση του Ουρανίου είναι :



Το ουράνιο είναι το 4<sup>ο</sup> στοιχείο της σειράς των ακτινιδών και οι χημικές ιδιότητες ρυθμίζονται από τα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία έχουν βασική διαμόρφωση  $5f^3 6d^1 7s^2$ . Πρέπει να τονισθεί ότι τα τροχιακά 5f, 6d, 7s είναι απομακρυσμένα από τον πυρήνα κατά πολλά στρώματα και για αυτό είναι πολύ κοντά όσο αφορά το δυναμικό ενέργειας. Αυτό σημαίνει ότι όταν υπάρχει αρκετή ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου για να επιτρέψει σε

ηλεκτρόνια να διεγερθούν και να καταλάβουν υψηλότερα τροχιακά του Ουρανίου .

Οι οξειδωτικές καταστάσεις του Ουρανίου εμφανίζουν μία μεγάλη ποικιλία :

Αριθμοί Οξείδωσης :  $+3$  ,  $+4$  ,  $+5$  ,  $+6$ .

Σε υδατικά διαλύματα και το οξυγόνο το κατιόν  $\text{UO}_2^{+2}$  είναι η πιο σταθερή μορφή του γήινων στοιχείων. Τα οξείδια τους είναι αδιάλυτα σε νερό και στα αλκάλια αλλά διαλυτά σε οξέα.

Οξειδωτική κατάσταση  $+3$

Σε αυτήν την οξειδωτική κατάσταση το Ουράνιο οξειδώνεται πάρα πολύ εύκολα , ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα ή πιο αργά ακόμα και από το νερό.

Οξειδωτική Κατάσταση  $+4$

Η βασική οξειδωτική κατάσταση του Ουρανίου. Σε αυτήν την οξειδωτική κατάσταση το Ουράνιο συνδυάζεται με αλογόνα κυρίως με το Ιώδιο, Χλώριο και Βρώμιο

Οξειδωτική Κατάσταση  $+5$

Το Ουράνιο συναρμόζεται με ιόντα αλογόνων. Επίσης σχηματίζει ιόντα όξοχλωριδίων της μορφής  $\text{MOX}_3$  όπου  $\text{M}$  : μέταλλο και  $\text{X}$  το χλώριο .

Οξειδωτική κατάσταση  $+6$

Σε απλά σύμπλοκα η κατάσταση αυτή συναντάται σε ενώσεις του Ουρανίου της μορφής  $\text{MF}_6$  . Υπάρχουν όμως και άλλες μορφές όπως είναι  $\text{UOF}_4$  και γενικά σύμπλοκα της μορφής  $\text{U}(\text{OR})_6$ .

*Σύμπλοκα Ουρανίου :*

Τα περισσότερα χημικά σύμπλοκα του Ουρανίου είναι σε υδατικά διαλύματα. Τα κυριότερα σύμπλοκα είναι των ακόλουθων τύπων :

1. Προϊόντα από αλογόνα με κύριους υποκαταστάτες δότες οξυγόνου.

2. Άλατα αλογόνων ή όξο- αλογόνων ανιόντων
3. Χηλικά σύμπλοκα των όξο- υποκαταστατών όπως οξαλικό, βάσεις Schiff υποκαταστάτες κ.λ.π.

Πιο συγκεκριμένα

Οξειδία του Ουρανίου :

Το σύστημα U-O είναι ένα από τα πιο περίπλοκα συστήματα οξειδίων που είναι γνωστά εξαιτίας της πολλαπλότητας των οξειδωτικών καταστάσεων συγκρίσιμης σταθερότητας.

Τα κυριότερα οξειδία είναι :  $\text{UO}_2$  καφέ- μαύρο,  $\text{U}_3\text{O}_8$  πρασινόμαυρο,  $\text{UO}_3$  κίτρινο – πορτοκαλί.

Αλογονίδια του Ουρανίου :

Όλα τα αλογόνα σχηματίζουν σύμπλοκα με το Ουράνιο με το φθόριο και το χλώριο να είναι τα πιο γνωστά και συνηθισμένα. Παράγονται από την αλληλεπίδραση των αλογόνων και των αλκυλαλογονιδίων με διάφορους διαλύτες όπως το  $\text{SOCl}_2$  ή στην περίπτωση του φθορίου μερικές φορές μέσα στο υδατικό διάλυμα.

Άλλα Σύμπλοκα :

Τα τετρααλκοξειδία  $\text{U}(\text{OR})_4$  ( όπου  $\text{R}$  = μεθύλιο, αιθύλιο, βουτύλιο ) είναι θερμικά σταθερά. Τα αλκοξειδία του Ουρανίου μπορεί να είναι της μορφής :  $\text{UO}_2(\text{OR})_2$  ,  $\text{U}(\text{OME})\text{F}_5$  ,  $\text{U}(\text{OR})_6$  . Οι διακυλαμίνες U της μορφής  $\text{U}(\text{NR}_2)_4$  είναι θερμικά σταθερά και εμφανίζουν γεωμετρική διάταξη συμπλόκων με αριθμό συναρμολής 8.

Άλατα Ουρανίου :

Τα πιο κοινά άλατα του Ουρανίου είναι τα uranyls και το πιο σημαντικό είναι το νιτρικό, το οποίο κρυσταλλώνεται με έξι, τρία ή δύο μόρια νερού εξαρτώμενο είτε αν προέρχεται από διαλυτοποιημένο , συμπυκνωμένο ή μεθειικό οξύ εμπλουτισμένο , νιτρικό οξύ. Η πιο ασυνήθιστη και σημαντική ιδιότητα του νιτρικού Ουρανίου είναι ότι διαλύεται από ένα μεγάλο αριθμό αιθέρων , αλκοολών , κετονών και εστέρων. Άλλα άλατα Ουρανίου σχηματίζονται από οργανικά οξέα, θειικά , αλογονούχα κ.λ.π.

Υδατική Χημεία του Ουρανίου :

Τα δυναμικά αναγωγής των ιόντων του Ουρανίου σε υδατικά διαλύματα είναι τα εξής :



Από το οποίο είναι προφανές ότι ο ηλεκτροθετικός χαρακτήρας των μετάλλων αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού και ότι η σταθερότητα υψηλότερων οξειδωτικών καταστάσεων μειώνεται.

Τα ιόντα του Ουρανίου σε υδατικό διάλυμα μπορεί να δώσουν πολύ σύνθετα σύμπλοκα εξαιτίας τόσο των τεσσάρων οξειδωτικών καταστάσεων που έχει το Ουράνιο όσο και λόγω υδρολυτικών αντιδράσεων και αντιδράσεων σύνθεσης συμπλόκων που οδηγούν σε πολυμερή ιόντα κάτω από κατάλληλες συνθήκες.

Φασματοσκοπικές μελέτες έχουν δείξει ότι σε υδατικά διαλύματα  $\text{UO}_2^{2+}$  και  $\text{U}^{4+}$ , σχηματίζονται συχνά περίπλοκες ενώσεις όπως νιτρικά σύμπλοκα, καθώς και ανιόντα οργανικών οξέων όπως κιτρικό, φωσφορικό και θειοκυανικό οξύ .

### **Μέθοδοι ανάλυσης του Ουρανίου :**

Οι πιο σύγχρονες μέθοδοι ανάλυσης δειγμάτων του Ουρανίου που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση του , τόσο σε περιβαλλοντικά δείγματα , σε ανθρώπινα ίχνη αλλά και για εργαστηριακά πειράματα είναι οι εξής :

- φθορομετρία
- φασματοσκοπία - α
- Αναλύσεις ενεργοποίησης νετρονίων ( NAA )
- Φασματοσκοπία ακτινών X
- Φασματοσκοπία Μάζας
- Βολταμετρία καθοδικών ηλεκτροδίων
- Φασματοσκοπία μάζας θερμικού ιοντισμού
- Ισοτοπική ανάλυση
- Φασματοσκοπία μάζας ισοτοπικής διάλυσης



- Φασματοσκοπία ακτίνων  $\gamma$  .

### **Περιεκτικότητα**

Ο φλοιός της Γης περιέχει περίπου 2,4 ppm Ουρανίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο αέρας, το πόσιμο νερό και τα τρόφιμα να περιέχουν ίχνη ουρανίου. Η μέση συγκέντρωση ουρανίου στον αέρα είναι περίπου  $0.04\text{ng/m}^3$  . Με την εισπνοή  $20\text{m}^3$  αέρα ένας ενήλικας προσλαμβάνει καθημερινά 0.8ng Ουρανίου. Με την τροφή προσλαμβάνει καθημερινά από 0.5-1.5  $\mu\text{g}$  . Από αυτά ένα μεγάλο μέρος αποβάλλεται , ενώ το υπόλοιπο παραμένει στον οργανισμό. Αποτέλεσμα όλων αυτών είναι το σώμα ενός ενήλικα να περιέχει 30-60 $\mu\text{g}$  ουρανίου . Η θάλασσα περιέχει 1-3 ppb U. Τυπικές συγκεντρώσεις του Ουρανίου ποικίλουν από 1-10 ppm σε αμμόπετρα, σχιστόλιθο και ασβεστόλιθο. Ο γρανίτης περιέχει πάνω από 15ppm U

Η διαλυτότητα στο νερό και η αποδημητική συμπεριφορά του Ουρανίου στη λιθόσφαιρα και η δυνατότητα του για μόλυνση νερού, εξαρτάται ισχυρά από την οξειδωτική κατάσταση και την παρουσία οργανικών υποκαταστατών. Το Ουράνιο ( + 4 ) το οποίο είναι παρόν κάτω από ανοξικές συνθήκες έχει μικρότερη διαλυτότητα από το Ουράνιο ( + 6 ) . Υψηλότερου βαθμού ορυκτά ουρανίου ( 1- 6 % περισσότερο ) εξάγονται , εμπλουτίζονται και τροποποιούνται σε εξαφθοριούχο Ουράνιο για τον εκλεκτικό εμπλουτισμό του  $^{235}\text{U}$  από τον μερικό διαχωρισμό 2 φυσικών ισοτόπων  $^{235}\text{U}$  και  $^{238}\text{U}$ . Ορυχεία φωσφόρου και ανακύκλωσης του ξοδευμένου πυρηνικού καυσίμου είναι επιπλέον πηγές για το Ουράνιο. Η ετήσια παραγωγή του Ουρανίου είναι περίπου 40.000 τόνους.

Συνοπτικά :

	Συγκέντρωση ( ppb )
Σύμπαν	0.2
Ήλιος	1
Μετεορίτες	10

Κρυσταλλικά Πετρώματα	1800
Θαλασσινό Νερό	1-3
Αέρας	0.04
Άνθρωπος	1

### **ΧΡΗΣΗ**

Το περισσότερο φυσικό Ουράνιο χρησιμοποιείται για ενεργειακή παραγωγή σε αντιδράσεις διάσπασης. Υψηλά εμπλουτισμένο Ουράνιο έχει στρατιωτικές εφαρμογές, είτε για ατομικές σχάσεις βόμβας ή για ανάφλεξη βομβών υδρογόνου. Άλλες εφαρμογές μικρότερες περιλαμβάνουν τη χρήση φυσικού ή εξαντλημένου Ουρανίου για κελιά παραγωγής ατμού ,σαν ισοσταθμιστικό βάρος για αεροπλάνα και σαν εικόνα αντίθεσης στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.

### **ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ**

#### *Περιβάλλον*

Στον αέρα οι συγκεντρώσεις του Ουρανίου είναι πολύ χαμηλές. Το Ουράνιο στον αέρα υπάρχει σαν σκόνη που θα πέσει στο επιφανειακό νερό σε φυτά ή στο έδαφος κατά τη διάρκεια της καθίζησης ή με τη βροχή. Θα βυθιστεί στο έδαφος στο νερό ή σε χαμηλότερα στρώματα εδάφους , όπου θα αναμειχθεί με άλλο Ουράνιο το οποίο ήδη υπάρχει εκεί.

Στο νερό το περισσότερο Ουράνιο είναι διαλυμένο και προέρχεται από πετρώματα και έδαφος όπου το νερό περνάει από εκεί. Το ποσό του Ουρανίου σε πόσιμο νερό είναι πάρα πολύ χαμηλό.

Το Ουράνιο βρίσκεται στο έδαφος σε διάφορες συγκεντρώσεις οι οποίες είναι συνήθως χαμηλές. Τα σύμπλοκα στο έδαφος ενώνονται με άλλα σύμπλοκα , τα οποία μπορεί να μείνουν στο έδαφος για χρόνια χωρίς να μετακινηθούν στο υπέδαφος. Οι συγκεντρώσεις ουρανίου είναι υψηλότερες σε εδάφη πλούσια σε φώσφορο. Διάβρωση πετρωμάτων σε ορυχεία προκαλεί παρουσία μεγαλύτερων ποσών Ουρανίου που απελευθερώνεται στο Περιβάλλον.

Οι εκπομπές του Ουρανίου κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εξαγωγής του είναι γενικά χαμηλές. Σημαντικές αυξήσεις πάνω από τα φυσικά επίπεδα μπορεί να συμβεί σε τοπικά υδατικά συστήματα. Τα προϊόντα αποσύνθεσης

είναι σημαντικά , ειδικά η διάχυση του Ραδονίου και η ατμοσφαιρική απελευθέρωση του ενεργού αερίου ραδονίου από τα απομεινάρια εξόρυξης Ουρανίου. Ο μακράς διάρκειας έλεγχος αυτών των απομεινारीών πρέπει να περιλαμβάνει την αποτροπή της χρήσης σε υλικά κατασκευής κατοικιών και απαγόρευση για χρήση σε αρδευτικά συστήματα. Μετρούμενες ανθρωπογενείς εκπομπές των φυσικών ακτινιδίων και των προϊόντων αποσύνθεσης δημιουργούνται από την καύση του κάρβουνου.

Στρατιωτικές χρήσεις ( βόμβες διάσπασης ) αλλά και απελευθερώσεις ραδιονουκλειδίων λόγω ατυχημάτων όπως κατά τη διάρκεια του Chernobyl μπορεί να οδηγήσουν σε μόλυνση μεγάλων περιοχών.

#### *Τροφική Αλυσίδα*

Η μικρή διαλυτότητα και οι γενικά χαμηλές συγκεντρώσεις των ακτινιδίων στο φλοιό της Γης οδηγούν σε ασήμαντη απευθείας έκθεση και αποτρέπουν τον εμπλουτισμό κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Λήψη από το έδαφος ( τις σοδειές ) είναι γενικά πολύ χαμηλή. Η μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα του Ραδονίου, Ουρανίου και Θορίου οδηγεί σε αναλογίες συγκέντρωσης εδάφους/ φυτού των  $3-14 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$  και  $4 \times 10^{-3}$  αντίστοιχα. Προϊόντα αποσύνθεσης όπως το Ράδιο και το πτητικό Ραδόνιο , ένα ευγενές αέριο , μπορεί να αποικοδομήσει πιο γρήγορα και να οδηγήσει σε σημαντική έκθεση. Αυτό συμβαίνει στο Ουράνιο. Εκτός από την αφθονία, τα σχετικά μακράς διάρκειας ισότοπα ραδονίου της αλυσίδας του Ουρανίου είναι σημαντικοί παράγοντες στην μεταφορά του δυναμικού της ενέργειας αποσύνθεσης των δευτερογενών προϊόντων από τη λιθόσφαιρα στη βιόσφαιρα. Το ευγενές αέριο Ραδόνιο με το χρόνο ημιζωής των 3,8 ημερών , συγκρινόμενο με το 55sec για το Ράδιο που προέρχεται από το Θάλιο, μπορεί να διαφύγει από το υπέδαφος , το πόσιμο νερό και τα υλικά κατασκευής και να φτάσει σε κρίσιμα επίπεδα στο έξω περιβάλλον. Το περιεχόμενο σε ακτινίδες των λαχανικών δημητριακών και κρέατος είναι γενικά χαμηλό.

Αν και το Ουράνιο και όλα τα προϊόντα αποσύνθεσης δεν είναι σημαντικά για τους ζωντανούς οργανισμούς, οι υψηλού βαθμού ακτινίδες σχηματίζουν σύμπλοκα με πολλά βιομόρια όπως οι πρωτεΐνες, γλυκοζαμινογλυκάνες και πολυσθενή οργανικά οξέα ( κιτρικό, μαλικό ). Αυτή η

σύνδεση έχει σαν αποτέλεσμα την πρόσδεση του Ουρανίου ενεργά στην τροφική αλυσίδα όπου βρίσκει τρόπο εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η μεταφορά του Ουρανίου στο αίμα μέσω της πέψης ή του πνεύμονα εξαρτάται ισχυρά από τη χημική μορφή του Ουρανίου. Ενδογαστρικοί παράγοντες μεταφοράς από 0.5 – 5 % έχουν αναφερθεί για το σχετικά ευδιάλυτο  $\text{UNO}_3$ . Μια υψηλότερη τιμή στην περιοχή του 20 % είναι ενδεικτική για μη σημαντική λήψη Ουρανίου στη διατροφή. Για αυτά τα περιβαλλοντικά επίπεδα οργανικά συνταρμωμένο Ουράνιο μπορεί να είναι η κυρίαρχη μορφή. Το ICRP ( International Commission on Radiological Protection ) προτείνει ένα ενδογαστρικό παράγοντα μεταφοράς του 5% για υδατοδιαλυτά ανόργανα σύμπλοκα του εξασθενή Ουρανίου και 0.2 για τετρασθενή, σχετικά αδιάλυτα σύμπλοκα όπως το  $\text{UF}_4$  και  $\text{UO}_2$ . Απορρόφηση από τον πνεύμονα είναι ραγδαία για διαλυτά σύμπλοκα όπως το  $\text{UF}_6$  αλλά μπορεί να πάρει χρόνια για οξειδία σε συγκεκριμένη μορφή. Το μεταβολικό μοντέλο του IC RP υποθέτει ότι η είσοδος του Ουρανίου στο αίμα , 20 % και 2.3 % πηγαίνει στα κόκαλα και παραμένει εκεί με χρόνο ημίσειας ζωής των 20 έως 5000 ημερών, αντίστοιχα. Τα νεφρά και όλοι οι άλλοι ιστοί στο σώμα μαζί λαμβάνουν 12 % και 0.052% ο κάθε ένας με βιολογικές ημίσειες ζωές των 6 και 1000 ημερών αντίστοιχα.

#### *Επίδραση σε ανθρώπους*

Το Ουράνιο και τα ισότοπα του είναι χημειοτοξικά και ραδιοτοξικά, τη στιγμή όπου πολλά άλλα ισότοπα και προϊόντα αποσύνθεσης με πολύ μικρότερους χρόνους ημίσειας ζωής είναι μόνο σημαντικά εξαιτίας της ιονίζουσας ακτινοβολίας η οποία εκπέμπεται κατά τη διάρκεια της ραδιενεργής αποσύνθεσης.

#### *Χημική τοξικότητα :*

Η χημικοτοξική δράση του Ουρανίου οφείλεται στις χημικές του ιδιότητες. Η κύρια χημική επίδραση η οποία σχετίζεται με έκθεση στο Ουράνιο και τα σύμπλοκα είναι η τοξικότητα στα νεφρά. Αυτή η τοξικότητα μπορεί να προκληθεί με εισπνοή αέρα που περιέχει σκόνη Ουρανίου ή τρώγοντας ουσίες

που περιέχουν Ουράνιο τα οποία τη συνέχεια μπαίνουν στο αίμα. Μέσα στο αίμα τα σύμπλοκα Ουρανίου φιλτράρονται στα νεφρά όπου μπορούν να δημιουργήσουν ζημιά στα κύτταρα των νεφρών. Πολύ υψηλή λήψη Ουρανίου ( από 50-150mg εξαρτάται στο άτομο ) μπορεί να προκαλέσει ακόμα και θάνατο. Σε χαμηλότερα επίπεδα λήψης ( 25-40 mg ) , ζημιά μπορεί να ανιχνευθεί από την παρουσία πρωτεϊνών και νεκρών κυττάρων στα ούρα, αλλά δεν έχει άλλα συμπτώματα. Επίσης σε χαμηλά επίπεδα λήψης, το νεφρά αυτό- επισκευάζεται μέσα σε μία περίοδο διαφόρων βδομάδων μετά που θα σταματήσει η έκθεση σε Ουράνιο.

#### *Ραδιολογική Τοξικότητα :*

Η ραδιοτοξική δράση του ουρανίου οφείλεται στην ραδιενεργό ακτινοβολία που απελευθερώνει. Η ραδιενεργός ακτινοβολία είναι μία ιονίζουσα ακτινοβολία η οποία προκαλεί ιοντισμό στα άτομα και τα μόρια ενός οργανισμού. Αυτό σημαίνει ότι μερικά άτομα ή μόρια του οργανισμού αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο και μεταβάλλονται σε ιόντα , θετικά ή αρνητικά. Ο σχηματισμός των ιόντων και των ριζών είναι ζημιογόνος , διότι οδηγεί σε κυτταρικές μεταβολές. Η ζημιογόνος δράση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι και η προσλειφθήσα δόση ακτινοβολίας.

Διάφορες πιθανές επιδράσεις υγείας σχετίζονται με ανθρώπινη έκθεση σε ακτινοβολία από Ουράνιο. Επειδή όλα τα ισότοπα του Ουρανίου κυρίως εκπέμπουν α- σωματίδια που έχουν μικρό βεληνεκές, ο κυριότερος κίνδυνος ακτινοβολίας από Ουράνιο συμβαίνει όταν τα σύμπλοκα του Ουρανίου εισπνεύονται ή απορροφούνται με την τροφή. Πάντως εργαζόμενοι σε περιοχή με μεγάλη ποσότητα Ουρανίου σε αποθήκευση ή άλλες εγκαταστάσεις επίσης εκτίθενται σε χαμηλά επίπεδα εξωτερικής ακτινοβολίας από προϊόντα αποσύνθεσης του Ουρανίου. Τα επίπεδα έκθεσης που σχετίζονται με το χειρισμό και τις διαδικασίες Ουρανίου ,η κύρια επίδραση ακτινοβολίας στην υγεία είναι η αυξημένη πιθανότητα του εκτιθόμενου ατόμου να αναπτύξει καρκίνο προέρχονται από ακτινοβολίες δεν ξεχωρίζονται από άλλους φυσικά προερχόμενους καρκίνους και συμβαίνει χρόνια μετά από την έκθεση. Η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου αυξάνει με την αύξηση της λήψης Ουρανίου

Το μέγεθος της ζημιάς από έκθεση σε σύμπλοκα Ουρανίου εξαρτάται από την διαλυτότητα του συμπλόκου και την πορεία έκθεσης. Για εισπνοή ή απορρόφηση μέσω πέψης ή ευδιάλυτα σύμπλοκα όπως  $\text{UO}_2\text{F}_2$  ή  $\text{UF}_4$ , το U περνάει στο αίμα και φτάνει στα νεφρά και άλλα εσωτερικά όργανα, έτσι ώστε να είναι σημαντική η χημική τοξικότητα. Για εισπνοή αδιάλυτων συμπλόκων όπως  $\text{UO}_2$  και  $\text{U}_3\text{O}_8$ , το Ουράνιο γενικά εναποτίθεται στους πνεύμονες και παραμένει για μεγάλη χρονική διάρκεια. Ο κυριότερος κίνδυνος έκθεσης σε αυτά τα αδιάλυτα σύμπλοκα είναι αυξημένος κίνδυνος καρκίνου από εσωτερική έκθεση σε ραδιενέργεια. Τα αδιάλυτα σύμπλοκα που απορροφώνται μέσω τροφής απορροφώνται λίγο από το ενδογάστριο μονοπάτι και παραμένουν στο σώμα για λίγο χρόνο, έχοντας χαμηλή τοξικότητα.

## ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ MEMBRANES ΙΟΝΤΩΝ

Οι χημικοί αισθητήρες ιόντων είναι μικροαναλυτικές συσκευές οι οποίες μπορούν να δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την παρουσία συγκεκριμένων συμπλόκων ιόντων σε δείγματα συμπλόκων. Η χρήση των εκλεκτικών μεμβρανών είναι πολύ συχνή καθώς χρησιμοποιούνται σαν 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.

### **ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Η εκλεκτικότητα είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, καθώς συχνά προσδιορίζει αν είναι πιθανή μία αξιόπιστη μέτρηση για το δείγμα ή όχι. Ο συντελεστής εκλεκτικότητας εισάγεται από την εξίσωση **Nikolski – Eisenman**. Πιο συχνά εκφράζεται σαν το λογάριθμό του συντελεστή. Έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού εκλεκτικότητας. Η IUPAC προτείνει δύο μεθόδους: την separate solution method (SSM) και την fixed interference method (FIM). Κάθε μία από τις δύο μεθόδους έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της και δεν υπάρχουν γενικοί κανόνες για το πια μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

### **ΕΥΡΟΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ**

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 ανώτερου και κατώτερου ορίου 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 από το ιονομεταφορέα.

$$\Delta pH = \log [ R_T^- ( L_T - R_T^- ) / k_j k_Y a_Y ( 20 )$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, 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.

Από την παραπάνω εξίσωση είναι προφανές ότι είναι κυρίως η φύση της μεμβράνης και το είδος και η συγκέντρωση του παρεμποδιστικού ηλεκτρολύτη όπου περιορίζει το μέγιστο μετρούμενο εύρος. Διαφορετικοί πλαστικοποιητές έχουν βρεθεί να εισάγουν σημαντικά διαφορετικά μετρούμενα εύρη.

## **ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ**

Το όριο ανίχνευσης είναι της τάξης του  $10^{-5} - 10^{-6}$  M 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 ιόν. Σύμφωνα με την 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 της 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 αυτή την περίπτωση, η ενεργότητα του ιόντος στη μεσόφαση είναι σχετικά υψηλότερη από ότι στο εσωτερικό της μεμβράνης, έτσι ώστε η απόκριση της μεμβράνης δε εξαρτάται από αλλαγές στην ενεργότητα του δείγματος.

Ανώτερο όριο ανίχνευσης.

Για κατιονικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια μεμβράνης, το ανώτερο όριο ανίχνευσης είναι μία συνέπεια μίας 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.

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

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

Αυτή η μεμβράνη περιέχει ένα συστατικό εκλεκτικού αναλυτή το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διαδικασία αναγνώρισης.

Σύμφωνα με τη φύση των περιοχών πρόσδεσης οι μεμβράνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως: μεμβράνες που περιέχουν σταθερές περιοχές και μεμβράνες που περιέχουν ευκίνητους ιονανταλλάκτες ή ιονοφόρα. Τα σημεία πρόσδεσης είναι ενσωματωμένα σε μεμβρανικές μήτρες που προσδιορίζουν την εσωτερική πολικότητα, λιποφιλικότητα, μεταφορά και άλλες μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης.

### *Υγρές Μembrάνες*

Τα ηλεκτρόδια υγρών μεμβρανών πρόκειται για αμιγείς υγρές οργανικές φάσεις με ιδιότητες ιονανταλλαγής οι οποίες φάσεις είναι σταθεροποιημένες ενάντια σε εξωτερικό διάλυμα σε μία 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 μία 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 πολυμερείς μεμβράνες βασίζονται σε PVC και περιέχουν 66% πλαστικοποιητή και 33 % PVC. Τέτοιες μεμβράνες είναι περίπου όμοια με την υγρή φάση γιατί οι συντελεστές διάχυσης για διαλυμένα χαμηλού Μοριακού βάρους ιονοφόρα είναι της τάξης των  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ένας κατάλληλος πλαστικοποιητής προστίθεται στη μεμβράνη για να διασφαλιστεί η κινητικότητα του ελεύθερου και συμπλοκοποιημένου ιονοφόρου. Προσδιορίζει την πολικότητα της μεμβράνης και περιέχει κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες στη μεμβράνη. Το ιονοφόρο είναι συνήθως παρόν σε ποσοστό 1% ( περίπου  $10^{-2} \text{ M}$  ) το οποίο είναι σχετικά μικρό συγκρινόμενο με άλλα ηλεκτρόδια. Μία κατιονική εκλεκτική μεμβράνη μπορεί να περιέχει ένα αλάτι λιπόφιλου ανιόντος και υδρόφιλου κατιόντος ( πρόσθετο ) 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 βρεί ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής ως συστατικά σε εκλεκτικές υγρές μεμβράνες π.χ.

στην κλινική χημεία, ηλεκτροφυσιολογία, σαν ανιχνευτές σε ιοντική χρωματογραφία, σε διαδικασίες εκλεκτικής μεταφοράς μέσω τεχνητών και βιολογικών μεμβρανών κ.λ.π.

*Παράγοντες που επιδρούν στη λειτουργία των Εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων .*

Η λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων επηρεάζεται ποικιλότροπα από διάφορους παράγοντες , όπως pH , ιονική ισχύ, θερμοκρασία , πίεση , φως κλπ. Οι κυριότεροι από τους παράγοντες αυτούς μελετώνται παρακάτω περιληπτικά.

Οποτεδήποτε τα ιόντα  $H^+$  και  $OH^-$  συμμετέχουν σε μία ισορροπία με το πρωτεύον ιόν επιδρούν στη μεμβράνη, το δυναμικό της μεμβράνης μεταβάλλεται με το pH. Για αυτό καθορίζεται μία 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 τη ρύθμιση του pH των μετρούμενων διαλυμάτων στην περιοχή αυτή.

Επειδή η ιονική ισχύς  $\mu$ , επηρεάζει την τιμή του συντελεστή ενεργότητας  $f_A$  και επομένως και την ενεργότητα  $a_A$  του πρωτεύοντος ιόντος οποτεδήποτε επιδιώκεται εύρεση συγκέντρωσης  $C_A$  του πρωτεύοντος ιόντος η ιονική ισχύς των μετρούμενων διαλυμάτων ( άγνωστων και προτύπων ) πρέπει να είναι η ίδια ώστε να καταστεί γραμμική η σχέση μεταξύ δυναμικού και  $\log C_A$ . Στην πράξη η εξίσωση ιονικής ισχύος των διαλυμάτων πετυχαίνεται με ρυθμιστή ιονικής ισχύος που είναι πυκνό διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη. Συνήθως προστίθενται σε αυτό και ορισμένα συμπλεκτικά αντιδραστήρια για την άρση της παρεμποδιστικής δράσης διάφορων ιόντων , καθώς και ρυθμιστικά διαλύματα οξύτητας , σε περίπτωση που το pH επηρεάζει το δυναμικό.

Μεταβολή 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.

## *ΧΡΗΣΗ*

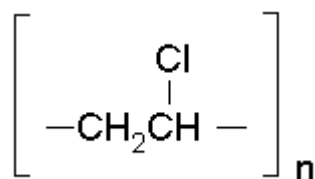
Οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων που είναι βασισμένες σε διαλυτές πολυμερείς μεμβράνες με ενσωματωμένους ιονομεταφορείς είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία γιατί βρίσκουν εφαρμογή σε κλινικές, χημικές και περιβαλλοντικές αναλύσεις.

## ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ MEMBRANΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

Αρχικά , οι υγρές μεμβράνες παρασκευάζονταν υγραίνοντας πορώδη υλικά ( όπως διηθητικό χαρτί ) μέσα σε διάλυμα ιονοφόρου σε ένα ομογενές-υδάτινο, μη πτητικό, παχύρευστο οργανικό υγρό. Πολυμερή σαν ομογενοίς μεμβρανικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά με φορτισμένους μεταφορείς. Το ποσοστό της πολυμερούς μήτρας συνήθως σε μία εκλεκτική μεμβράνη ιόντων συνήθως είναι περίπου το 33 % της συνολικής μάζας της .

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

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



PVC

Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να έχει μία πολυμερή μήτρα εκτός από την αναγκαία διαλυτότητα είναι ότι η θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού πρέπει να είναι κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου. Με πολυμερή υψηλής θερμοκρασίας ( π.χ. υψηλού μοριακού βάρους PVC :  $T_g = 80^{\circ} \text{C}$  ) πρέπει να χρησιμοποιηθούν πλαστικοποιητές , ενώ με πλαστικοποιητές που έχουν θερμοκρασία χαμηλότερη ( π.χ. μαλακές πολυουρεθάνες και πολυσιλοξάνια ) 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. Έχουν 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 σαν εσωτερική μήτρα στήριξης 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 μόνο μικρό αποτέλεσμα στην απόδοση της μεμβράνης , λεπτομερείς έρευνες δείχνουν ότι δεν είναι μόνο μία αδρανή μήτρα, αλλά μπορεί να επηρεάσει 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 21 , ενώ οι τιμές για τις ανταποκρινόμενες μεμβρανικής φάσης με 33% PVC είναι 4,8 και 14. Όσο για το βαθμό σχηματισμού ζεύγους -ιόντων , είναι πολύ χαμηλότερη σε μία μεμβράνη DOS-PVC παρά μόνο σε DOS.

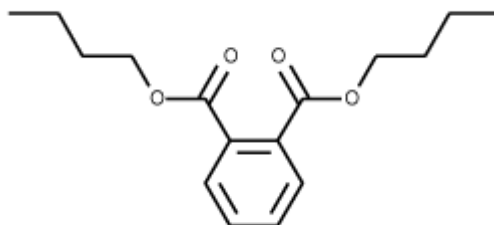
#### **ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΗΣ ( *Plasticizer- Solvent membrane* )**

Οι πολυμερείς μεμβράνες που χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες ιόντων περιέχουν ποσότητα πλαστικοποιητή περίπου το 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 μία ομογενής οργανική φάση , ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι φυσικά συμβατός με το πολυμερές π.χ. να έχει ιδιότητες πλαστικοποίησης . Αλλιώς εκλούεται εύκολα 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 (π.χ ο- NPOE ) σε άπολο ( DBS ή DOS ) 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 μία συνεχείς σειρά διηλεκτρικών σταθερών. Σε πιο πολικούς διαλύτες, τα δισθενή ιόντα προτιμώνται από τα μονοθενή , ένα φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται ειδικά σε λεπτά στρώματα υποκαταστατών.

Ο πλαστικοποιητής επίσης επηρεάζει το εύρος μέτρησης , ανώτερο και κατώτερο όριο ανίχνευσης , 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. Μία 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 ενάποθεση φορτισμένων ειδών 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 : DOA ( bis ( 2-ethylhexyl ) adipate ), DOS ( bis(2-ethylhexyl)sebacate ), o- nPOE ( ortho-nitrophenyloctyl ether , PGDO ( epoxidized propylene glycol diolate , ESO ( epoxidized soybean oil ) , ELO ( epoxidized linseed oil ) . Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε σαν πλαστικοποιητής η ένωση dibutyl phthalate . Οι περισσότεροι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται είναι εστέρες του φθαλικού οξέος επειδή λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους, έχουν μικρή πτητικότητα και είναι ελάχιστοι διαλυτοί στο νερό και τους υδρογονάνθρακες.



Dibutyl phthalate

## ΙΟΝΟΦΟΡΟ

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 μεταλλικών ιόντων σε μία 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 οι αργή σύνδεση τους εμπόδιζε εφαρμογή τους σε αισθητήρες μεμβρανών.

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.

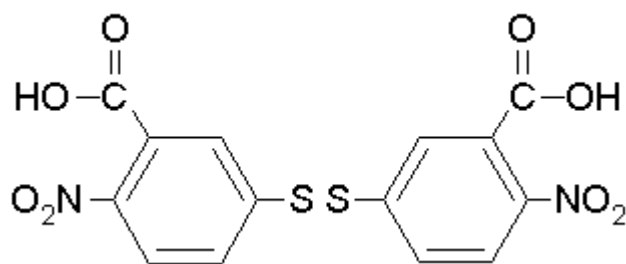
Για να μπορέσουν να δράσουν σαν μεταφορείς ιόντων μέσα σε χημικές ή βιολογικές μεμβράνες μέσα στις οποίες τα ιόντα κινούνται εξαιτίας μίας βαθμίδωσης δυναμικού, τα ιονοφόρα πρέπει να έχουν μία δυναμική ισορροπία ανάμεσα στις ελεύθερες ενέργειες της αλληλεπίδρασης ιόντος - συμπλοκοποιητή και ενυδάτωσης ιόντων. Γενικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες ιόντων τόσο ουδέτερα όσο και φορτισμένα ligands. Σαν ιονοφόρα μπορούν να δράσουν μόνο ενώσεις που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα .

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε σαν ιονοφόρο το 5,5'-dithiobis-( 2- nitrobenzoic acid ) ( DTBNBA ) σαν ένας κατάλληλος μεταφορέας ιόντων για την κατασκευή μίας μεμβράνης – PVC η οποία επιδεικνύει σχετικά



υψηλή εκλεκτικότητα σε αρκετά μεταλλικά ιόντα μεταξύ των οποίων και το Ουράνιο.

Το συγκεκριμένο ιονοφόρο εξαιτίας της αμελητέας διαλυτότητας του στο νερό και λόγω της παρουσίας δύο ατόμων θείου στη δομή του, το καθιστά σαν ένα ιδανικό μεταφορέα ιόντων για βαριά μεταλλικά ιόντα.



DTBNBA

## ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Δύο ή περισσότερες ενώσεις με ιδιαίτερες η καθεμία χαρακτηριστικές ιδιότητες είναι δυνατόν να αντιδράσουν μεταξύ τους και να δώσουν

πολυπλοκότερες ενώσεις οι οποίες ονομάζονται σύμπλοκες ενώσεις. Σαφής ορισμός του συμπλόκου ιόντος ή της συμπλόκου ένωσης είναι δύσκολο να δωθεί , διότι σαν σύμπλοκες ενώσεις χαρακτηρίζουμε τις ενώσεις στις οποίες υπάρχει ένα άτομο ή ιον μεταλλικού στοιχείου, με το οποίο είναι ενωμένα διάφορα ιόντα, άτομα , ομάδες ατόμων ή και μόρια ( οργανικά ή ανόργανα ) που χαρακτηρίζονται σαν περιφερειακοί υποκαταστάτες .

Τις περισσότερες φορές η ένωση μεταξύ κεντρικού ατόμου και υποκαταστάτη γίνεται με πολωμένο , ημιπολικό δεσμό. Το άτομο ή το ιόν του μετάλλου δρα σαν δέκτης ηλεκτρονίων , ενώ οι υποκαταστάτες δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων είτε από το ένα άτομο τους ( αν πρόκειται για ομάδα ή μόριο ) είτε από ολόκληρο το μόριο, όπως συμβαίνει με το μόριο του βενζολίου, του ακετυλενίου κ.τ.λ. Το είδος αυτού του δεσμού είναι γνωστός σαν δεσμός συναρμογής και για αυτό οι ενώσεις συμπλόκων ονομάζονται ενώσει συναρμογής.

### *Θεωρία Werner*

Η πρώτη θεωρία που διατυπώθηκε για την εξήγηση της φύσης του δεσμού στα σύμπλοκα ήταν του Alfred Werner το 1891 . Η κεντρική ιδέα της θεωρίας του Werner είναι η άποψη του πρωτεύοντος και δευτερεύοντος σθένους. Κατά την άποψη αυτή το κεντρικό άτομο του συμπλόκου , το μέταλλο, εκτός από το κανονικό του σθένος ( το πρωτεύον , διαθέτει και άλλες μονάδες συγγένειας , δευτερεύον σθένος για να ενωθεί με άλλα ιόντα, άτομα ή μόρια και να σχηματίσει σύμπλοκα. Την περιοχή γύρω από το κεντρικό άτομο , στην οποία μπορεί να δράσει το δεύτερο σθένος , την ονόμασε ο Werner εσωτερική σφαίρα συναρμογής ή σφαίρα συναρμογής, ενώ την περιοχή στην οποία δρα το πρωτεύον σθένος την ονόμασε εξωτερική ιοντική σφαίρα. Το δευτερεύον σθένος του Werner συμπίπτει με τον σημερινό αριθμό συναρμογής, ενώ το πρωτεύον σθένος είναι το κανονικό σθένος του μετάλλου.

*Θεωρία Σθένους – Δεσμού.*

Το 1931 ο Linus Pauling διατύπωσε τη θεωρία σθένους - δεσμού για να περιγράψει το είδος του δεσμού στα σύμπλοκα. Η θεωρία δεσμού - σθένους VBT ( Valence- Bond Theory ) μπορεί να συνοψιστεί στις παρακάτω παρατηρήσεις :

- 1) Το κεντρικό άτομο ή ιόν του συμπλόκου πρέπει να διαθέτει ορισμένο αριθμό κατάλληλων τροχιακών - τουλάχιστον ίσο προς τον αριθμό συναρμογής- για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με κατάλληλα επίσης τροχιακά των ligands.
- 2) Ο ομοιοπολικός σ- δεσμός προκύπτει από την αλληλεπικάλυψη ενός κενού ατομικού τροχιακού του μετάλλου ( δέκτη ) και ενός πλήρους τροχιακού του υποκαταστάτη ( δότης ). Τα τροχιακά του μετάλλου που παίρνουν μέρος στο δεσμό - μπορεί να είναι και υβριδισμένα τροχιακά που προέρχονται από υβριδοποίηση s, p και d τροχιακών . Ο σ- δεσμός που σχηματίζεται με την παραπάνω διαδικασία είναι φυσικό( αφού υπάρχει δότης και δέκτης ) να εμφανίζεται σημαντικά πολωμένος.
- 3) Εκτός όμως του σ- δεσμού , που σχηματίζεται με τον τρόπο που περιγράψαμε είναι δυνατόν με πλάγια αλληλεπικάλυψη ενός κατάλληλου πλήρους d τροχιακού του μετάλλου ( δότης ) και ενός κενού τροχιακού του υποκαταστάτη να σχηματίσει π - δεσμούς. Το είδος αυτό του π- δεσμού μεταβάλλει όπως είναι αυτονόητο την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους τόσο στο άτομο του μετάλλου όσο και στον υποκαταστάτη. Η μεταβολή αυτή γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ελαττώνεται η πολικότητα του σ- δεσμού που δημιουργήθηκε με τις συνθήκες της 2<sup>ης</sup> παρατήρησης .

Οι αδυναμίες ωστόσο της συγκεκριμένης θεωρίας βρίσκονται στο γεγονός ότι δυσκολεύεται να εξηγήσει το σχηματισμό συμπλοκών ενώσεων με μεγάλο

αριθμό συναρμογής , διότι ο αριθμός των τροχιακών του κεντρικού ατόμου , που μπορούν να δεχτούν ζεύγος ηλεκτρονίων είναι σχετικά μικρός.

### ***Θεωρία του Πεδίου των υποκαταστατών***

Σε αντίθεση με τη θεωρία δεσμού – σθένους , η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών ερμηνεύει τα ηλεκτρονικά φάσματα , τις μαγνητικές και άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητες των συμπλόκων.

Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών , που είναι γνωστή διεθνώς ως LFT ( Ligand Field Theory ) είναι η θεωρία που πραγματεύεται την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των υποκαταστατών στην ενέργεια των d τροχιακών του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου.

### ***Θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου***

Για να γίνει πιο κατανοητή η εξήγηση της διαφοροποίησης των d τροχιακών με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, CFT ( Crystal Field Theory ) θεωρούμε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του τύπου  $MX_6$  , όπου M μεταλλικό ιόν των μεταβατικών στοιχείων και X ένα οποιοδήποτε υποκαταστάτη . Οι υποκαταστάτες στην περίπτωση αυτή τα θεωρούμε σαν σημειακά αρνητικά φορτία, δηλαδή το φορτίο τους περιρίζεται σε ελάχιστο όγκο. Στο σύμπλοκο αυτό οι κοιλίες ( λοβοί ) των  $d_{z^2}$  και  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακών κατευθύνονται στις κορυφές του οκταέδρου κατά μήκος των αξόνων z και x-y αντιστοίχως . Ενώ οι λοβοί των  $d_{xy}$  ,  $d_{yz}$  ,  $d_{zx}$  τροχιακών έχουν την κατεύθυνση των διχοτόμων των αξόνων xy, yz και zx αντιστοίχως. Λόγω αμοιβαίων ηλεκτροστατικών δράσεων , όπως είδαμε στη στερεοχημεία οι έξι υποκαταστάτες θα βρίσκονται στις κορυφές του οκταέδρου.

Συνέπεια όλων αυτών είναι η αύξηση της ενέργειας των d τροχιακών του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου. Λόγω των μεγαλύτερων απώσεων όμως η αύξηση ενέργειας των  $d_{z^2}$  και  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακών θα είναι μεγαλύτερη από

εκείνη των  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  τροχιακών. Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των δύο ομάδων των  $d$  τροχιακών συμβολίζεται με το  $\Delta$  ή  $10\Delta q$  και ονομάζεται ενέργεια διαφοροποίησης. Η τιμή της  $\Delta$  για το ίδιο κεντρικό άτομο εξαρτάται από τη φύση των ligands και είναι της τάξης των 20-50 Kcal/mol.

Όπως είδαμε στην CFT παραδεχόμαστε ότι οι υποκαταστάτες είναι σημεία αρνητικώς φορτισμένα και ότι μεταξύ αυτών και του μετάλλου αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δράσεις. Είναι όμως γνωστό ότι οι υποκαταστάτες δεν είναι σημεία αλλά έχουν το ίδιο, αν όχι μεγαλύτερο, μέγεθος με το κεντρικό άτομο, το μέταλλο. Επίσης η παραδοχή της ύπαρξης καθαρώς ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών δεν δικαιολογεί τη διαφοροποίηση της ενέργειας των  $d$  τροχιακών του μετάλλου. Η διαφοροποίηση της ενέργειας των  $d$  τροχιακών εξηγείται εάν γίνει παραδεκτό ότι ο δεσμός μεταξύ μετάλλου και υποκαταστατών είναι κατά μεγάλο ποσοστό ομοιοπολικός, οπότε εφαρμόζεται η θεωρία των μοριακών τροχιακών

### **Θεωρία Μοριακών Τροχιακών**

Θεωρούμε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο του γενικού τύπου  $ML_6$  του οποίου τα ligands  $L$  έχουν ατομικά ή υβριδισμένα τροχιακά κατάλληλα για να σχηματίσουν  $\sigma$ -δεσμούς. Τα τροχιακά αυτά των υποκαταστατών μπορούν να αλληλεπικαλυφθούν και να συγχωνευτούν με τα  $s, p, d_{z^2}$  και  $d_{x^2-y^2}$  τροχιακά του μετάλλου και να δημιουργήσουν δεσμικά μοριακά τροχιακά, BMO, χαμηλότερης ενέργειας από τα ατομικά τροχιακά. Εκτός όμως από τα δεσμικά μοριακά τροχιακά δημιουργούνται και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ABMO. Ενώ τα  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  τροχιακά του μετάλλου διατηρούν την αρχική τους ενέργεια - δεν παίρνουν μέρος στη δημιουργία του δεσμού - και όπως είδαμε χαρακτηρίζονται σαν αδεσμικά μοριακά τροχιακά, NBMO.

Έτσι με τη εφαρμογή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, MOT στα σύμπλοκα εμφανίζεται η γνωστή από τη CFT διαφοροποίηση των  $d$  ατομικών τροχιακών του κεντρικού ατόμου των συμπλόκων.

### **Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών – X ( XRF- TXRF )**

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 μελετάται κυρίως η δομή κρυσταλλικών υλικών και

B) Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών -X για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα και η οποία είναι γνωστή σαν XRF.

#### ***Αρχή Λειτουργίας***

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου XRF περιλαμβάνει ένα φασματοφωτόμετρο το οποίο αποτελείται από τρία βασικά μέρη : το τμήμα παραγωγής των ακτινών X, ένα ανιχνευτή και ένα ενισχυτή σήματος συνδεδεμένο με υπολογιστικό σύστημα. Σε σύγκριση με ένα κλασσικό φασματοφωτόμετρο υπάρχει η απουσία του μονοχρωμάτορα και της διάταξης υπό γωνίας ( μεταξύ αρχικής ακτινοβολίας και ανιχνευόμενης ) απόρροια του

γεγονότος ότι πρόκειται για φασματοσκοπία που εκμεταλλευόμαστε την ακτινοβολία που εκπέμπει το δείγμα ( και όχι αυτήν που απορροφά )

Οι πρωτογενείς ακτίνες X που εκπέμπονται από την πηγή προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτινών X από το δείγμα ( φθορισμός ) των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτινών X - εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή , όπου και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που στη συνέχεια ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακή στον ADC και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από την ενέργεια τους προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος ( ποιοτική ανάλυση από δε την ένταση τους η σύσταση του δείγματος ( ποσοτική ανάλυση )

### ***Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση.***

Η ποιοτική ανάλυση ( εύρεση των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα ) είναι αρκετά ταχεία : μέσα σε 1-10 min είναι δυνατόν να προσδιορισθούν δεκάδες στοιχεία σε ένα δείγμα χωρίς καμία προκατεργασία. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η πολυστοιχειακοτητά της ( ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων στο ίδιο φάσμα ) που δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων που δεν αναμενόταν σε ένα δείγμα.

Η ποσοτική ανάλυση είναι στις περισσότερες περιπτώσεις πιο περίπλοκη. Η ένταση των ακτινών – X που καταγράφονται για ένα στοιχείο εξαρτώνται όχι μόνο από τη συγκέντρωση του αλλά και από τη βασική σύσταση ( μήτρα ) του δείγματος. Διαφορετική βασική σύσταση προξενεί διαφορετική απορρόφηση δίνοντας διαφορετική ένταση ακόμη και αν η συγκέντρωση του αναλυόμενου στοιχείου παραμένει η ίδια. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί είτε με την χρήση κατάλληλων προτύπων είτε με την ανάπτυξη κατάλληλου υπολογιστικού λογισμικού για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων. Τα πρότυπα μπορούν να αγοραστούν από διεθνείς οργανισμούς ή να παρασκευασθούν από τον χρήστη και πρέπει να έχουν παρόμοια βασική σύσταση με τα αναλυόμενα δείγματα. Η ανάπτυξη του υπολογιστικού λογισμικού απαιτεί ειδικές γνώσεις για

τις ακτίνες X και για αυτό συνήθως προσφέρεται έτοιμο από την εταιρεία-κατασκευαστή του οργάνου.

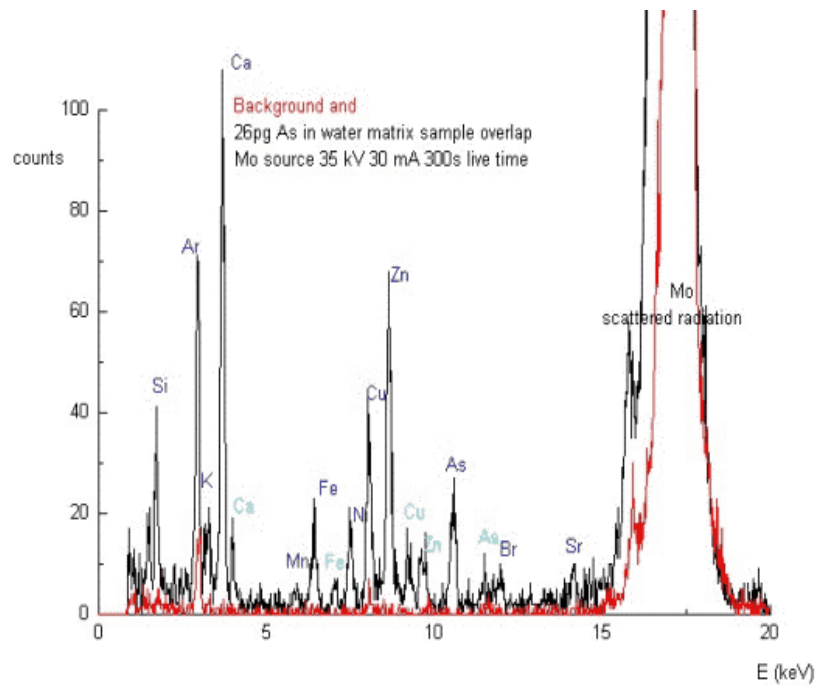
Η σχετικά απόκλιση κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 5-10 % για τα μεσαίου και υψηλού ατομικού αριθμού στοιχεία ενώ με πιο προσεκτική προετοιμασία και βαθμονόμηση μπορεί να φτάσει στο 0,3 – 1 %. Για τα ελαφρύτερα στοιχεία τα αποτελέσματα είναι σαφώς υποδιέστερα. Ο χρόνος μέτρησης είναι συνήθως μερικά λεπτά της ώρας. Τα αποτελέσματα εξαρτώνται από τον αριθμό των καταγραφόμενων ακτινών X και μπορούν να βελτιωθούν με επιμήκυνση του χρόνου μέτρησης. Η στατιστική αβεβαιότητα  $S_N$  των καταγραφόμενων ακτινών X δίνεται ως η τετραγωνική ρίζα του καταμετρούμενου αριθμού  $N$  των ακτινών X.

Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης εξαρτώνται τόσο από το μετρούμενο στοιχείο όσο και από τη μήτρα του δείγματος και βρίσκονται συνήθως στην περιοχή των ppm

### ***TXRF***

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία ειδική τεχνική φθορισμομετρία ακτινών X. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικό ανακλαστήρα (επίπεδο γυαλί χαλαζία) και ακτινοβολείται υπό πολύ μικρή γωνία (μικρότερης της 1 μοίρας). Υπό τις συνθήκες αυτές οι πρωτογενείς ακτίνες X υφίστανται ολική ανάκλαση πάνω στον χαλαζία και απομακρύνονται προς συγκεκριμένη κατεύθυνση. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των πρωτογενών ακτινών X που εισχωρούν στον ανιχνευτή, άρα και ο θόρυβος από αυτές. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται καλύτερα όρια ανίχνευσης που φθάνουν στην περιοχή των  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .





Χαρακτηριστικό φάσμα TXRF

### **Πλεονεκτήματα**

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι :

- Ανιχνεύει εξαιρετικά μικρές ποσότητες μάζας ( ng ή mg )
- Είναι πολυστοιχειακή , σημαίνοντας ότι μπορεί αυθόρμητα ( σε ένα φάσμα ) να αναλύσει περίπου όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό υψηλότερο από το Μαγνήσιο ( για φασματόμετρα χωρίς κενό )
- Έχει την ικανότητα της απευθείας ανάλυσης στερεών αποθεμάτων ( π.χ. μεμβρανών )
- Ο χρόνος ανάλυσης είναι πολύ μικρός ( τυπικά 100-400s )

### **Εφαρμογές**

Ένας κύριος τομέας εφαρμογής της XRF είναι η ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων . Αυτό οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα της TXRF να αναλύει απ’ ευθείας στερεά δείγματα που δεν έχουν υποστεί καμία ειδική προκατεργασία και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η λήψη δειγμάτων εδάφους με τη χρήση γεωτρύπανου δίνει τη δυνατότητα μελέτης της μεταβολής της σύστασης σε συνάρτηση με το βάθος. Συνήθως γίνεται μία προετοιμασία του δείγματος με κονιορτοποίηση , με σκοπό να αποφευχθούν μακροσκοπικές ανομοιογένειες καθώς και σφάλματα που οφείλονται στην ανώμαλη επιφάνεια του πρωταρχικού δείγματος. Μια ειδική περίπτωση ανάλυσης γεωλογικών δειγμάτων είναι ασφαλώς και η επί τόπου ανάλυση τμημάτων επιφάνειας της σελήνης και του Άρη με συστήματα XRF που στάλθηκαν με διαστημόπλοια.

Ένας δεύτερος τομέας όπου η XRF βρίσκει ευρεία εφαρμογή είναι σε απ’ ευθείας αναλύσεις στη γραμμή παραγωγής ( on stream analysis ) . Σε αυτές τις αναλύσεις γίνεται συνεχής έλεγχος υλικών που μεταφέρονται είτε μέσα σε αγωγούς είτε με κινούμενους ιμάντες. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει σε αυτού του είδους τις αναλύσεις είναι ο σύντομος χρόνος που απαιτεί για ανάλυση (λιγότερο από ένα λεπτό ) , δυνατότητα αυτοματοποίησης και συνεργασίας με ηλεκτρονικό υπολογιστή, χρήση συσκευών που μπορούν να λειτουργήσουν και σε συνθήκες βιομηχανικής παραγωγής καθώς και το γεγονός ότι δεν απαιτείται επαφή του δείγματος με το αναλυόμενο υλικό.

Άλλη κατηγορία αναλύσεων όπου συχνά χρησιμοποιείται η XRF είναι η ιχνοστοιχειακή ανάλυση. Τα δείγματα που συνηθέστερα αναλύονται είναι υγρά ( αφού υποστούν κατάλληλη επεξεργασία ) ( φυσικά νερά, απόβλητα, βιολογικά υγρά κ.λ.π. ) στερεά αιωρούμενα σωματίδια ή βιολογικά δείγματα. Τέλος αξίζουν να αναφερθούν οι εφαρμογές της μεθόδου αυτής στην ανάλυση κραμάτων , κεραμικών, αντικειμένων, αρχαίων αντικειμένων καθώς και στη μέτρηση του πάχους επιφανειακών στρωμάτων, σε επιμεταλλωμένα δείγματα.

Στην ανάλυση υγρών αναφέρθηκε ήδη η ανάλυση θείου σε καύσιμα. Διάφορα ιχνοστοιχεία αναλύονται και σε υδατικά διαλύματα. Εφόσον οι συγκεντρώσεις τους είναι πολύ μικρές ένα στάδιο διαχωρισμού και

προσυγκέντρωσης είναι απαραίτητο για να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα ( χαμηλότερα όρια ανίχνευσης )

Στην κατηγορία των αναλύσεων με ακτίνες - X ανήκει και η στοιχειακή Μικροανάλυση με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο. Στην περίπτωση αυτή η διέγερση του δείγματος γίνεται με ταχεία ηλεκτρόνια. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ο υψηλός θόρυβος από την απότομη επιβράδυνση των ηλεκτρονίων που οδηγεί σε χειρότερα όρια ανίχνευσης. Πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα στοιχειακής χαρτογράφησης του δείγματος σε κλίμακα  $\mu\text{m}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΙΟΝΤΩΝ - PVC

Για τη δημιουργία των εκλεκτικών μεμβρανών δημιουργήθηκαν δύο ξεχωριστά διαλύματα :

**2 Διάλυμα Α΄ :** Μέσα σε γυάλινο μικρό δοκιμαστικό σωλήνα με πώμα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες : Σε 5 ml THF ( οργανικός διαλύτης ) διαλύθηκαν 20 mg PVC ( μεμβρανική μήτρα ), 25 mg dibutyl phthalate ( πλαστικοποιητής ) και 5mg 5,5 dithiobis ( DTBNBA -ιονοφόρο ). Ακολούθησε πολύ καλή ανάδευση ώστε να επέλθει πλήρη διάλυση των στερεών συστατικών.

*Σημείωση:* Μετά τη δημιουργία του διαλύματος Α΄ αφήνουμε να περάσουν περίπου 20 ημέρες έως ότου το διάλυμα αποκτήσει χρώμα κίτρινο ( από διαυγές ) όπου και θα έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση του πολυμερισμού και θα έχει αποκτηθεί η μέγιστη απόδοση.

**Διάλυμα Β΄ ( Διάλυμα Συμπλοκοποιητή ) :** Μέσα σε γυάλινο μικρό δοκιμαστικό σωλήνα με πώμα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες : 3mg από κάθε συμπλοκοποιητή και 2ml αποσταγμένο νερό . Ακολουθεί καλή ανάδευση του διαλύματος ώστε να παραχθεί ομοιογενές μείγμα χωρίς την παρουσία αδιάλυτου συμπλοκοποιητή. Σε περίπτωση που δεν διαλύεται η ποσότητα του

συμπλοκοποιητή τότε το διάλυμα ή θερμαίνεται ελαφρώς ή εφαρμόζονται σε αυτό υπέρηχοι για περίπου 5 λεπτά.

### *Παρασκευή Μembrάνης.*

Σε ανακλαστήρα (30mm διάμετρο) ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και αφού είχε καθαριστεί καλά ,για αποφυγή σκόνης, με διάλυμα ακετόνης , τοποθετούμε ποσότητα 6ml από το διάλυμα Β΄( συμπλοκοποιητή ) με τη μορφή σταγόνας ακριβώς στο κέντρο του ανακλαστήρα. Ακριβώς από πάνω βάζουμε ποσότητα 10ml από το διάλυμα Α΄ σε μορφή σταγόνας προσπαθώντας να πετύχουμε καλή ανάμειξη ανάμεσα στις δύο σταγόνες. Πρέπει να προσέξουμε έτσι ώστε η παραγόμενη μεμβράνη να μην καλύπτει μεγάλο χώρο πάνω στον ανακλαστήρα γιατί μπορεί να αυξάνεται η επιφάνεια της αλλά μειώνεται η ικανότητα της να δεσμεύει ιόντα, όπως και η μηχανική της προσρόφηση πάνω στον ανακλαστήρα. Μετά τη δημιουργία της μεμβράνης , αφήνεται για περίπου μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να μετατραπεί τελείως σε στερεή μεμβράνη. Η συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να επιταχυνθεί εκθέτοντας τη μεμβράνη σε φως χωρίς να αλλάξουν οι χημικές και μηχανικές της ιδιότητες.

**Οι συμπλοκοποιητές οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν και είχαν επιλεγεί λόγω αναφοράς σε βιβλιογραφία ήταν οι εξής :**

<i><b>Ένωση</b></i>	<i><b>Μοριακός Τύπος</b></i>	<i><b>Product Number</b></i>
Dithizone	$C_{13}H_{12}N_4S$	Fl: 43820
Hedta	$C_{10}H_{18}N_2O_7$	Fl :54215
1,4,7,10,13,16- Hexaazacyclooctadecane ( 18ane )	$C_{18}H_{42}N_6$	Fl: 52045
Thiourea	$CH_4N_2S$	Fl : 33717

Citric acid	$C_6H_8O_7$	MCW : 0627
DOTA	$C_{16}H_{28}N_4O_8 \cdot xH_2O$	Fl : 86734
3,3' - Dimethoxybenzidine	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	Fl: 33430
4-( 2- pyridylazo ) resorcinol	$C_{11}H_9N_3O_2$	Fl : 82970
Phenyl acetate	$C_8H_8O_2$	Ald : 108723
Triethylphosphine oxide	$C_{24}H_{51}OP$	Fl: 00676
Antipyrin	$C_{11}H_{12}N_2O$	Ald : 91353
Chlorpromazine	$C_{17}H_{19}ClN_2S \cdot HCl$	L : 437905
Dibenzoylmethane	$C_{15}H_{12}O_2$	Fl : 33570
1-Nitroso-2- naphthol	$C_{10}H_7NO_2$	Fl: 73910
N-Benzoyl-N- phenylhydroxylamine	$C_{13}H_{11}NO_2$	Fl : 13045
Morin Hydrate	$C_{15}H_{10}O_7 \cdot xH_2O$	Fl : 69870
4-Dimethylamine-benzalrhodanin	$C_{12}H_{12}N_2OS_2$	Fl: 39090
Methyl Catechol	$C_9H_{13}NO_2HCl$	Ald : 31944
4- Aminosalicylic acid	$C_7H_7NO_3$	Ald : 17960
N,N,N',N' – Tetraacetic acid	$C_{11}H_{18}N_2O_8$	Ald : 31994
4-Nitrocatechol	$C_6H_3NO_2$	Ald : 15553
TTHA	$C_{18}H_{30}N_4O_{12}$	FI : 90471
HMDTA	$C_{14}H_{24}N_2O_8$	FI : 33020

Όπου FI : Fluka Chemika

Ald : Aldrich

## **2.2 Εξέταση συμπεριφοράς της μεμβράνης παρουσίας ζεύγους συμπλοκοποιητών:**

Για την πειραματική διαδικασία όπου έχουμε ανάμειξη δύο συμπλοκοποιητών η διαδικασία παραμένει ως αναφέρεται παραπάνω όσον αφορά τη δημιουργία των δύο διαλυμάτων αλλά πάνω στον ανακλαστήρα αντί για ποσότητα 6ml από κάθε συμπλοκοποιητή χρησιμοποιούμε 3ml από τον κάθε ένα και η διαδικασία συνεχίζεται ως έχει.

**Τα ζεύγη συμπλοκοποιητών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :**

Η επιλογή των συγκεκριμένων ζευγών δεν ήταν τυχαία. Λαμβάνοντας υπόψη τη συμπεριφορά που είχαν ξεχωριστά σε σχέση με την πρόσληψη Ουρανίου, τα ζεύγη τα οποία είχαν δημιουργηθεί ήταν ανάμεσα σε συμπλοκοποιητές οι οποίοι εμφάνιζαν υψηλές αποδόσεις ( τιμή απόδοσης πάνω από 210 counts/s ), σε συμπλοκοποιητές που εμφάνιζαν χαμηλές αποδόσεις ( τιμή απόδοσης κάτω από 130 counts/ s ) και σε μεικτά ζευγάρια αποδοτικών και μη ως προς το Ουράνιο συμπλοκοποιητών . Στην συνέχεια επιλέχθηκαν τα ζεύγη βάση κυρίως των ενεργών ομάδων που περιείχαν στο μόριο τους όπως άτομα θείου S , αζώτου N, οξυγόνου O, αρωματικούς δακτυλίους . Επιλέχθηκαν συμπλοκοποιητές οι οποίοι περιείχαν παρόμοιες χημικές δομές και ενεργές ομάδες και εξετάστηκε η συμπεριφορά τους κατά την ανάμειξη τους σε αναλογία 50 – 50 % τόσο ανάμεσα τους , όσο και με τη συμπεριφορά που έδειξαν σαν ξεχωριστά

<b>Ζεύγη συμπλοκοποιητών</b>	<b>Αναλογία mole</b>
Dianicidin- Resorcinol	0.47-0.53
Dianocidin – Morin	0.55-0.45
Morin- Resorcinol	0.42-0.58
Resorcinol- Hedta	0.56-0.44
Morin – Citric	0.39-0.61
18ane- Dianicidin	0.42-0.58
Thiourea – Dota	0.84-0.16
18ane- Citric	0.36-0.64
Citric- Hedta	0.59-0.41
Dithizone- Thiourea	0.77-0.23
Dithizone- Benzyl	0.54-0.46
Dithizone – Chlorpromazine	0.64-0.36
Thiourea- Benzyl	0.80-0.20
Thiourea- Chlorpromazine	0.86-0.14
Benzyl- Chlorpromazine	0.60-0.40
Citric- Dibenzoylmethane	0.54-0.46

Citric- N benzoyl-N-phenylhydroxylamine	0.53-0.47
Citric- Phenyl acetate	0.41-0.59
Dibenzoylmethane- N Benzoyl	0.49-0.51
Dibenzoylmethane- Trioctylphosphine	0.62-0.38
N-benzoyl- Morin	0.59-0.41
N-Benzoyl- Phenyl acetate	0.39-0.61
Morin- Phenyl acetate	0.31-0.69
N-Benzoyl- Trioctylphosphine	0.63-0.37
Morin- Trioctylphosphine	0.55-0.45
Phenyl acetate- Trioctylphosphine	0.73-0.27
18ane- DOTA	0.54-0.46
18ane – Resorcinol	0.39-0.61
18ane- Antipyrin	0.36-0.64
Dota – Resorcinol	0.35-0.65
Dota – Antipyrin	0.32-0.68
Resorcinol – Antipyrin	0.47-0.53
Citric- trioctylphosphine	0.66-0.34
Dibenzoylmethane- Morin	0.58-0.42
Dibenzoylmethane- Phenyl Acetate	0.38-0.62

### 2.3 Εύρεση καλύτερης αναλογίας συμπλοκοποιητών :

Μετά από την εύρεση του καλύτερου ζεύγους των δύο συμπλοκοποιητών ( dithizone- thiourea ) ακολουθήθηκε πείραμα για την εύρεση της καλύτερης αναλογίας ανάμεσα στους δύο συμπλοκοποιητές : Οι ποσότητες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν από κάθε συμπλοκοποιητή δίνονται παρακάτω.

Τα ποσοστά που χρησιμοποιήθηκαν είχαν σαν στόχο να καλύψουν όλο το εύρος ποσοτήτων των δύο συμπλοκοποιητών επικεντρώνοντας περισσότερο την



προσοχή στην περιοχή από 0-100 % έως 50-50 % dithizone- thiourea αντίστοιχα η οποία εμφάνιζε τη μεγαλύτερη απόδοση. Επίσης η διαδικασία παραγωγής της μεμβράνης παραμένει ως έχει με τη μόνη διαφορά να είναι οι ποσότητες των συμπλοκοποιητών που χρησιμοποιούνται οι οποίες αναφέρονται παρακάτω :

#### Dithizone- thiourea

Αναλογία όγκου ( μl )	Ποσοστό ( % )	Αναλογία mole
0 - 6	0-100	0-1
1.25 –4.75	17-73	0.06-0.94
1 – 5	21-79	0.07-0.93
1.5- 4.5	25-75	0.09-0.91
2- 4	33-66	0.13-0.87
3 - 3	50-50	0.23-0.77
4.5-1.5	75-25	0.47-0.53
6-0	100-0	1-0

Μετά από την επιλογή του καλύτερου ζεύγους συμπλοκοποίησης ( dithizone- thiourea ) τα υπόλοιπα πειράματα δοκιμής της απόδοσης της μεμβράνης έγιναν με το καλύτερο ζεύγος συμπλοκοποιητών.

#### 2.4 Παρασκευή Διαλύματος Ουρανίου

Σε ορισμένο όγκο απιονισμένου νερού δημιουργούμε γνωστές συγκεντρώσεις Ουρανίου . Οι συγκεντρώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι στα 50ppb όπου προέρχονται από τη διάλυση 50μl U σε 1000ml νερού. Ακολουθεί πολύ καλά ανάδευση του διαλύματος έτσι ώστε στο διάλυμα να υπάρχει καλή διάχυση των ιόντων Ουρανίου σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Ανάλογα παρασκευάζονται και όλες οι άλλες πρότυπες συγκεντρώσεις ( 5, 10, 20, 30 , 40 ppb ) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα γραμμικότητας.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γραμμικότητας για πόσιμο και θαλασσινό νερό.

## 2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Σε ένα πλαστικό ποτήρι προσθέτουμε 50ml διαλύματος Ουρανίου συγκέντρωσης 50ppb και τοποθετούμε τον ανακλαστήρα με τη σχηματισμένη μεμβράνη όπως αναφέρεται προηγούμενα. Η ποσότητα του διαλύματος πρέπει να είναι τόση ώστε να καλύπτεται όλος ο ανακλαστήρας από το υδατικό διάλυμα Ουρανίου. Το ποτήρι στη συνέχεια σκεπάζεται για την αποφυγή εναπόθεσης ξένων αιωρημάτων πάνω στη μεμβράνη που θα είχε σαν αποτέλεσμα τη παρουσία πάνω στη μεμβράνη ξένων ουσιών( π.χ σκόνης ) οι οποίες θα άλλαζαν τα αποτελέσματα της ανάλυσης , τόσο δίνοντας εσφαλμένα αποτελέσματα όσο και δυσκολεύοντας την ανάλυση από το όργανο. Στη συνέχεια το ποτήρι μεταφέρεται σε ειδική συσκευή ανάδευσης όπου τοποθετείται και αφήνεται για περίπου 20 ώρες. Η συγκεκριμένη συσκευή ανάδευσης λειτουργεί σε διάφορες ταχύτητες. Η ταχύτητα που χρησιμοποιήσαμε στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν σχετικά χαμηλή ώστε να αποφευχθεί τυχόν αποκόλληση της μεμβράνης από τον ανακλαστήρα λόγω της ανάδευσης. Επίσης η ανάδευση βοηθάει στην ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος σε όλη την έκταση του ποτηριού δίνοντας την κατάλληλη κινητικότητα σε όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Μετά το πέρας της χρονικής διάρκειας, σταματάει η ανάδευση , συλλέγονται τα ποτήρια με τα διαλύματα και ο ανακλαστήρας αφαιρείται από το διάλυμα προσεκτικά με τη χρήση πλαστικής τσιμπίδας και όχι με γυμνά χέρια για να αποφευχθεί η μεταφορά ιόντων πάνω στον ανακλαστήρα και τη μεμβράνη. Στη συνέχεια ο ανακλαστήρας τοποθετείται πάνω σε διηθητικό χαρτί όπου αφήνεται να στεγνώσει καλά και όταν διαπιστωθεί η πλήρης απομάκρυνση της υγρασίας και η ξήρανση της μεμβράνης τότε ο ανακλαστήρας με τη μεμβράνη είναι έτοιμη για ανάλυση στην TXRF. Η ξήρανση της μεμβράνης μπορεί να επιταχυνθεί με διάφορες διαδικασίες όπως έκθεση για μικρό χρονικό διάστημα σε ακτινοβολία IR και επίσης παροχή θερμού αέρα πάνω στον ανακλαστήρα χωρίς να υπάρξει μεταβολή στις χημικές ιδιότητες της μεμβράνης.

*Σημείωση :* Τα διαλύματα τα οποία περιείχαν θαλασσινό νερό πριν χρησιμοποιηθούν για οποιαδήποτε διαδικασία υπόκειντο σε μία απλή διήθηση ( με διηθητικό χαρτί ) για την απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων και ακαθαρσιών οι οποίες θα δυσχέραιναν την ανάλυση. Επίσης τα συγκεκριμένα δείγματα με θαλασσινό νερό, μετά το τέλος των 24 ωρών , και την απομάκρυνση του ανακλαστήρα από το ποτήρι , ο ανακλαστήρας πρέπει να ξεπλένεται με αποσταγμένο νερό για να φύγει το αλάτι που προέρχεται από τη θάλασσα και που δρα παρεμποδιστικά στην ανάλυση.

## **2.6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΓΙΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ :**

( Στις συγκεκριμένες πειραματικές διαδικασίες χρησιμοποιείται σαν διάλυμα συμπλοκοποιητών το ζεύγος dithizone- thiourea στην καλύτερη αναλογία η οποία βρέθηκε. Η περιεκτικότητα του διαλύματος Ουρανίου που χρησιμοποιούμε για την εύρεση της απόδοσης είναι αυτή που αναφέρεται παραπάνω κατά τη διαδικασία παρασκευής του διαλύματος Ουρανίου. )

### **2.6.1 Επίδραση του χρόνου στην αλλαγή της απόδοσης του Διαλύματος Α΄**

Δημιουργήθηκαν τρία ίδιας σύστασης αλλά σε διαφορετικές χρονικές περιόδου διαλύματα ( διάλυμα Α΄ ) και εξετάστηκε η συμπεριφορά τους ως προς την μεταβολή της απόδοσης της μεμβράνης σε σχέση με το χρόνο. Ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορούσε να βγει χωρίς να γίνει οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία προερχόνταν από οπτικές διαφορές των τριών διαλυμάτων, καθώς το παλαιότερο διάλυμα είχε ήδη αρχίσει να αποκτά χρώμα ( ελαφροκίτρινο ) σε σχέση με τα πρόσφατα διαλύματα. Στη συνέχεια με τη σειρά και τους και τα πρόσφατα διαλύματα με την έλευση του χρόνου είχαν και αυτά αλλάξει χρώμα πιστοποιώντας την αντίδραση των συστατικών.

Έτσι τα τρία ίδια διαλύματα που δημιουργήθηκαν είχαν μεταξύ τους χρονική διαφορά :

Το πιο πρόσφατο ήταν το Διάλυμα Α<sub>3</sub>΄ , μετά το Διάλυμα Α<sub>2</sub>΄ και τέλος το Διάλυμα Α<sub>1</sub>΄.

Η χρονική τους διαφορά ήταν η εξής :

Διάλυμα Α<sub>1</sub>΄ 30 ημέρες

Διάλυμα Α<sub>2</sub>΄ 14 ημέρες

Διάλυμα A<sub>3</sub>’ 0 ημέρες.

### 2.6.2 Επίδραση της σύστασης του διαλύματος A’

Η αναλογία ποσοτήτων του διαλύματος A’ που χρησιμοποιόταν ήταν :

Αναλογία	Μάζα
50 % πλαστικοποιητή ( dibutyl phthalate )	25mg
40 % μεμβρανική μήτρα ( PVC )	20mg
10 % ιονοφόρο ( DTNBA )	5mg

Βάση βιβλιογραφικών δεδομένων δοκιμάστηκαν οι ακόλουθες αναλογίες . Τα παρακάτω διαλύματα παρασκευάστηκαν ταυτόχρονα κάτω από ακριβώς τις ίδιες συνθήκες. ΟΙ μετρήσεις που πάρθηκαν ήταν μετά από 1 ημέρα παρασκευής όπως και μετά από την πάροδο 10 ημερών από την παρασκευή τους . Η διαφορά που παρατηρήθηκε στο χρώμα τους ( λευκή την 1<sup>η</sup> μέρα και κίτρινη την 10<sup>η</sup> πιστοποιούσε την πραγματοποίηση της αντίδρασης ανάμεσα στα συστατικά.

Διάλυμα PVC<sub>1</sub>

66 % πλαστικοποιητή	( dibutyl phthalate )	33mg
33 % μεμβρανική μήτρα	( PVC )	16.5mg
1 % ιονοφόρο	( DTNBA )	0.5mg

Διάλυμα PVC<sub>2</sub>

64 % πλαστικοποιητή	( dibutyl phthalate )	32.mg
32 % Μεμβρανική μήτρα	( PVC )	16 mg
4 % ιονοφόρο	( DTNBA )	2 mg

#### Διάλυμα PVC<sub>3</sub>

50 % πλαστικοποιητή	( dibutyl phthalate )	25mg
30 % μεμβρανική μήτρα	( PVC )	15mg
20 % ιονοφόρο	( DTNBA )	10 mg

### 2.6.3 Επίδραση διάφορων παραμέτρων στην απόδοση της μεμβράνης

Οι παράγοντες οι οποίοι διερευνήθηκαν ήταν οι ακόλουθοι :

*A) Υπέρηχοι*

*B ) Θέρμανση*

*Γ ) Ακτινοβολία IR*

*Δ) Ακτινοβολία UV*

**A) Υπέρηχοι :** Εφαρμόστηκαν υπέρηχοι σε ποσότητα του διαλύματος Α' ( 4 ίδιας σύστασης διαλύματα με χρονική διαφορά παρασκευής ) σε ειδικό μηχάνημα **παραγωγής υπερήχων** για 15 περίπου λεπτά. Το διάλυμα ήταν τοποθετημένο μέσα σε υδατόλουτρο για αποφυγή κραδασμών και τυχόν θραύσης λόγω της επίδρασης των υπερήχων.

**B) Θέρμανση :** Το διάλυμα Α' ( 4 ίδιας σύστασης διαλύματα με χρονική διαφορά παρασκευής ) τοποθετήθηκε σε φούρνο όπου και θερμάνθηκε στους 80 °C για 72 h . Το διάλυμα πρέπει να είναι πολύ καλά κλεισμένο διότι το THF σαν οργανικός διαλύτης είναι ιδιαίτερα πτητικός και εξατμίζεται σχετικά εύκολα. Η θερμοκρασία επίσης του φούρνου επιλέχθηκε να είναι σχετικά χαμηλή λόγω του ότι σε υψηλές θερμοκρασίες υπήρχε περίπτωση εξαέρωσης του διαλύματος. Μετά το τέλος της θέρμανσης το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει και μετά χρησιμοποιείται στην παραγωγή των μεμβρανών.

**Γ ) Ακτινοβολία IR( Infrared Radiation ) .** Η συνολική έκθεση του διαλύματος σε υπέρυθρη ακτινοβολία ήταν 5 ώρες. Ανά μία ώρα ακτινοβολήσης το διάλυμα απομακρυνόταν από τις ακτίνες και αφού επανερχόταν σε θερμοκρασία δωματίου μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μεμβρανών. Η απόσταση ανάμεσα στη λάμπα IR και το δείγμα μας το οποίο βρισκόταν σε γυάλινο σωλήνα με πάχος ήταν περίπου 40cm. Μικρότερη απόσταση έχει σαν αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του διαλύματος και τυχόν εξάτμιση του, ενώ σε πολύ μεγαλύτερες αποστάσεις δεν είναι τόσο αποτελεσματική η χρήση της ακτινοβολίας.

**Δ ) Ακτινοβολία UV( Ultraviolet radiation ) .** Εφαρμόστηκε ακτινοβολία UV σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος ( 254 και 356 nm ) από μία λυχνία UV για συνολικό χρόνο ακτινοβολήσης 5 ωρών. Ανά μία ώρα το διάλυμα απομακρυνόταν από την ακτινοβολία και αμέσως μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την Παρασκευή της μεμβράνης . Η απόσταση ανάμεσα στη λυχνία UV και το δείγμα μας ήταν περίπου 15 cm. Η απόσταση δεν ήταν ρυθμιζόμενη αλλά λόγω κατασκευής της συγκεκριμένης συσκευής. Η λυχνία ήταν τύπου VL-6.LC και λειτουργούσε με ισχύ στα 6 Watt.

#### **2.6.4 Εισαγωγή ποσότητας Μετάλλου στο Διάλυμα Α' και στο Διάλυμα Β'**

**A)** Σε μέρος από το διάλυμα Α' που έχει παρασκευαστεί προστίθεται ποσότητα μετάλλου ίση με 0.002gr ή 2mg. Το μείγμα το οποίο δημιουργείται αναδεύεται καλά ώστε να διαλυθεί το μέταλλο όσο καλύτερα γίνεται.

Στην συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία που αναφέρεται παραπάνω με την προσθήκη 10ml από το νέο διάλυμα και 6ml από το μείγμα του συμπλοκοποιητή για την Παρασκευή της μεμβράνης .

**B )** Σε ποσότητα του διαλύματος Β' ( συμπλοκοποιητή ) προσθέσαμε 2mg από κάθε μέταλλο . Ακολούθησε καλή ανάδευση για πλήρη διαλυτοποίηση. Στην συνέχεια ακολουθείται η ίδια διαδικασία που αναφέρεται παραπάνω με την

προσθήκη 10ml από το διάλυμα Α΄ και 6ml από το νέο διάλυμα του συμπλοκοποιητή για την Παρασκευή της μεμβράνης .

Τα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και για τις δύο διαδικασίες ήταν τα εξής :

Αλουμίνιο ( Al ), Σιδηρος , ( Fe ), Μανγήσιο ( Mg ), Νικέλιο ( Ni ), Τιτάνιο ( Ti ), Άνθρακας ( C ) και Πυρίτιο ( Si ) .

## 2.7 Τεχνική TXRF

Μετά την ξήρανση της μεμβράνης ο ανακλαστήρας μεταφέρεται για ανάλυση στην TXRF. Τοποθετούμε τον ανακλαστήρα με προσοχή , χωρίς να ακουμπήσουμε τον ανακλαστήρα στο μέρος της μεμβράνης , με την μεμβράνη να ακουμπάει πάνω στο ‘ μάτι ’ του οργάνου. Στη συνέχεια ανοίγουμε το όργανο και αφού ορίσουμε σαν χρόνο ακτινοβολήσης τα 100sec στην οθόνη του υπολογιστή παίρνουμε το φάσμα ακτινοβολήσης της συγκεκριμένης μεμβράνης. Σε κάθε είδος πειράματος πρέπει να τονίσουμε ότι χρησιμοποιήσαμε 3 μεμβράνες για κάθε δείγμα για να έχουμε καλύτερη επαναληψιμότητα και ακρίβεια στα αποτελέσματα μας.

Μετά το τέλος της ανάλυσης ο ανακλαστήρας καθαρίζεται πολύ εύκολα καθώς η μεμβράνη αφαιρείται από τον ανακλαστήρα με καθαρισμό με διάλυμα αιθανόλης χωρίς να αφήνει κανένα ίχνος υπολείμματος πάνω στον ανακλαστήρα.

Όσον αφορά την οργανολογία τη συγκεκριμένης συσκευής TXRF για την παραγωγή της κύριας X- ray δέσμης χρησιμοποιήθηκε μία πηγή λεπτής εστίασης X-ray Μολυβδενίου με μία γεννήτρια Seifert 150- Debyelex 3000 υψηλής τάσης , σε μία τάση 55kV και ρεύματος 20mA. Η ολική ανάκλαση των ακτινών X έγινε με μία μονάδα η οποία δημιουργήθηκε στο Wien Atom Institute. Οι παραγόμενες ακτίνες 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 για κάθε φάσμα, και ο χρόνος ανάλυσης ήταν 100s. Η εμφάνιση των κορυφών και η αφαίρεση υποστρωμάτων έγινε από το υπολογιστικό πρόγραμμα AXIL το οποίο διανεμήθηκε από τον ΙΑΕΑ (International Atomic Energy Agency )



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

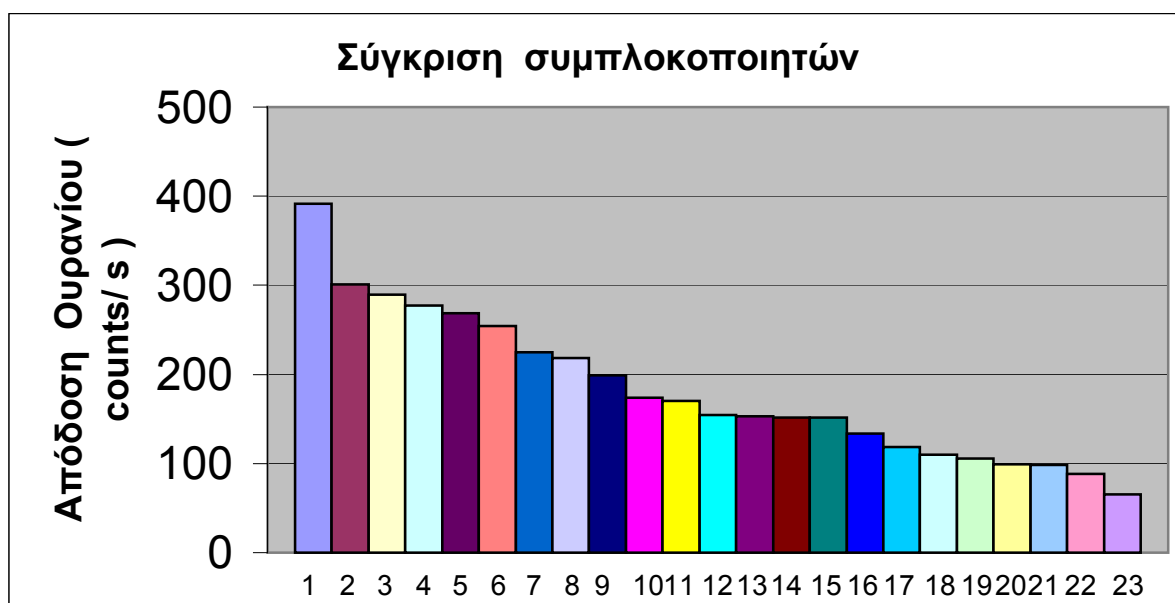
#### 3.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΛΥΤΕΡΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΗ :

Χρησιμοποιήθηκαν 23 διαφορετικοί συμπλοκοποιητές οι οποίοι είχαν επιλεγεί βάση βιβλιογραφικής αναφοράς , και οι οποίοι έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα όσο αφορά την απόδοση που είχαν σε σχέση με τη δέσμευση του Ουρανίου σε διάλυμα συγκέντρωσης 50ppb. Τα αποτελέσματα ήταν τα εξής :

Θέση	Όνομα	Απόδοση ( counts / s )
( 1 )	Dianicidin	392
( 2 )	1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecane ( 18ane )	301
( 3 )	4- (2-pyridylazo- Resorcinol )	290
( 4 )	Chlorpromazine	278
( 5 )	Dithizone	269
( 6 )	Morin	254
( 7 )	Thiourea	225
( 8 )	HMDTA	219
( 9 )	Trioctylphosphine	199
( 10 )	N- Benzoyl-N phenylhydroxylamine	174
( 11 )	1-Nitroso-2 –Naphthol	170
( 12 )	Dibenzoylmethane	154
( 13 )	TTHA	153
( 14 )	4-Dimethylamine- benzalhdamin	152
( 15 )	Antipyrin	151

( 16 )	DOTA	134
( 17 )	4-Aminosalicylic acid	118
( 18 )	HEDTA	110
( 19 )	Phenyl Acetate	106
( 20 )	N,N,N',N' – Tetraacetic acid	99
( 21 )	Citric acid	98
( 22 )	4-Methyl catechol	89
( 23 )	1-Nitrocatechol	66

Η γραφική απεικόνιση του συγκεκριμένου πίνακα είναι η εξής :



Θέλοντας να κάνουμε μία πρώτη εκτίμηση των αποτελεσμάτων μας βλέπουμε ότι υπάρχει ήδη ένας συμπλοκοποιητής ο οποίος εμφανίζει ιδιαίτερη υψηλή τάση για τη δέσμευση του Ουρανίου , και αυτός είναι η dianicidin. Όπως

βλέπουμε υπάρχει ένα ευρύ φάσμα από συμπλοκοποιητές μερικοί από τους οποίους εμφανίζουν αρκετά υψηλές αποδόσεις ( μέχρι και τη θέση 9 ) αλλά και αρκετοί οι οποίοι είναι λιγότερο αποτελεσματικοί ως προς τη δέσμευση του Ουρανίου ( θέση 16-23 ) .

Προσπαθώντας να δώσουμε μία πρώτη ερμηνεία των αποτελεσμάτων μπορούμε να κατατάξουμε τους συμπλοκοποιητές σε κατηγορίες οι οποίες σχετίζονται με την παρουσία ενεργών ομάδων στο μόριο τους, δηλ ατόμων ή ενώσεων οι οποίες είναι υπεύθυνες βάση της χημικής δομής τους για τη δημιουργία αντιδράσεων συμπλοκοποίησης του Ουρανίου. Τέτοια άτομα είναι το θείο S, το Άζωτο N και το Οξυγόνο O δηλαδή άτομα τα οποία λόγω συμπεριφοράς τους ως δότες ηλεκτρονίων και λόγω περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου έχουν την τάση να έλκουν ηλεκτροθετικά στοιχεία ( μεταλλικά ) όπως είναι στην περίπτωση μας το κατιόν του Ουράνιο (  $\text{UO}_2^{2+}$  ). Σαν ενεργή ομάδα μπορούμε να θεωρήσουμε τυχόν βενζολικούς δακτυλίους, ή ετεροκυκλικά μόρια ( εκτός από άνθρακα περιέχουν και άλλα στοιχεία στο δακτύλιο όπως άζωτο και οξυγόνο ) υποκατεστημένα ή μη. Όσο αφορά του βενζολικούς δακτυλίους το απεντοπισμένο ηλεκτρονιακό φορτίο το οποίο υπάρχει μέσα στο δακτύλιο καθιστά την ένωση ιδιαίτερα σταθερή με αποτέλεσμα να μην έχει ιδιαίτερη δραστηρότητα παρόλα αυτά όμως η υποκατατάσταση ιδιαίτερα δραστικών ομάδων πάνω στο μόριο του μπορεί να την ενεργοποιήσει αρκετά. Όσο αφορά τα ετεροκυκλικά μόρια η παρουσία ετεροατόμων φαίνεται να ενεργοποιεί ιδιαίτερος τα συγκεκριμένα μόρια σε σχέση με τα αρωματικά μόρια , ιδιαίτερα αν το ετεροάτομο είναι ηλεκτροαρνητικό άτομο , όπως το άζωτο, το θείο και το οξυγόνο.

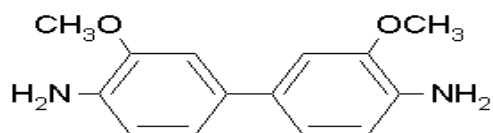
Παρακάτω παρατίθενται οι χημικές δομές όλων των συμπλοκοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν , τονίζοντας τις ιδιαίτερες δραστικές ομάδες τους.

Χημική δομή συμπλοκοποιητών :

Μοριακός Τύπος

*o*’-Dianicidin ( 3,3’- Dimethoxybenzidine )

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$



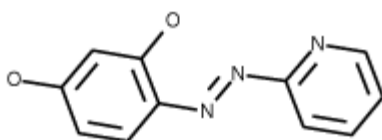
Ο συγκεκριμένος συμπλοκοποιητής επέδειξε την καλύτερη απόδοση μέσα στη μεμβράνη. Οι ενεργές ομάδες που περιέχει είναι δύο αρυλαμίνες ενωμένες με απλό δεσμό υποκατεστημένες και οι δύο με ένα άτομο μεθοξειδίου η καθεμία .

*1,4,7,10,13,16- Hexaazacyclooctadecane ( 18ane )*  $C_{18}H_{42}N_6$



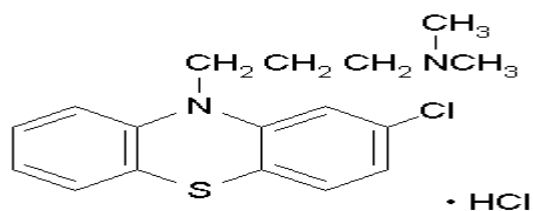
Ο δεύτερος σε σειρά απόδοση συμπλοκοποιητής ανήκει στην κατηγορία των ετεροκυκλικών ενώσεων ( κλειστή ανθρακική αλυσίδα με άτομα N σαν ετεροάτομα ) και περιέχει άτομα αζώτου το κάθε ένα από τα οποία περιέχει ένα ελεύθερο δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων διαθέσιμο .

*4- ( 2- pyridylazo ) resorcinol*  $C_{11}H_9N_3O_2$



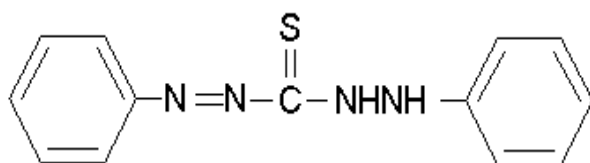
Η συγκεκριμένη χημική ένωση περιέχει ένα αρωματικό δακτύλιο υποκατεστημένο με δύο άτομα οξυγόνου ο οποίος ενώνεται με ένα δακτύλιο πυριδίνης χρησιμοποιώντας σαν μέσο σύνδεσης δύο άτομα αζώτου ενωμένα με διπλό δεσμό .

*Chlorpromazine*  $C_{17}H_{19}ClN_2S.HCl$



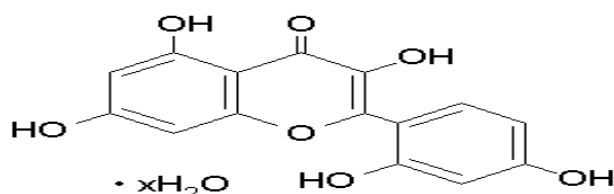
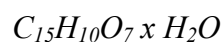
Η παραπάνω ένωση αποτελείται από δύο βενζολικούς δακτυλίους ( ο ένας υποκατεστημένος με άτομο χλωρίου ) ενωμένα με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο που περιέχει ένα άτομο αζώτου και θείου. Το άτομο του αζώτου είναι ενωμένο με ανθρακική αλυσίδα η οποία περιέχει ένα ακόμα μόριο αζώτου.

*Dithizone*



Η διθιζόνη αποτελείται από δύο υποκατεστημένους αρωματικούς δακτύλιους. Οι δύο δακτύλιοι ενώνονται παρουσία ατόμων αζώτου, από την μία μεριά με τη μορφή αμινών και από την άλλη σαν διάζωτο ενώσεις , περιέχοντας σαν μέσο σύνδεσης ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με ένα άτομο θείου.

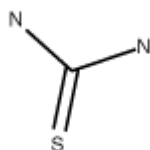
*Morin Hydrate*



Ο συγκεκριμένος υδρίτης περιέχει δύο υποκατεστημένους με δύο υδροξύλια βενζολικούς δακτυλίους και ένα πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με ένα

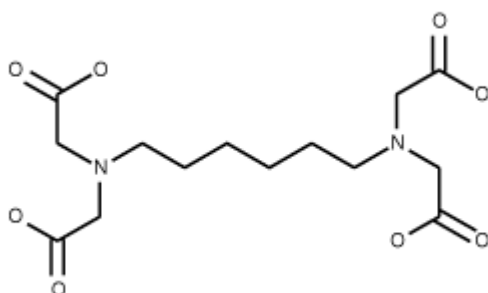
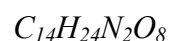
άτομο οξυγόνου, μία καρβονυλική ομάδα και ένα υποκατεστημένο υδροξύλιο. Η κύρια ομάδα λοιπόν περιορίζεται στη δραστικότητα των μορφών του οξυγόνου και στους τρεις δακτύλιους

*Thiourea*



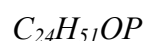
Ο πιο απλός συμπλοκοποιητής με το μικρότερο μοριακό βάρος, περιέχει δύο άτομα αζώτου με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια και ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων διαθέσιμο και ένα άτομο θείου ενωμένο με διπλό δεσμό με το μοναδικό άτομο άνθρακα.

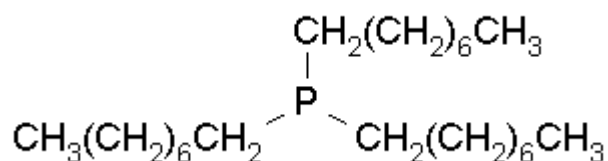
*HMDTA*



Η μακροκυκλική ένωση η οποία είναι συμμετρική περιέχει 4 καρβοξυλικές ομάδες και δύο άτομα αζώτου τα οποία είναι ενωμένα με τρία άτομα άνθρακα αφήνοντας διαθέσιμο ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

*Trioctylphosphine oxide*

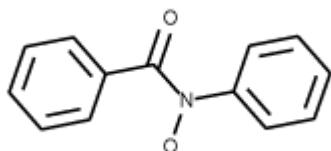




Η μοναδική ένωση που σαν μονή ενεργή ομάδα περιέχει ένα άτομο φωσφόρου το οποίο περιέχει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους . Επίσης περιέχει τρεις υποκατεστημένους βενζολικούς δακτύλιους με δύο μεθύλια ο κάθε ένας

*N- benzoyl –N – phenylhydroxylamine*

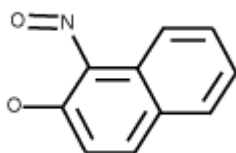
$C_{13}H_{11}NO_2$



Αυτή η ένωση περιέχει δύο αρωματικούς δακτυλίους και μία καρβονυλική ομάδα καθώς καθώς και ένα άτομο αζώτου ενωμένο με απλό δεσμό με άτομο οξυγόνου.

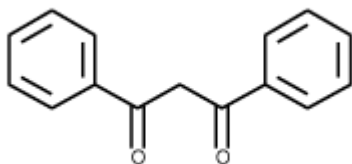
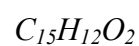
*1- Nitroso – 2 – naphthol*

$C_{10}H_7NO_2$



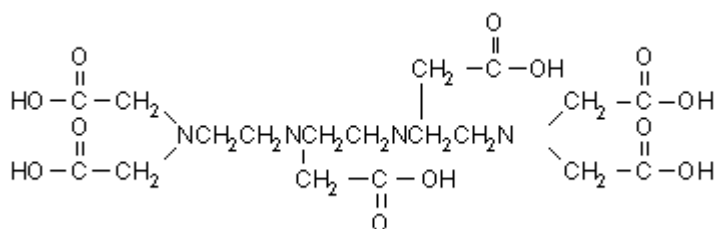
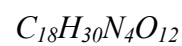
Μια πολυκυκλική αρωματική ένωση ( ναφθαλένιο ) η οποία είναι υποκατεστημένη με ένα διπλό δεσμό αζώτου – οξυγόνου και ένα άτομο οξυγόνου.

*Dibenzoylmethane*



Άλλο ένα συμμετρικό μόριο το οποίο περιέχει δύο βενζολικούς δακτυλίους υποκατεστημένους με δύο καρβονυλικές ενώσεις .

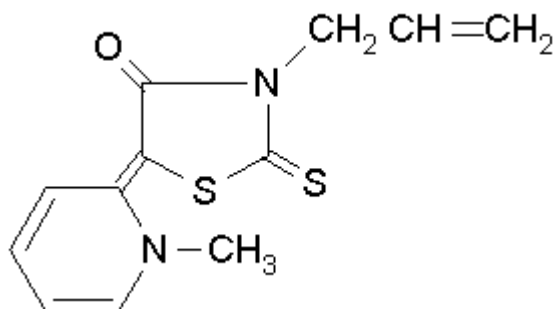
*TTHA*





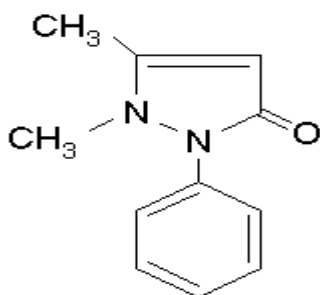
Ένα μακροκυκλικό μόριο το οποίο είναι επίσης συμμετρικό και περιέχει έξι καρβοξυλικά οξέα και 4 αμινομάδες.

5- ( 4- Dimethylaminobenzylidene )- rhodamine  $C_{12}H_{12}N_2OS_2$



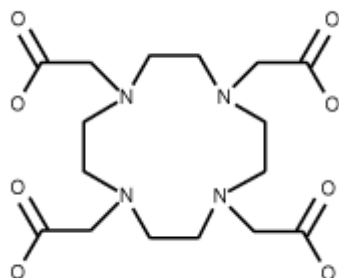
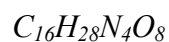
Μία ένωση που περιέχει ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο με άτομο αζώτου, και ένα άλλο ετεροκυκλικό δακτύλιο συνδεδεμένος με δύο άτομα θείου ένα άτομο αζώτου και ένα καρβονυλικό οξυγόνο.

Antipyrin  $C_{11}H_{12}N_2O$



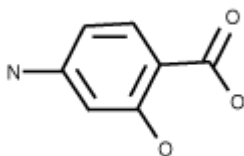
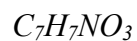
Η ένωση αυτή περιέχει ένα αρωματικό δακτύλιο συνδεδεμένο μέσω ενός ατόμου αζώτου με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου

1,4,7,10- Tetraazacyclododecane (DOTA)



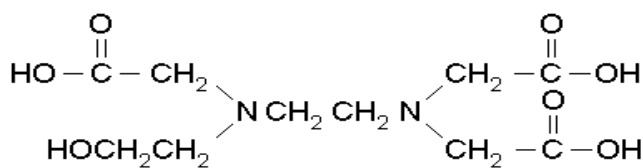
Άλλο ένα συμμετρικό μόριο το οποίο περιέχει 4 άτομα αζώτου ενωμένα με 4 καρβοξυλικά οξέα.

4- Aminosalicilic acid



Ένας αρωματικός δακτύλιος υποκατεστημένος με ένα άτομο αζώτου και τέσσερις καρβοξυλική ομάδα .

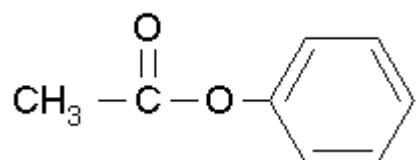
HEDTA



Ένα συμμετρικό μόριο το οποίο περιέχει 3 καρβοξυλικά οξέα , ένα υδροξύλιο και δύο άτομα αζώτου.

*Phenyl acetate*

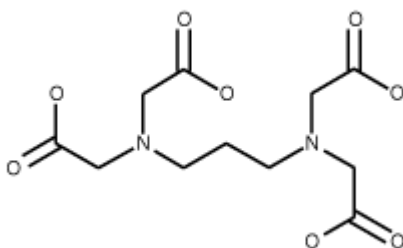
$C_8H_8O_2$



Ένας αρωματικός δακτύλιος υποκατεστημένος με αιθυλεστέρα

*N,N,N',N' - Tetraacetic acid*

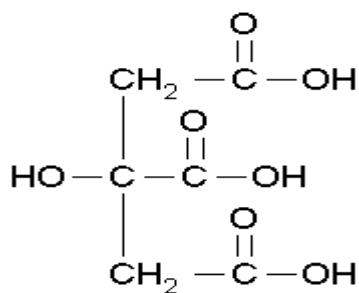
$C_{11}H_{18}N_2O_8$



Ένα συμμετρικό μόριο με 2 άτομα αζώτου και 4 καρβοξυλικές ομάδες

*Citric acid*

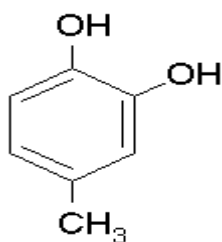
$C_6H_8O_7$



Η συγκεκριμένη ένωση ανήκει στην κατηγορία των υδροξυοξέων , περιέχοντας τρεις καρβοξυλικές ομάδες και μία υδροξυλομάδα.

*Methyl catechol*

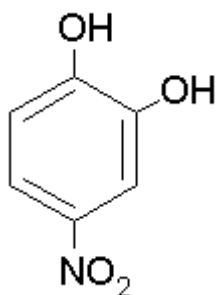
$C_7H_8O_2$



Ένας βενζολικός δακτύλιος , υποκατεστημένος με δύο υδροξύλιο και ένα μεθύλιο.

*1- Nitrocatechol*

$C_6H_3NO_2$



Ένας αρωματικός δακτύλιος υποκατεστημένος με δύο άτομα υδροξυλίου και μια νιτροομάδα.

Παρακάτω παρατίθενται ένας πίνακας ο οποίος περιέχει σε κατηγορίες τις δραστικές ομάδες που περιέχουν οι συμπλοκοποιητές συναρτήσει των αποδόσεων που εμφανίζουν.

<b>Ενώσεις – Ενεργές Ομάδες N , O ( άζωτο – οξυγόνο )</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )</b>
o- dianicidin	392
4- (2- pyridylazo) resorcinol	290
HMDTA	219
N- Benzoyl –N- phenylhydroxylamine	174
1- Nitroso-2-naphthol	170
TTHA	153
Antipyrin	151
Dota	134
4- Aminosalicylic acid	118
Hedta	110
NNN’N’- Tetraacetic acid	99
<b>Ενεργές ομάδες S, N ( θείο – άζωτο )</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )</b>
Chlorpromazine	278

Dithizone	269
Thiourea	225
4-Dimethylamine-benzalrhodanin	152
<b>Ενεργές ομάδες O ( οξυγόνο )</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )</b>
Morin	254
Dibenzoylmethane	154
Phenyl acetate	106
Citric acid	89
Methyl catechol	66
<b>Ενεργή ομάδα N ( άζωτο )</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts/s )</b>
1,4,7,10,13,16- Hexaazacyclooctadecane	301
<b>Ενεργή ομάδα P ( φώσφορος )</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts/s )</b>
Triethylphosphine oxide	199
<b>Ενεργή ομάδα Βενζολικός δακτύλιος</b>	<b>Απόδοση Ουρανίου ( counts/s )</b>
o- dianicidin	392
4-(2-pyridylazo )resorcinol	290
Chlropromazine	278
Dithizone	269
Morin	254
N- benzoyl-N-phenylhydroxylamine	174
1- nitroso-2-naphthol	170
Dibenzoylmethane	154
Antipyrin	151
4- aminosalicylic acid	118
Phenyl acetate	106
Methyl catechol	66

## 5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ :

Κοιτάζοντας τον παραπάνω πίνακα δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την τάση των συμπλοκοποιητών να δεσμεύσουν τον Ουράνιο , καθώς μέσα στις γενικές κατηγορίες που έχουν χωριστεί οι συμπλοκοποιητές ( βάσει ατόμου αζώτου, θείου, οξυγόνου, αρωματικού δακτυλίου ) υπάρχουν στην ίδια κατηγορία και υψηλής απόδοσης συμπλοκοποιητές( π.χ. στην κατηγορία του αζώτου η ο- dianicidin ) αλλά και χαμηλής απόδοσης συμπλοκοποιητές ( π.χ. στην ίδια κατηγορία το HEDTA ) . Για αυτό κρίνεται καλύτερο να μελετηθούν οι συμπλοκοποιητές κυρίως βάση της χημικής δομής του που παρατίθενται παραπάνω ώστε να βγουν πιο ασφαλή συμπεράσματα.

Η μέγιστη απόδοση σε Ουράνιο επιτεύχθηκε με το συμπλοκοποιητή ο- dianicidin . Οι ενεργές ομάδες του συγκεκριμένου συμπλοκοποιητή εντοπίζονται σε δύο υποκατεστημένες με αμίνη αρωματικές ομάδες ( αρυλαμίνες ) και δύο υποκατεστημένα στο αρωματικό δακτύλιο μεθοξείδια. Η ιδιαίτερα υψηλή απόδοση που εμφάνισε ο συγκεκριμένος συμπλοκοποιητής ,σε σχέση με τους υπόλοιπους , απέναντι στο ιόν του Ουρανίου οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη αρυλαμινών μίας ιδιαίτερα δραστηκής κατηγορίας ενώσεων :

Οι αρυλαμίνες , όπως και οι αντίστοιχες αλειφατικές αμίνες , έχουν βασικό χαρακτήρα εξαιτίας του μονήρου αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου. Η ισχύς των αρυλαμινών ως βάσεων, όμως είναι γενικά ασθενέστερη από εκείνη των αλειφατικών αμινών. Οι αρυλαμίνες είναι λιγότερο βασικές από τις αλκυλαμίνες , διότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου απεντοπίζεται λόγω αλληλεπίδρασης με το αρωματικό ηλεκτρονικό σύστημα και έτσι είναι λιγότερο διαθέσιμο για τη δημιουργία δεσμών. Με βάση τη θεωρία συντονισμού , οι αρυλαμίνες είναι σταθεροποιημένες, συγκριτικά με τις αλκυλαμίνες

Όμως οι υποκατεστημένες αρυλαμίνες μπορεί να είναι είτε περισσότερο είτε λιγότερο βασικές από τις απλές αρυλαμίνες ανάλογα με τον υποκαταστάτη. Οι υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων όπως π.χ.  $-CH_3 - NH_2$  'και  $OCH_3$  οι οποίοι αυξάνουν τη δραστηκότητα ενός αρωματικού δακτυλίου ως προς την

ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, αυξάνουν επίσης τη βασικότητα των αντίστοιχων αρυλαμίνων.

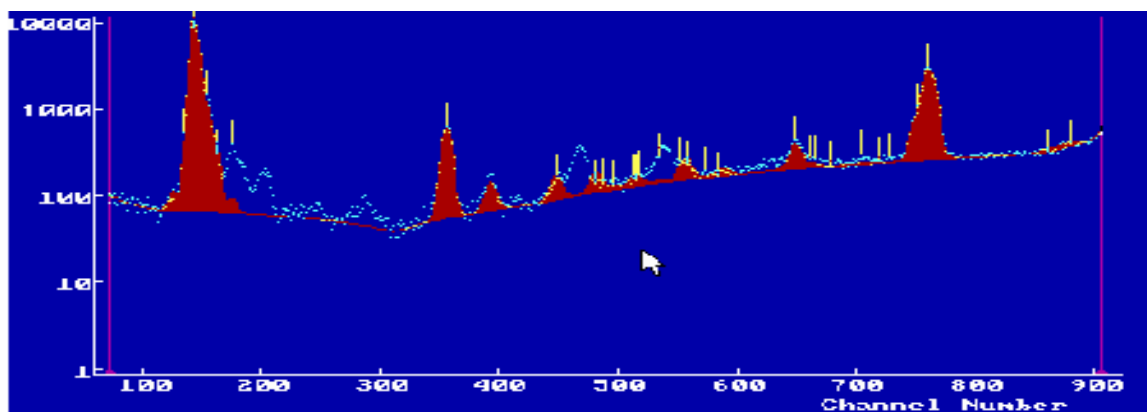
Το  $\text{UO}_2^{+2}$  σύμφωνα με τη θεωρία HASB ανήκει στην κατηγορία των σκληρών οξέων, ενώ η αρυλαμίνες ανήκουν στην κατηγορία των σκληρών βάσεων

Η σκληρότητα και η μαλακότητα αναφέρονται στην ειδική σταθερότητα των αλληλεπιδράσεων σκληρών- σκληρών και μαλακών- μαλακών οξέων – βάσεων και πρέπει να τις διακρίνουμε από την έμφυτη όξινη ή βασική ισχύ.

Γενικά η σκληρότητα και η μαλακότητα μίας όξινης ή βασική θέσης δεν είναι έμφυτη ιδιότητα ενός συγκεκριμένου ατόμου σε αυτήν τη θέση, αλλά επηρεάζεται από τις υποκατεστημένες ομάδες. Η εισαγωγή ‘μαλακών’ υποκατεστημένων ομάδων που μπορούν να πολωθούν μπορεί να ‘μαλακώσει’ ένα κέντρο που σε διαφορετική περίπτωση θα ήταν σκληρό και η παρουσία υποκαταστατών που έλκουν ηλεκτρόνια μπορεί να μειώσει τη βασικότητα μίας θέσης. Ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση των αρυλαμινών. Το βενζόλιο από μόνο του ανήκει στην κατηγορία των μαλακών βάσεων, η παρουσία όμως στο μόριο του υποκαταστατών με διαφορετική χημική συμπεριφορά έχει σαν αποτέλεσμα να σκληραίνει την ένωση και να τις αυξάνει τη βασικότητα της.

Ο συγκεκριμένος συμπλοκοποιητής o- dianicidin πρόκειται για μια ενεργοποιημένη αρυλαμίνη με άτομα μεθοξειδίου τα οποία όπως αναφέραμε παραπάνω ενεργοποιούν ιδιαιτέρως τον αρωματικό δακτύλιο κάνοντας την ένωση ιδιαίτερα δραστική και αυξάνοντας τη βασικότητα της. Η αύξηση της βασικότητας έχει σαν αποτέλεσμα το χαρακτηρισμό της σαν σκληρή βάση με αποτέλεσμα την γρήγορη αντίδραση της με ένα σκληρό μεταλλικό ιόν όπως είναι το κατίον του Ουρανίου.





Φάσμα 1. συμπλοκοποιητή υψηλής απόδοσης (o- dianocidin )

Όσο αφορά το δεύτερο σε απόδοση συμπλοκοποιητή μπορούμε να αναφέρουμε ότι η συγκεκριμένη ένωση είναι μία ετεροκυκλική ένωση η οποία θυμίζει τις ενώσεις αιθέρων - στέμματα μόνο που αντί για άτομα οξυγόνου υπάρχουν άτομα αζώτου. Τα άτομα αζώτου σε αυτή την ένωση περιέχουν ελεύθερο ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων και σε συνδυασμό με τη σκληρότητα που εμφανίζουν σαν βάσεις με τη θεωρία του Pearson έχουν την ικανότητα να εγκλωβίζουν το μεταλλικό ιόν στο κέντρο τους. Η παρουσία άλλωστε τόσο ισχυρών ηλεκτροαρνητικών ατόμων αζώτου μέσα στο μόριο έχει την ικανότητα να μπορεί να αποδεσμεύει το μεταλλικό ιόν του Ουρανίου από τα μόρια νερού που το έχουν ενυδατώσει και να μπορεί να το συμπλοκοποιεί πάνω στο ιδιαίτερα σταθερό πολυμερικό φιλμ. Παρόλα αυτά η δραστηριότητα της συγκεκριμένης ένωσης ως προς το Ουράνιο την κατατάσσει σε ένα αξιόλογο συμπλοκοποιητή για τι συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν.

Κάτι παρόμοιο ισχύει για το Resorcinol όπου παρατηρούμε ότι εκτός από ένα αρωματικό δακτύλιο στο μόριο του περιλαμβάνει ένα μόριο πυριδίνης και δύο άτομα αζώτου ενωμένα με διπλό δεσμό.

Όσο αφορά τον πυριδινικό δακτύλιο, η πυριδίνη μοιάζει πολύ με το βενζόλιο ως προς την ηλεκτρονική δομή της. Κάθε ένας από τους πέντε άνθρακες υβριδισμού  $sp^2$  διαθέτει ένα τροχιακό  $p$  κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου και κάθε τροχιακό  $p$  περιέχει ένα ηλεκτρόνιο  $\pi$ . Το άτομο του αζώτου είναι επίσης  $sp^2$  υβριδισμένο και έχει ένα ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό  $p$  κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου, έτσι ώστε να υπάρχουν συνολικά έξι ηλεκτρόνια  $\pi$ . Τα ηλεκτρόνια του μονήρους ζεύγους του αζώτου βρίσκονται σε ένα τροχιακό  $sp^2$

, στο επίπεδο του δακτυλίου, κάθετα προς το  $\pi$  αρωματικό σύστημα, με αποτέλεσμα να μη συμμετέχουν σε αυτό, επειδή δεν διαθέτουν την ορθή διάταξη για αλληλεπικάλυψη.

Το άτομο του αζώτου στην πυριδίνη συμμετέχει σε ένα διπλό δεσμό και συνεπώς συνεισφέρει ένα μόνο ηλεκτρόνιο  $\pi$  στην αρωματική εξάδα, ακριβώς όπως και ένα άτομο άνθρακα στο βενζόλιο. Η πυριδίνη είναι το αζωτούχο ετεροκυκλικό ανάλογο του βενζολίου. Τα πέντε άτομα άνθρακα και το  $sp^2$  υβριδισμένο άτομο του αζώτου συνεισφέρουν από ένα  $\pi$  ηλεκτρόνιο στην αρωματική εξάδα. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της πυριδίνης δε συμμετέχει στο  $\pi$  αρωματικό σύστημα, οπότε μπορεί να σχηματίσει δεσμό με ένα οξύ κατά Lewis. Εξαιτίας της ηλεκτρονιακής δομής, όμως η πυριδίνη είναι ασθενέστερη βάση από τις αρυλαμίνες. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της πυριδίνης βρίσκεται σε τροχιακό  $sp^2$  ενώ το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου μιας αρυλαμίνης σε τροχιακό  $sp^3$ . Επειδή τα τροχιακά  $s$  έχουν τη μέγιστη ηλεκτρονική τους πυκνότητα στον πυρήνα, ενώ τα τροχιακά  $p$  έχουν στον πυρήνα ένα κόμβο, τα ηλεκτρόνια σε ένα τροχιακό με μεγαλύτερο χαρακτήρα  $s$  από ένα άλλο, συγκρατούνται πλησιέστερα προς τον θετικά φορτισμένο πυρήνα και είναι λιγότερο διαθέσιμα προς σχηματισμό δεσμών. Για αυτό το λόγο το  $sp^2$ - υβριδισμένο άτομο του αζώτου της πυριδίνης ( 33 % χαρακτήρας  $s$  ) είναι λιγότερο βασικό από το  $sp^3$ - υβριδισμένο άτομο αζώτου μιας αρυλαμίνης ( 25 % χαρακτήρας  $s$  ).

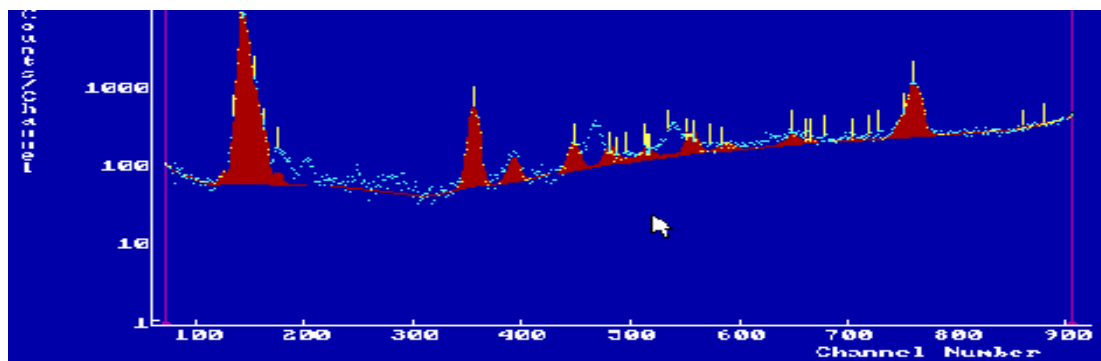
Η χαμηλή δραστηριότητα της πυριδίνης στις αντιδράσεις οφείλεται σε συνδυασμό διαφόρων παραγόντων. Σημαντικότερος παράγοντας είναι το γεγονός ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα του δακτυλίου ελαττώνεται εξαιτίας του ηλεκτρονιοελκτικού επαγωγικού φαινομένου του ηλεκτροαρνητικού ατόμου του αζώτου. Λόγω αυτού του φαινομένου η πυριδίνη εμφανίζει σημαντική διπολική ροπή που σημαίνει ότι οι άνθρακες του δακτυλίου αποτελούν το θετικά φορτισμένο άκρο του διπόλου. Ένας δεύτερος παράγοντας που περιορίζει τη δραστηριότητα του πυριδινικού δακτυλίου στις αντιδράσεις είναι η οξεοβασική συναρμογή, ανάμεσα στο βασικό άτομο αζώτου του δακτυλίου και στο προσβάλλον ηλεκτρονιόφιλο, η οποία φορτίζει θετικά το δακτύλιο και τον απενεργοποιεί ακόμα περισσότερο.

Λαμβάνοντας υπόψη όλους τους παραπάνω παράγοντες εύλογα συμπεραίνουμε τους λόγους για τους οποίους ο συγκεκριμένος συμπλοκοποιητής θεωρείται σαν

ένας ιδιαίτερα δραστικός συμπλοκοποιητής για μεταλλικά ιόντα, αλλά μικρότερης απόδοσης από τη o- dianicidin.

Χαρακτηριστική είναι η απόδοση που έχουν οι συμπλοκοποιητές που εμφανίζουν στο μόριο τους ομάδα του θείου. Το υποκατεστημένο σε ανθρακικό δακτύλιο θείο εμφανίζει συμπεριφορά μαλακής βάσης που σύμφωνα με την αρχή του Pearson δεν θα έπρεπε να δείχνει προτίμηση προς ένα σκληρό οξύ όπως είναι το μεταλλικό ιόν του Ουρανίου. Τα ηλεκτρόνια σθένους του θείου είναι πιο απομακρυσμένα από τον πυρήνα και συγκρατούνται ασθενέστερα από εκείνα του οξυγόνου και του αζώτου ( ηλεκτρόνια 3p στο S ενώ 2p στο O. Για παράδειγμα , το θείο είναι πιο επιδεκτικό πόλωσης από το οξυγόνο και το άζωτο και συνεπώς οι ενώσεις του αποτελούν καλύτερα πυρηνόφιλα από ότι τα οξυγονούχα και αλογονούχα ανάλογα τους. Έτσι επειδή το θείο εμφανίζει έντονα φαινόμενα πόλωσης του αρνητικού φορτίου και συσπείρωσης έχει την ικανότητα να συμπεριφέρεται ,αν προσφέρεται η ένωση, σαν σκληρή βάση. Η υποκατάσταση λοιπόν πάνω στον συμπλοκοποιητή από διάφορα άτομα και στη συγκεκριμένη περίπτωση από άτομα θείου έχει σαν αποτέλεσμα να αλλάξει τη βασικότητα του συμπλοκοποιητή ο οποίος αυξάνει τη βασικότητα του και παρουσία και άλλων ηλεκτροδοτικών ομάδων ( ατόμων αζώτου κυρίως ) εμφανίζει υψηλή τιμή τάσης συμπλοκοποίησης του μεταλλικού κατιόντος.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση τόσο στο μόριο της διθιζόνης όσο και στη θειουρία, τόσο τα ισχυρά ηλεκτροαρνητικά άτομα του αζώτου όσο και το πολωτικό άτομο του θείου δημιουργούν ιδιαίτερα ηλεκτροαρνητικά μόρια , αυξάνοντας τη βασικότητα τους με αποτέλεσμα η συμπλοκοποίηση του Ουρανίου να γίνεται σε σχετικά υψηλές αποδόσεις.



Φάσμα 2. συμπλοκοποιητή μέτριας απόδοσης ( thiourea )

Όσο αφορά του υπόλοιπους συμπλοκοποιητές οι οποίοι αποτελούν και την πλειοψηφία οι χαμηλότερες αποδόσεις που εμφανίζουν μπορούν να αιτιολογηθούν από τη παρουσία λιγότερων δραστικών ομάδων στο μόριο τους που εντοπίζονται κυρίως σε αρωματικές ενώσεις, σε παρουσία καρβοξυλικών οξέων και καρβονυλικών οξυγόνων.

Γενικά στις καρβοξυλικές ομάδες επειδή η λειτουργική ομάδα του καρβοξυλίου, συνδέεται από δομική άποψη τόσο με τις κετόνες όσο και με τις αλκοόλες, θα αναμέναμε να εμφανίζει κάποιες παρόμοιες ιδιότητες και με τις δύο αυτές ομόλογες σειρές. Όπως στις κετόνες ο καρβοξυλικός άνθρακας έχει υβριδισμό  $sp^2$  και συνεπώς οι καρβοξυλικές ομάδες είναι επίπεδες με γωνίες δεσμών C-C-O και O-C-O περίπου 120 μοίρες. Όπως οι αλκοόλες, τα καρβοξυλικά οξέα συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους λόγω των δεσμών υδρογόνου. Τα περισσότερα καρβοξυλικά οξέα απαντούν ως κυκλικά διμερή, που συνδέονται μεταξύ τους με δύο δεσμούς υδρογόνου. Η βασικότητα των καρβοξυλικών ομάδων είναι πάρα πολύ χαμηλή λόγω παρουσίας όξινων υδρογόνων με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη τάση δέσμευσης ιόντων στο διάλυμα και ιδιαίτερα μεταλλικών κατιόντων βαρέων μετάλλων όπως του Ουρανίου ( π.χ. HEDTA, TTHA )

Όσο αφορά τις καρβονυλικές ενώσεις ο διπλός δεσμός άνθρακα - οξυγόνου των καρβονυλικών ομάδων είναι από πολλές απόψεις παρόμοιος με το διπλό δεσμό άνθρακα – άνθρακα των αλκενίων. Ο καρβονυλικός άνθρακας έχει υβριδισμό  $sp^2$  και σχηματίζει τρεις δεσμούς. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους παραμένει σε ένα τροχιακό  $p$  και σχηματίζει ένα δεσμό  $\pi$ , αλληλεπικαλυπτόμενο με ένα τροχιακό  $p$  του οξυγόνου. Το άτομο του οξυγόνου έχει επίσης δύο αδεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία καταλαμβάνουν τα υπόλοιπα δύο τροχιακά του.

Οι διπλοί δεσμοί άνθρακα- οξυγόνου είναι πολωμένοι, λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτροαρνητικότητας του οξυγόνου σε σχέση με τον άνθρακα. Έτσι όλα τα είδη των καρβονυλικών ενώσεων εμφανίζουν σημαντική διπολική ροπή. Η σημαντικότερη επίδραση της πόλωσης του καρβονυλίου εκδηλώνεται στη χημική δραστηριότητα του διπλού - δεσμού άνθρακα- οξυγόνου. Επειδή ο καρβονυλικός άνθρακας φέρει ένα μερικό θετικό φορτίο, αποτελεί ηλεκτρονιόφιλο κέντρο και αντιδρά με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Αντίθετα τα

καρβονυλικό οξυγόνο φέρει μερικά αρνητικό φορτίο, είναι πυρηνόφιλο κέντρο και αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Για αυτό η απόδοση των συμπλοκοποιητών που φέρουν καρβονυλικές ενώσεις εξαρτώνται και από τις υπόλοιπες δραστικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριο τους. Η υποκατάσταση των συγκεκριμένων θέσεων ενεργοποιεί ή απενεργοποιεί τις ενεργές θέσεις των καρβονυλικών ομάδων.

Επειδή οι περισσότερες ενώσεις περιέχουν αρωματικό δακτύλιο αξίζει να δούμε ορισμένα χαρακτηριστικά που έχουν οι ενώσεις αυτής της μορφής. Για την ύπαρξη αρωματικότητας σε ένα μόριο, πρέπει να τονίσουμε ότι τα χαρακτηριστικά των βενζολικών ενώσεων (χωρίς υποκαταστάτη) τα εντάσσουν σε μία κατηγορία ενώσεων χωρίς αυξημένη δραστικότητα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του αρωματικού δακτυλίου είναι τα εξής :

- έχει ελάχιστη δραστικότητα, μεγάλη δηλαδή σταθερότητα (σε αντίθεση με τα αλκένια)
- δίνει δύσκολα αντιδράσεις προσθήκης (σε αντίθεση με τα αλκένια)
- δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης (με αλογόνα, αλκύλια κ.λ.π.)

Παρόλο που ο χημικός τύπος  $C_6H_6$  υποδεικνύει ότι θα πρέπει να υπάρχουν πολλαπλοί δεσμοί, η χημική συμπεριφορά του βενζολίου δεν παρουσιάζει κανένα από τα χαρακτηριστικά των αλκενίων και αλκινίων. Το βενζόλιο δε συμμετέχει σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης.

Για να ερμηνεύσουμε καλύτερα τις ιδιότητες του βενζολίου μας βοηθάει σημαντικά η θεωρία του συντονισμού σύμφωνα με την οποία μπορεί να περιγραφεί ως ένα υβρίδιο δύο ισοδύναμων δομών στις οποίες κάθε σύνδεση C-C αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε 1,5 δεσμό δηλαδή σε μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.

Οι δομές συντονισμού διαφέρουν ως προς τις θέσεις των ηλεκτρονίων τους. Ούτε η θέση ούτε ο υβριδισμός των ατόμων μεταβάλλονται από τη μία δομή συντονισμού στην άλλη. Στο βενζόλιο τα έξι άτομα του άνθρακα σχηματίζουν ένα κανονικό εξάγωνο, όπου τα ηλεκτρόνια ανήκουν εξίσου σε γειτονικούς πυρήνες. Κάθε σύνδεση C-C αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε 1,5 δεσμό και όλοι αυτοί οι δεσμοί είναι ισοδύναμοι.

Οι διαφορετικές δομές συντονισμού δεν είναι απαραίτητο να είναι ισοδύναμες. Εντούτοις όσο οι δομές προσεγγίζουν την ισοδυναμία, τόσο σταθερότερο καθίστανται το μόριο

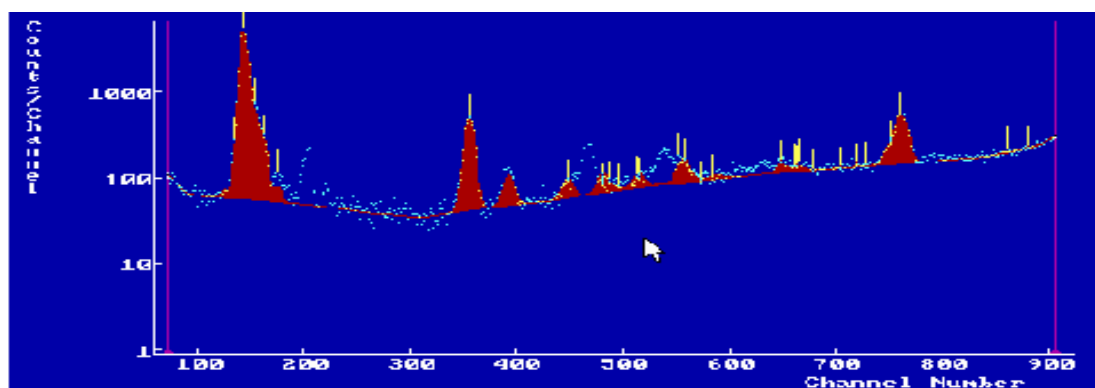
Όσο περισσότερες δομές συντονισμού υπάρχουν τόσο σταθερότερο είναι ένα μόριο.

Αφού προσεγγίσαμε τη δομή του βενζολίου με βάση τη θεωρία του συντονισμού ας διερευνήσουμε μια εναλλακτική περιγραφή της με μοριακά τροχιακά. Η προσέγγιση με βάση τα τροχιακά δίνει έμφαση στην κυκλική συζυγία του μορίου του βενζολίου και στην ισοδυναμία των έξι δεσμών C-C. Το βενζόλιο είναι ένα επίπεδο μόριο με σχήμα κανονικού εξαγώνου. Όλες οι γωνίες των δεσμών C-C-C είναι 120 μοίρες, όλα τα άτομα άνθρακα έχουν υβριδισμό  $sp^2$  και κάθε άνθρακας διαθέτει ένα τροχιακό p κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου.

Δεδομένου ότι τα έξι άτομα άνθρακα και τα έξι τροχιακά p είναι ισοδύναμα, μας είναι αδύνατο να προσδιορίζουμε τρεις εντοπισμένους δεσμούς  $\pi$ , στους οποίους ένα συγκεκριμένο τροχιακό p επικαλύπτεται με ένα μόνο γειτονικό τροχιακό p. Στην πραγματικότητα κάθε τροχιακό p επικαλύπτεται εξίσου καλά και με τα δύο γειτονικά τροχιακά p, οδηγώντας σε μία αναπαράσταση του βενζολίου, στην οποία τα έξι ηλεκτρόνια  $\pi$  είναι πλήρως απεντοπισμένα γύρω από το δακτύλιο. Κατά συνέπεια το βενζόλιο διαθέτει δύο δακτυλιοειδή ηλεκτρονικά νέφη, το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Τα 6 p ηλεκτρόνια του βενζολίου καταλαμβάνουν τρία δεσμικά μοριακά τροχιακά και είναι απεντοπισμένα γύρω από ολόκληρο το συζυγιακό σύστημα οδηγώντας στην παρατηρούμενη σταθερότητα του βενζολίου.

Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω εξηγήσεις οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι από μόνοι τους οι αρωματικοί δακτύλιοι δεν έχουν την ικανότητα να προσελκύσουν με ιδιαίτερη ισχύ τα κατιόντα ενός μετάλλου, και ιδιαίτερα του  $UO_2^{2+}$  το οποίο λόγω μεγέθους και φορτίου απαιτεί ιδιαίτερα δραστικές και ενεργές ομάδες για να μπορέσει να συμπλοκοποιηθεί. Έτσι ο απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού νέφους στις αρωματικές ενώσεις και η διάχυση του σε όλο το εύρος της ένωσης καθιστά τις ενώσεις από μόνες του ιδιαίτερα σταθερές. Για αυτό άλλωστε παρατηρούνται διαφορές στην απόδοση ως προς το Ουράνιο στον αντίστοιχο πίνακα που εμφανίζονται οι συμπλοκοποιητές που έχουν αρωματικό δακτύλιο. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν μόρια τα οποία εμφανίζουν

και αρκετά υψηλές αποδόσεις ( π.χ. Resorcinol, Dithizone ) αλλά και χαμηλές ( π.χ. Phenyl acetate , Methyl catechol ) . Το φαινόμενο από εξηγείται από την παρουσία και άλλων ενεργών ομάδων στα μόρια των συμπλοκοποιητών που έχουν σαν αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στις τιμές.



Φάσμα 3 συμπλοκοποιητή χαμηλής απόδοσης ( phenyl acetate )

Λόγω της ιδιαιτερότητας της χημείας του Ουρανίου που ανήκει στην ομάδα των Ακτινιδών και εμφανίζει ιδιαίτερη χημική συμπεριφορά οι θεωρίες συμπλόκων που έχουν δημιουργηθεί για την εξήγηση των φαινομένων συμπλοκοποίησης δεν βοηθούν στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων .

Από τη ηλεκτρονιακή κατανομή του Ουρανίου παρατηρούμε ότι το μεταλλικό ιόν του Ουρανίου έχοντας ελεύθερα τα d, f, g τροχιακά του μπορεί να κάνει δεσμούς επαναφοράς π ελαττώνοντας την πολικότητα του σ δεσμού και αυξάνοντας την ισχύ του με συμπληρωμένα τροχιακά των συμπλοκοποιητών. Στην περίπτωση ειδικά του Ουρανίου τα συμπληρωμένα d τροχιακά του αλληλεπικαλύπτονται με τους δύο λοβούς με κενό d τροχιακό του συμπλοκοποιητή.

Γενικά οι ακτινίδες χρησιμοποιούν όμως περισσότερο τα f ηλεκτρόνια τους πιο εύκολα και έτσι εμφανίζουν θετικές καταστάσεις οξείδωσης ίσες με το άθροισμα των 7s, 6d και 5f ηλεκτρονίων. Τα τροχιακά f εκτός από το γεγονός

ότι είναι μη συμμετρικά διαχωρίζονται και αυτά από το οκταεδρικό πεδίο σε τρία επίπεδα. Όπως και τα d τροχιακά, δεν υπάρχει ενιαίος τρόπος για παράσταση αυτών των τροχιακών, ούτε και υπάρχει κάποιος τρόπος ιδανικός για λύση όλων των προβλημάτων.

Σύμφωνα με τη θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών η παρουσία των μορίων του συμπλοκοποιητή στο μεταλλικό ιόν έχει σαν αποτέλεσμα μία διαφοροποίηση στην ενέργεια των d τροχιακών του μεταλλικού ιόντος. Η διαφοροποίηση αυτή εξαρτάται από τη συμμετρία των τροχιακών d. Σαν συνέπεια της διαφοροποίησης είναι η ανακατανομή των ηλεκτρονίων και η διευθέτηση τους στα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας. Αν και το Ουράνιο περιέχει τόσο d όσο και f τροχιακά επειδή βρίσκονται πάρα πολύ μακριά από τον πυρήνα εμφανίζονται εκφυλισμένα, και οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ τους είναι πολύ μικρές. Παρόλα αυτά υποθέτοντας ότι αυτός ο παράγοντας δεν επηρεάζει την φύση των τροχιακών, η κύρια αδυναμία αυτής της θεωρίας βασίζεται στην υπόθεση που κάνει για τους συμπλοκοποιητές όπου τους θεωρεί σαν σημεία αρνητικώς φορτισμένα και ότι μεταξύ αυτών αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Κοιτάζοντας τη χημική δομή των συμπλοκοποιητών παρατηρούμε ότι δύσκολα θα συμπεριφέρονται σαν σημειακά αρνητικά φορτία καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερα μεγάλη μάζα, τα περισσότερα μεγαλύτερη από του μετάλλου. Το μέγεθος των συμπλοκοποιητών έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα ηλεκτρονικά νέφη με αποτέλεσμα οι δυνάμεις μετάλλου- συμπλοκοποιητή να είναι ασθενέστερες.

Αν σε όλα αυτά βάλουμε υπόψη και το γεγονός ότι οι συμπλοκοποιητές δεν βρίσκονται ελεύθεροι μέσα σε υδατικό διάλυμα αλλά είναι προσροφημένοι πάνω σε ένα πολυμερές υλικό, με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι χημικές τις ιδιότητες καταλαβαίνουμε ότι οι θεωρίες συμπλοκοποίησης μπορούν απλά να μας δώσουν μία αίσθηση για την τάση συμπλοκοποίησης χωρίς να μας δίνουν ωστόσο ξεκάθαρα συμπεράσματα.

Αντιφατικά ωστόσο εμφανίζονται τα αποτελέσματα που παίρνουμε από θερμοδυναμικής άποψης καθώς οι σταθερές σχηματισμού των συμπλοκοποιητών ως προς το Ουράνιο δεν συμβαδίζουν με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο παρακάτω πίνακας αναφέρει τις K που έχουμε για τους συμπλοκοποιητές :



Συμπλοκοποιητές	Απόδοση ( counts / s )	Σταθερά Σχηματισμού	Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs
Dianicidin	392	*	*
18-ane	301	*	*
4- (2-pyridylazo- Resorcinol )	290	11.9	-66,79
Chlorpromazine	278	*	*
Dithizone	269	*	*
Morin	254	*	*
Thiourea	225	*	*
HMDTA	219	24,64	-123,87
Triethylphosphine	199	*	*
N- Benzoyl-N phenylhydroxylamine	174	8,52	-49,45
1-Nitroso-2 –Naphthol	170	*	*
Dibenzoylmethane	154	*	*
TTHA	153	22,4	-108,12
4-Dimethylamine- benzylrhodamin	152	*	*
Antipyrin	151	*	*
DOTA	134	*	*
4-Aminosalicylic acid	118	13,0	-70,12
HEDTA	110	6,4	-53,39
Phenyl Acetate	106	2,22	-12,67
N,N,N',N' – Tetraacetic acid	99	*	*
Citric acid	98	7,17	-40,93
Methyl catechol	89	13,94	-65,23
4-Nitrocatechol	66	12,9	-59,90

Από τον παραπάνω πίνακα βλέπουμε ότι οι αποδόσεις των συμπλοκοποιητών ως προς το Ουράνιο δεν ακολουθούν τη τάση που εμφανίζουν οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων.

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι η σχέση ανάμεσα στην σταθερά ισορροπίας, την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και στην απόδοση που εμφάνισαν οι συμπλοκοποιητές πάνω στη μεμβράνη είναι τελείως διαφορετικές. Έτσι συμπλοκοποιητές οι οποίοι εμφάνιζαν υψηλές σταθερές ισορροπίας όπως το HMDTA δηλαδή εμφάνιζαν μεγάλη τάση για συμπλοκοποίηση με το Ουράνιο, ήταν λιγότερο αποδοτικοί από άλλους συμπλοκοποιητές όπως το 4(2-pyridylazo) resorcinol όπου αν και χαμηλότερη τιμή  $K$  η απόδοση που παρουσιάζει είναι πολύ υψηλότερη.

Σύμφωνα με τη θεωρία των συμπλόκων όταν μία ουσία διαλυθεί, ορισμένος αριθμός των μορίων του διαλύτη ενώνεται αρκετά σταθερά με τα ιόντα του άλατος. ( επιδιαλύτωση ). Ο αριθμός των μορίων που είναι ενωμένα με το μεταλλικό ιόν συμπίπτει τις περισσότερες φορές με τον αριθμό συναρμογής του συμπλόκου. Επομένως σαν αντίδραση σχηματισμού συμπλόκων μπορεί να θεωρηθεί και η ίδια αντίδρασης επιδιαλύτωσης. Κατά κανόνα όμως ως αντίδραση σχηματισμού των συμπλόκων θεωρούμε τη σταδιακή αντικατάσταση των μορίων του διαλύτη των επιδιαλυτών μεταλλικών ιόντων από τα διάφορα ligands.

Η συγκεκριμένη περίπτωση κρίνεται ιδιαίτερα δυσνόητη καθώς οι μόνοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερά ισορροπίας μίας αντίδρασης είναι η θερμοκρασία, ενώ τη ελεύθερη ενέργεια του Gibbs επηρεάζεται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την πίεση όταν αφορά αέρια. Ο μόνος παράγοντας στον οποίο μπορούμε να αποδώσουμε την σημαντική διαφορά στην τιμή της απόδοσης που παίρνουμε από τα πειράματα είναι ότι οι συμπλοκοποιητές βρίσκονται προσδεδεμένοι πάνω σε μεμβράνική μήτρα με αποτέλεσμα να χάνεται η εκλεκτικότητα τους απέναντι στο μεταλλικό ιόν. Η πρόσδεση των συμπλοκοποιητών πάνω σε ένα μέσο στήριξης μπορεί να απενεργοποιεί βασικές ομάδες, οι οποίες όταν ο συμπλοκοποιητής ήταν σε ελεύθερη κατάσταση σε υδατικό διάλυμα θα ήταν πιο δραστικές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα του συμπλόκου ( μετάλλου – υποκαταστάτη ) μέσα στο διάλυμα να μικραίνει, αυξάνοντας την ποσότητα του μεταλλικού ιόντος και του μη δεσμευμένου – συμπλοκοποιητή με αποτέλεσμα η σταθερά ισορροπίας

στην περίπτωση των πολυμερών μεμβρανών να είναι μικρότερη σε σχέση με τη σταθερά ισορροπίας σε υδατικό διάλυμα χωρίς την παρουσία μεμβράνης.

### 5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΩΝ

Τα ζευγάρια συμπλοκοποιητών τα οποία επιλέχθηκαν κατά σειρά μειωμένης απόδοσης είναι :

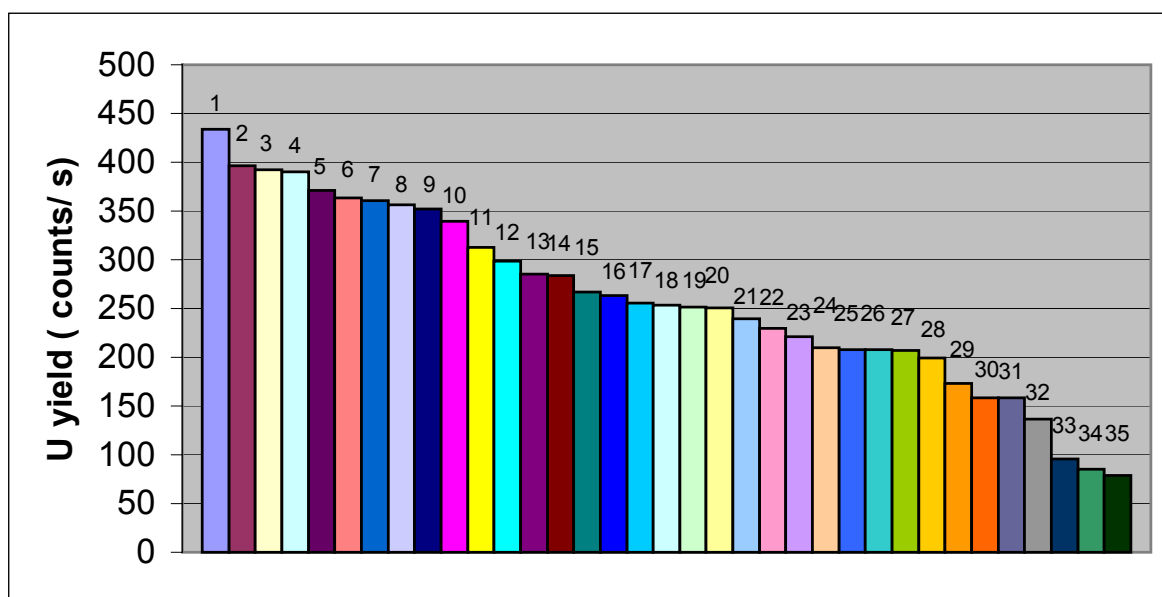
Θέση	Ζεύγος Συμπλοκοποιητών	Απόδοση ( counts /s )	Μέρος Όρος Συμπλοκοποιητών*	Διαφορά ( Απόδοσης- Μέσου όρου )
( 1 )	Dithizone- thiourea	434	247	187
( 2 )	Thiourea - Chlorpromazine	396	251	145
( 3 )	18ane- Resorcinol	392	295	97
( 4 )	Dianicidin- Resorcinol	390	341	49
( 5 )	Dithizone- Chlorpromazine	371	273	98
( 6 )	Thiourea – Dota	364	179	185
( 7 )	18ane- Dianicidin	361	346	15
( 8 )	18ane- Antipyrin	356	226	130
( 9 )	Morin - Resorcinol	352	272	80

( 10 )	Benzyl- Chloropromazine	339	215	124
( 11 )	Dota - Antipyrin	313	143	170
( 12 )	18ane- Dota	298	217	81
( 13 )	Resorcinol- Antipyrin	285	220	65
( 14 )	Resorcinol- Hedta	284	200	84
( 15 )	Thiourea - Benzyl	267	188	79
( 16 )	Dithizone- benzyl	264	210	54
( 17 )	Dibenzo- trioctylphosphine	255	176	79
( 18 )	Dibenzo- Morin	254	204	50
( 19 )	N-Benzoyl - Morin	252	214	38
( 20 )	18ane- Citric	251	199	52
( 21 )	Dianicidin- Morin	240	323	-83
( 22 )	Citric- trioctylphosphine	230	148	82
( 23 )	Morin- Trioctylphosphine	221	226	-5
( 24 )	Dota - Resorcinol	210	212	-2
( 25 )	Dibenzo- Nbenzoyl	208	164	44
( 26 )	Citric- phenyl acetate	208	102	106
( 27 )	N- Benzoyl - trioctylphosphine	207	187	20
( 28 )	N- Benzoyl- Phenyl acetate	199	140	59
( 29 )	Phenyl acetate trioctylphosphine	173	152	21
( 30 )	Morin- Phenyl acetate	159	180	-21
( 31 )	Dibenzo- Phenyl acetate	158	130	28
( 32 )	Citric- hedta	136	104	32
( 33 )	Citric- N benzoyl	96	136	-40
( 34 )	Citric- dibenzo	85	126	-41

( 35 )	Morin - Citric	79	176	-97
--------	----------------	----	-----	-----

\* Στην στήλη αυτή αναγράφεται ο μέσος όρος που προέρχεται από την απόδοση που εμφάνισαν οι συμπλοκοποιητές όταν είχαν παρασκευασθεί ο καθένας μόνος του στη μεμβράνη.

Η γραφική απεικόνιση του συγκεκριμένου πίνακα είναι η εξής :



Στην πλειοψηφία των συνδυασμών παρατηρούμε ότι οι απόδοσεις όλων των ζευγαριών των συμπλοκοποιητών σε σχέση με το μέσο όρο που είχαν όταν είχαν εφαρμοστεί ο κάθε ένας ξεχωριστά έδωσε καλύτερα αποτελέσματα εκτός από ορισμένες περιπτώσεις (7/35 ζεύγη). Η ανάμιξη λοιπόν των συμπλοκοποιητών πάνω στη μεμβράνη δρα συνεργιστικά με αποτέλεσμα να υπάρχει από κοινού πρόσδεση μεγαλύτερης ποσότητας Ουρανίου.

Υπάρχουν δύο υποθετικά μοντέλα μηχανισμού για τον τρόπο λειτουργίας των διπλών συμπλοκοποιητών :

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό και οι δύο συμπλοκοποιητές συμπλοκοποιούνται πάνω στην πολυμερή μήτρα σε ξεχωριστές θέσεις , χωρίς να υπάρχουν μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Με αυτόν τον τρόπο ο κάθε

συμπλοκοποιητής δεσμεύει το μεταλλικό ιόν ανάλογα με τη τάση που εμφανίζει να το συμπλοκοποιήσει και επίσης ανάλογα με τη τάση του μετάλλου να κινηθεί προς τον ένα ή τον άλλο συμπλοκοποιητή. Η αύξηση ωστόσο που παρατηρούμε στην απόδοση σε σχέση με το μέσο όρο των αποδόσεων των συμπλοκοποιητών όταν είναι μόνοι τους οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία δύο διαφορετικών συμπλοκοποιητών έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση περισσότερων ενεργών κέντρων και περισσότερων επιλογών για το κατιόν του μετάλλου να προσδεθεί πάνω στη μεμβράνη. Έτσι αντί να υπάρχει ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στους δύο συμπλοκοποιητές για το ποιος θα δεσμεύσει περισσότερη ποσότητα μετάλλου, υπάρχει συνεργιστική δράση με αποτέλεσμα να δεσμεύεται περισσότερη ποσότητα μεταλλικού ιόντος.

Το μειονέκτημα του συγκεκριμένου μηχανισμού είναι ότι η παρουσία και των δύο συμπλοκοποιητών πάνω στη μεμβράνη μπορεί να παρέχει περισσότερα ενεργά κέντρα αλλά αυξάνει τις ηλεκτροστατικές απωστικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους αρνητικά φορτισμένους δύο συμπλοκοποιητές με αποτέλεσμα να γίνεται πιο δύσκολη η πρόσδεση του Ουρανίου και η σταθερότητα της μεμβράνης να διαταράσσεται από την παρουσία των απωστικών δυνάμεων.

Ο άλλος υποθετικός μηχανισμός περιλαμβάνει τη σύνδεση των δύο συμπλοκοποιητών και τη μετέπειτα δέσμευση τους πάνω στη πολυμερή μήτρα. Αυτή η σύνδεση μπορεί να γίνει σε διάφορα σημεία, τόσο στην ανθρακική αλυσίδα μέσω αντιδράσεων προσθήκης στους διπλούς δεσμούς, αλλά και μέσω των καρβονυλικών ενώσεων. Η σύνδεση των δύο συμπλοκοποιητών έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ισχυρότερου συμπλοκοποιητή ο οποίος λόγω παρουσία ακόμα περισσότερων ενεργών ομάδων ( δότες ηλεκτρονίων ) θα έχει την ικανότητα να έλκει προς το μέρος του τα μεταλλικά ιόντα με ακόμα μεγαλύτερη δύναμη με αποτέλεσμα η δέσμευση του μετάλλου να είναι πιο αποτελεσματική.

Το μειονέκτημα του συγκεκριμένου μηχανισμού έγκειται στο γεγονός ότι δεν μπορούμε να γνωρίζουμε τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η σύνδεση ανάμεσα στους δύο συμπλοκοποιητές και να γνωρίζουμε ποιες είναι οι διαθέσιμες ενεργές ομάδες για συμπλοκοποίηση του Ουρανίου.

Στις περιπτώσεις όπου έχουμε μείωση της απόδοσης από το μέσο όρο του κάθε συμπλοκοποιητή ξεχωριστά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι ίσως οι

παραπάνω μηχανισμοί δεν βρίσκουν εφαρμογή. Η μείωση της απόδοσης μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των συμπλοκοποιητών με αποτέλεσμα να υπάρχει ανταγωνιστική συμπεριφορά μεταξύ τους, είτε μη καλή χημική ταύτιση των ενεργών ομάδων τους οδηγώντας στην μη πρόσδεση των μεταλλικών κατιόντων.

Φυσικά δεν μπορούμε να είμαστε βέβαιοι για το ποιος από τους δύο μηχανισμούς επικράτησε, καθώς ούτε για το γεγονός ότι υπάρχει το ενδεχόμενο παρουσία κάποιου άλλου τρόπου δράσης των συμπλοκοποιητών. Παρόλα αυτά στην πλειοψηφία των πειραμάτων η επιλογή ζεύγων των συμπλοκοποιητών επέδειξε καλύτερα αποτελέσματα από τη μονή χρήση τους.

Τα ζεύγη των συμπλοκοποιητών τα οποία αναφέρονται παραπάνω επιλέχθηκαν βάσει ορισμένων κοινών ιδιοτήτων τους οι οποίες αναφέρονται παρακάτω :

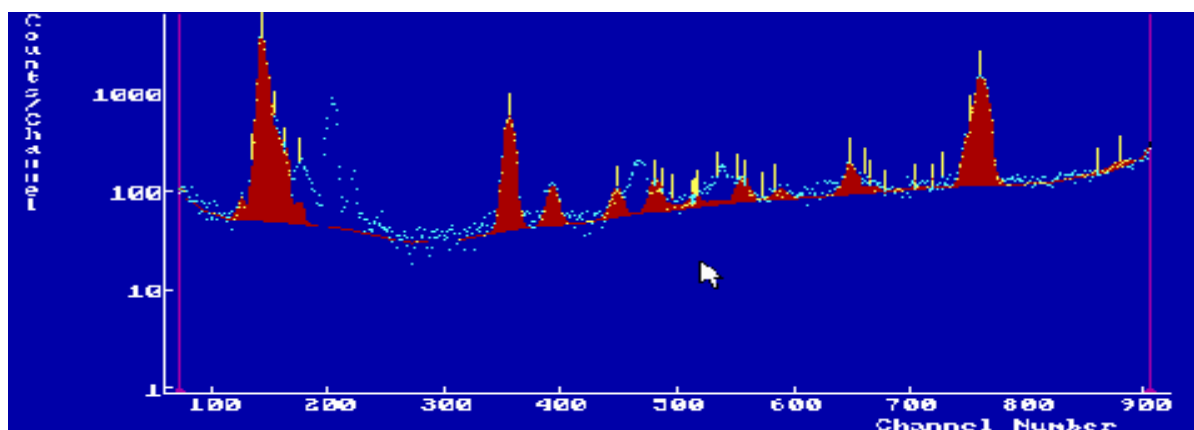
- Βάση κατηγοριοποίησης υψηλών σε απόδοσης συμπλοκοποιητών ( Μέσα στις πρώτες 5 θέσεις ) :

Τα αποτελέσματα ήταν :

Ζεύγη Συμπλοκοποιητών	Απόδοση	Διαφορά ( αύξηση ή μείωση από το μέσο όρο )
Dianicidin – resorcinol	390	+ 41
Morin – Resorcinol	352	+ 80
18ane- Dianicidin	392	+ 97

Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός των καλύτερων βάσει απόδοσης συμπλοκοποιητών είχε σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές. Έτσι πιστοποιείται η συνεργιστική δράση των συμπλοκοποιητών που είχε σαν αποτέλεσμα την καλύτερη δέσμευση

του Ουρανίου. Η απόδοση μπορεί να μην έφτασε τη μέγιστη τιμή από όλα τα ζεύγη αν και προερχόνταν από τους καλύτερους συμπλοκοποιητές παρόλα αυτά η αύξηση που πέτυχε ήταν αρκετά σημαντική.



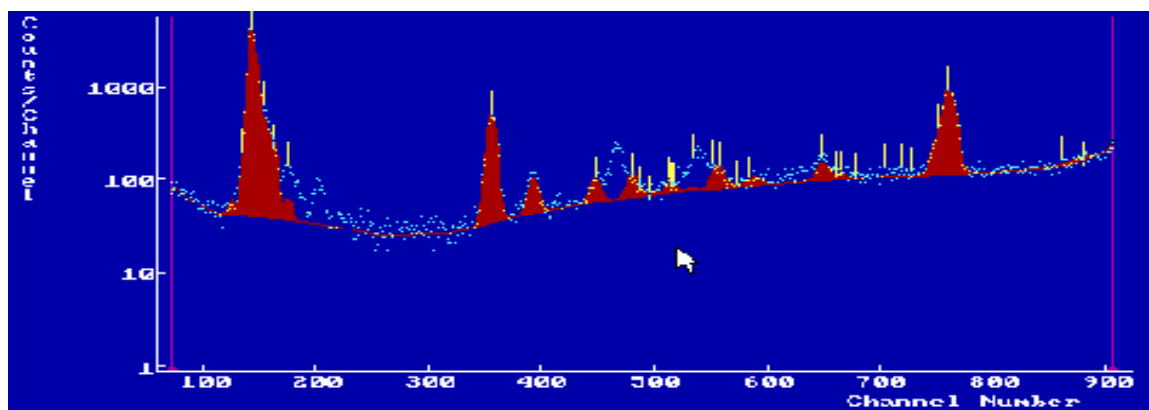
Φάσμα 4 ζεύγος συμπλοκοποιητών υψηλής απόδοσης ( dithizone- thiourea )

- Βάση κατηγοριοποίησης συμπλοκοποιητών υψηλής και χαμηλής απόδοσης

Ζεύγος Συμπλοκοποιητή	Απόδοση	Διαφορά
Resorcinol- Hedta	284	84
Morin – Citric	79	-97
18ane- citric	251	52
Dota - Resorcinol	210	-2



Τα αποτελέσματα στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν είναι τόσο σαφή. Παρατηρούμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις έχουμε μείωση της απόδοσης ενώ σε άλλες έχουμε αύξηση από το μέσο όρο. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι μπορεί οι συμπλοκοποιητές να μην ταίριαζαν χημικά μεταξύ τους , με αποτέλεσμα να υπήρχε ανταγωνιστική δράση και μειωμένη απόδοση.

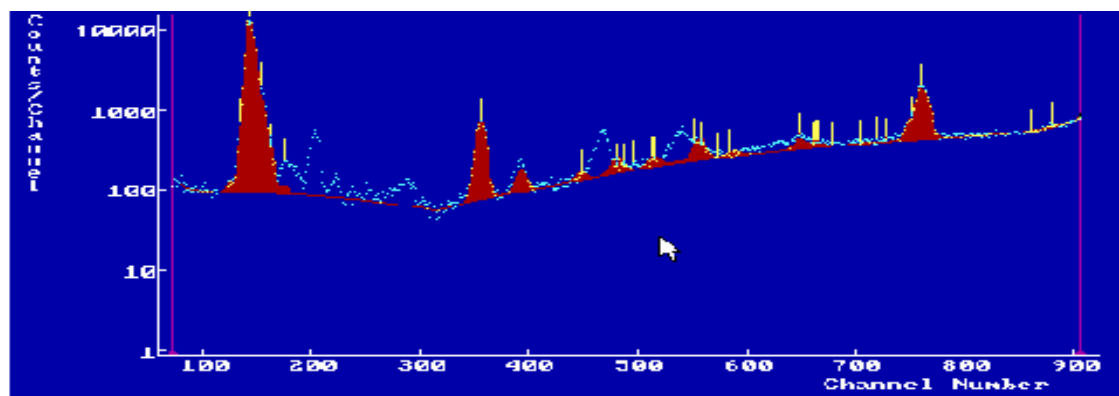


Φάσμα 5 συμπλοκοποιητή υψηλής - χαμηλής απόδοσης ( Resorcinol- hedta )

- Βάση κατηγοριοποίησης συμπλοκοποιητών χαμηλής απόδοσης

Ζεύγος συμπλοκοποιητών	Απόδοση	Διαφορά
Citric – Hedta	136	32
Citric- Phenyl acetate	208	106

Από τον εξής συνδυασμό παρατηρούμε την εμφάνιση τόσο υψηλότερων όσο και χαμηλότερων τιμών από το μέσο όρο των συμπλοκοποιητών. Σίγουρα το γεγονός ότι αυξάνει ακόμα και στους συμπλοκοποιητές χαμηλής απόδοσης σημαίνει ότι κατά κάποιο τρόπο γίνεται ενδυνάμωση των συμπλοκοποιητών με αποτέλεσμα να τραβούν με περισσότερη δύναμη προς τη μεριά τους το θετικό μεταλλικό ιόν.



Φάσμα 6 ζεύγους συμπλοκοποιητών χαμηλής απόδοσης( citric-hedta )

- Βάση κατηγοριοποίησης ίδιων ενεργών ομάδων : ( θείο , S )

Ζεύγος Συμπλοκοποιητών	Απόδοση	Διαφορά
Dithizone- Thiourea	434	187
Dithizone- Benzyl	264	54
Dithizone- Chlorpromazine	371	98
Thiourea- Benzyl	267	79
Thiourea- Chlorpromazine	396	145
Benzyl- Chlorpromazine	339	124

Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός συμπλοκοποιητών που εμφανίζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά ως προς τις ενεργές ομάδες έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα. Όλοι οι συνδυασμοί ανάμεσα σε αυτές τις χημικές ενώσεις έδωσαν πολύ υψηλές αποδόσεις περιέχοντας μάλιστα και το καλύτερο μελετημένο ζεύγος συμπλοκοποιητών σε απόδοση ( dithizone – thiourea ) το οποίο επέδειξε και την καλύτερη συμπεριφορά με διαφορά. Αξίζει να τονίσουμε το γεγονός ότι και οι δύο συμπλοκοποιητές όταν είχαν ερευνηθεί χωριστά για συμπλοκοποιητές του Ουρανίου είχαν επιδείξει καλές αποδόσεις αλλά δεν ήταν ανάμεσα στις 3 κορυφαίες ( dithizone - 5<sup>η</sup> , thiourea 7<sup>η</sup> ). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι και οι δύο χημικές ενώσεις περιέχουν παρόμοιες χημικές δομές έχοντας στα δραστικές ομάδες κυρίως άτομα αζώτου και το

άτομο του θείου. Το γεγονός ότι η θειουρία έχει επίσης μικρό μέγεθος σε σχέση με τις άλλες ενώσεις βοηθάει πολύ καθώς απαλείφονται όποιες στερεοχημικές παρεμποδίσεις ανάμεσα στα μόρια με αποτέλεσμα η δέσμευση του μεταλλικού ιόντος να είναι σχετικά πιο εύκολη από ότι με μεγάλες μακρομοριακές ομάδες. Είναι γεγονός ότι τα περισσότερα ζευγάρια που είχαν συμπλοκοποιηθεί με μόρια θειουρίας επέδειξαν εξαιρετική συμπεριφορά και είχαν αρκετά αυξημένες αποδόσεις σε σχέση με το μέσο όρο που εμφάνιζαν από μόνοι τους.

- Βάση ίδιων δραστικών ομάδων : Οξυγόνο

Ζεύγη Συμπλοκοποιητών	Απόδοση ( counts /s )	Διαφορά
Citric- phenyl acetate	208	106
Dibenzo- phenyl acetate	254	50
Dibenzo – Morin	158	28

Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός συμπλοκοποιητών που περιέχουν μόνο το οξυγόνο σαν δραστική ομάδα μπορεί να αύξησε την απόδοση σε σχέση με το μέσο όρο αλλά εξακολούθησε να κινείται σε χαμηλά επίπεδα απόδοσης σε σύγκριση με τα άλλα ζεύγη συμπλοκοποιητών.

- Βάση ίδιων δραστικών ομάδων : άτομα Αζώτου

Ζεύγος συμπλοκοποιητών	Απόδοση ( counts/s )	Διαφορά
18ane- dota	298	81
18ane- Resorcinol	392	97
18ane- antipyrin	356	130
Dota- antipyrin	313	170
Resorcinol- antipyrin	285	34

Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός ενεργών ομάδων αζώτου έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από ότι σαν μονή συμπλοκοποιητές. Αν και περιείχε ωστόσο τους δύο καλύτερους μονούς συμπλοκοποιητές σε απόδοση δεν μπόρεσε να φτάσει σε ψηλότερα επίπεδα από ότι το ζεύγος ανάμεσα στη διθιζόνη- θειουρία

### 3.4. ΕΥΡΕΣΗ ΚΑΛΥΤΕΡΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

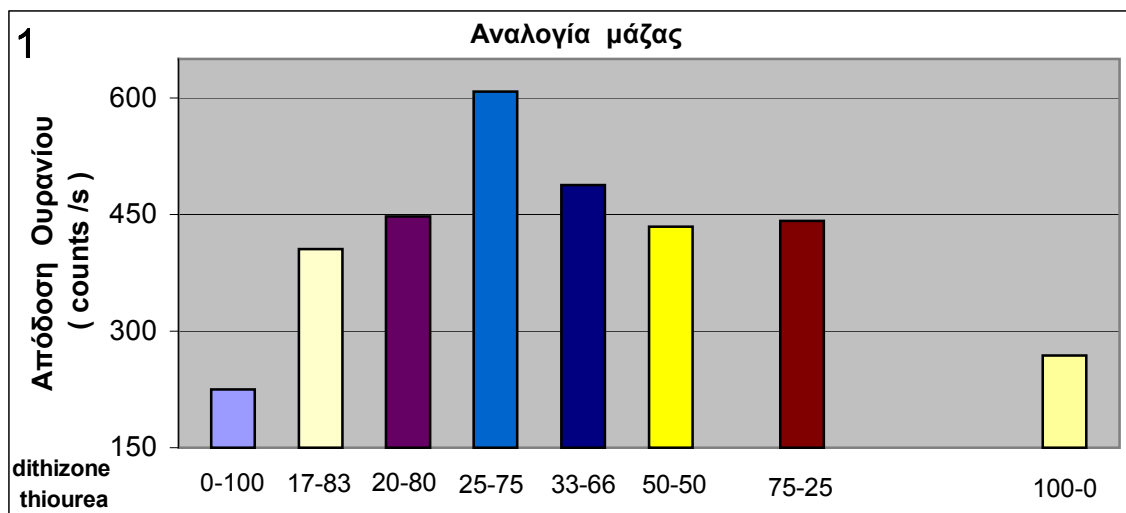
### ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΩΝ

#### *DITHIZONE - THIOUREA*

Μετά την εύρεση του καλύτερου ζεύγους συμπλοκοποιητών το οποίο εμφάνισε τη μέγιστη απόδοση σε μία αναλογία μάζας 50 – 50 ( 3μl από το κάθε συμπλοκοποιητή ) ερευνήθηκε η απόδοση τους σε ένα μεγάλο εύρος αναλογίας και πάρθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα

Δείγμα	Dithizone ( ποσότητα μl)	Thiourea ( ποσότητα μl)	Αναλογία Μάζας (%)	Αναλογία mole	Απόδοση
Dith1	0	6	0-100	0-1	225
Dith2	1	5	17-83	0.06-0.94	405
Dith3	1.25	4.75	20-80	0.07-0.93	447
Dith4	1.5	4.5	25-75	0.09-0.91	608
Dith5	2	4	33-66	0.13-0.87	488
Dith6	3	3	50-50	0.23-0.77	434
Dith7	4.5	1.5	75-25	0.47-0.53	442
Dith8	6	0	100-0	1-0	269

Η παρακάτω γραφική απεικονίζει την αναλογία μάζας σε σχέση με την απόδοση :



Από την παραπάνω γραφική βλέπουμε ότι η καλύτερη απόδοση του συμπλοκοποιητή επιτυγχάνεται για απόδοση που αντιστοιχεί σε αναλογία 25-75 % με μεγαλύτερη ποσότητα θειουρίας. Αν και παρατηρούμε ότι χωρίς το συνδυασμό των δύο συμπλοκοποιητών οι αποδόσεις που παρουσιάζουν είναι ιδιαίτερα χαμηλές , παρόλα αυτά ο συνδυασμός του δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα. Η θειουρία λόγω του μικρότερου μεγέθους της και του πιο εντοπισμένου ηλεκτρονικού της φορτίου σε συγκεκριμένες ενεργές ομάδες φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση συμπλοκοποίησης από τη διθιζόνη αν και η διθιζόνη από μόνη της θεωρείται καλύτερος συμπλοκοποιητής. Παρόλα αυτά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διθιζόνης ίσως δημιουργούνται φαινόμενα παρεμπόδισης και στερεοχημικών απωστικών αλληλεπιδράσεων με αποτέλεσμα το ιδιαίτερα ευκίνητο μόριο της θειουρίας να μπορεί να συμπλοκοποιείται πιο εύκολα μαζί με τη διθιζόνη συνδυάζοντας τις ενεργές τους ομάδες. Άλλωστε αν κοιτάξουμε τις χημικές δομές και των δύο μορίων φαίνονται πανομοιότυπες.

Βλέποντας στον παραπάνω πίνακα ότι η αναλογία mole ανάμεσα στο ζεύγος των συμπλοκοποιητών είναι 0.09/ 0.91 dithizone- thiourea αντίστοιχα παρατηρούμε ότι για να επιτευχθεί η αποδοτικότερη συμπλοκοποίηση του Ουρανίου πρέπει να χρησιμοποιηθεί περισσότερη ποσότητα thiourea και λιγότερη ποσότητα dithizone.

### **3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑΣ**

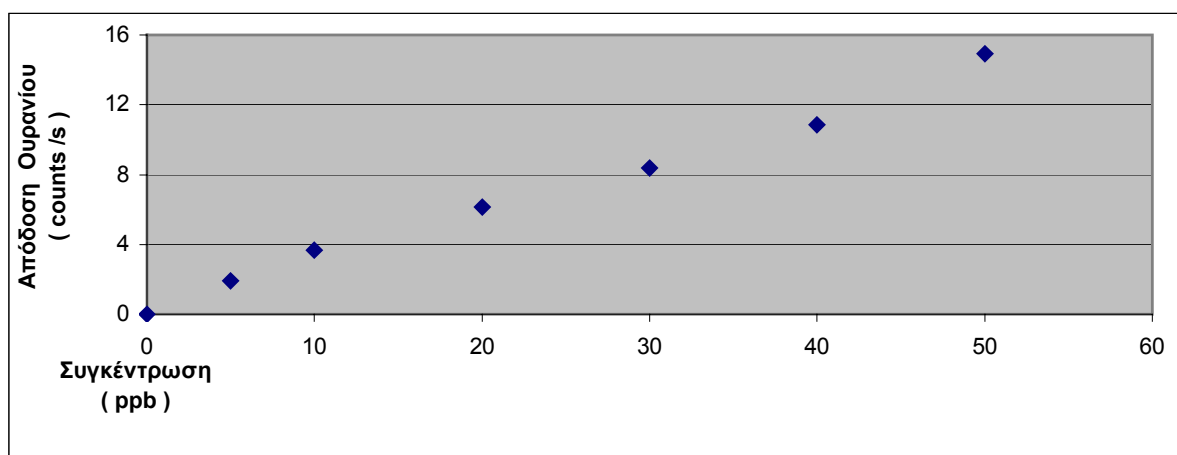
#### **3.5.1 Απιονισμένο νερό.**

Τα αποτελέσματα που πήραμε για το πείραμα γραμμικότητας σε απιονισμένο νερό ήταν πολύ σημαντικά καθώς μας δείχνουν το όριο ανίχνευσης της

συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήσαμε χρησιμοποιώντας το καλύτερο ζεύγος συμπλοκοποιητών.

Συγκέντρωση Ουρανίου	Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )
0	0
5	1.91
10	3.69
20	6.16
30	8.37
40	10.84
50	14.92

Η γραφική παράσταση η οποία προκύπτει είναι της εξής μορφής :



Από την οποία παρατηρούμε ότι υπάρχει σχετικά πολύ καλή γραμμικότητα ( $R = 0.995$ ) και η μέθοδος εμφανίζει όριο ανίχνευσης σε αρκετά χαμηλές τιμές , περίπου στο  $0.4 \text{ ng /ml}$ . Το κατώτερο όριο ανίχνευσης υπολογίζεται σαν 3 φορές την τυπική απόκλιση του υπόβαθρου ( τετραγωνική ρίζα του υπόβαθρου ). Για να βελτιωθεί το όριο ανίχνευσης πρέπει να αυξήσουμε το χρόνο ακτινοβολήσης των δειγμάτων.



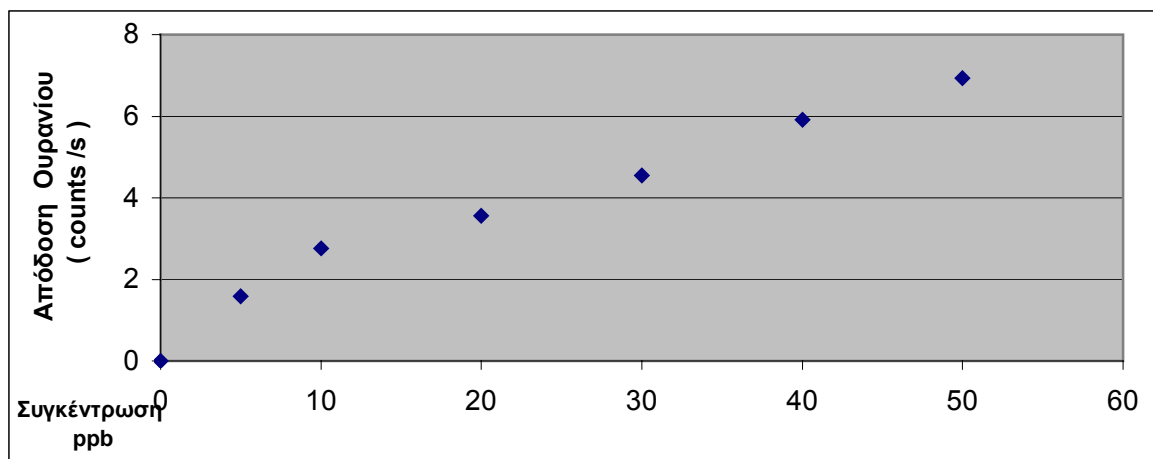
### 3.5. 2 Εμφιαλωμένο νερό

Τα πειράματα έγιναν σε εμφιαλωμένο νερό του εμπορίου όπου εκτός από τις υπάρχοντες πρότυπες ποσότητες Ουρανίου υπάρχουν διαλυμένα και άλλα μεταλλικά ιόντα π.χ κάλιο, ασβέστιο, μαγγάνιο.

Τα αποτελέσματα των τιμών που πήραμε είναι τα εξής :

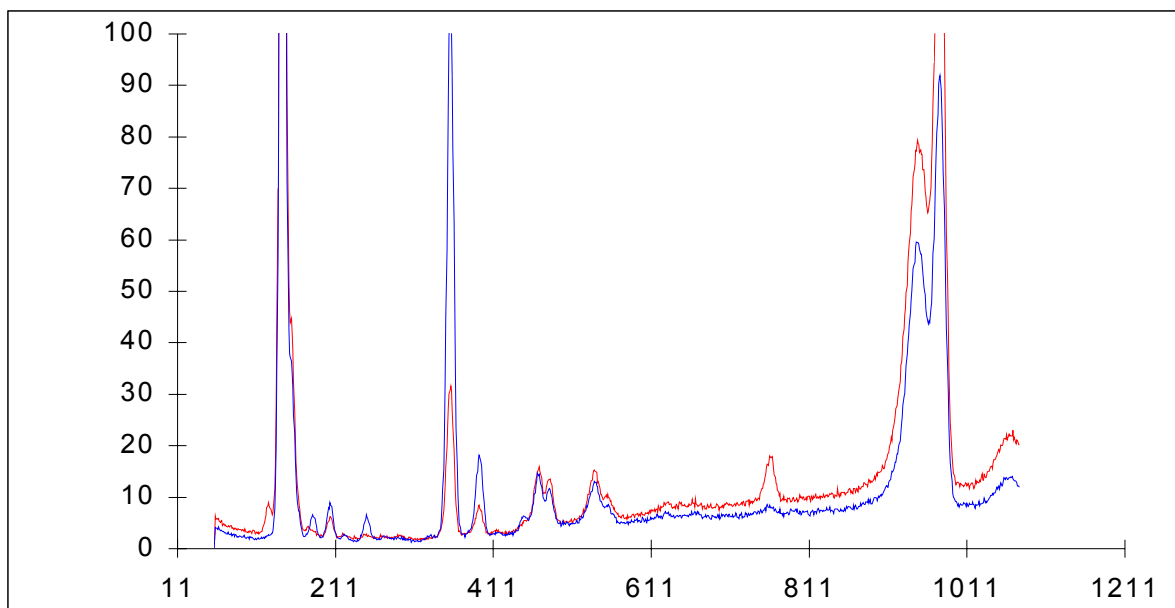
Συγκέντρωση Ουρανίου	Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )
0	0
5	1.58
10	2.76
20	3.56
30	4.55
40	5.91
50	6.94

Η γραφική παράσταση η οποία προκύπτει είναι της εξής μορφής :



Από τη συγκεκριμένη γραφική διαπιστώνουμε ότι οι αποδόσεις των μεμβρανών εμφανίστηκαν αρκετά μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες στο αποσταγμένο νερό, γεγονός το οποίο οφείλεται από την ύπαρξη αρκετών παρεμποδιστικών ιόντων κυρίως ασβεστίου, στα οποία η μεμβράνη δείχνει μία ιδιαίτερη προτίμηση με αποτέλεσμα η μεμβράνη να μην δεσμεύει τόσο αποτελεσματικά τα ιόντα του Ουρανίου. Ωστόσο η πτώση που εμφανίζει η απόδοση στις διάφορες συγκεντρώσεις είναι περίπου στο ίδιο ποσοστό σε όλες τις ποσότητες Ουρανίου που βάλαμε. Η γραμμικότητα του συγκεκριμένου διαγράμματος ήταν εξίσου ικανοποιητική ( $R = 0,982$ ) ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου στο συγκεκριμένο δείγμα ήταν  $0.8 \text{ ng/l}$ . Για να μειωθεί το όριο ανίχνευσης μπορούμε είτε να αυξήσουμε το χρόνο ακτινοβολήσης του δείγματος, είτε να κάνουμε την μετρήσεις πρότυπης προσθήκης (Standard addition calibration) έτσι ώστε να μειωθεί ακόμα περισσότερο το όριο ανίχνευσης.

Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω φάσμα όπου απεικονίζονται από τη μία η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης ενός ανακλαστήρα ο οποίος περιείχε μεμβράνη σε πρότυπης συγκέντρωσης διάλυμα Ουρανίου και από την άλλη η γραφική παράσταση ακτινοβολήσης ενός ανακλαστήρα ο οποίος περιείχε απλά σταγόνα χωρίς τη μεμβράνη τις ίδιες πρότυπης συγκέντρωσης Ουρανίου.



Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην γραφική παράσταση του ανακλαστήρα ο οποίος περιείχε τη μεμβράνη ενώ η μπλε αντιστοιχεί στον ανακλαστήρα με τη σταγόνα. Παρατηρούμε από τη σύγκριση των δύο φασμάτων ότι υπάρχει κανονποιητική αλληλουχία στις κορυφές καθώς και τα δύο φάσματα περιέχουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές. Κοντά στο κανάλι 811 παρατηρούμε και την κορυφή που αντιστοιχεί στο Ουράνιο όπου διαπιστώνουμε ότι η απόδοση της μεμβράνης σε Ουράνιο είναι αρκετά υψηλότερη από την απόδοση της σταγόνας χωρίς τη μεμβράνη δείχνοντας ότι η μεμβράνη μπορεί να συμπλοκοποιεί το Ουράνιο σε ένα ικανοποιητικό βαθμό.

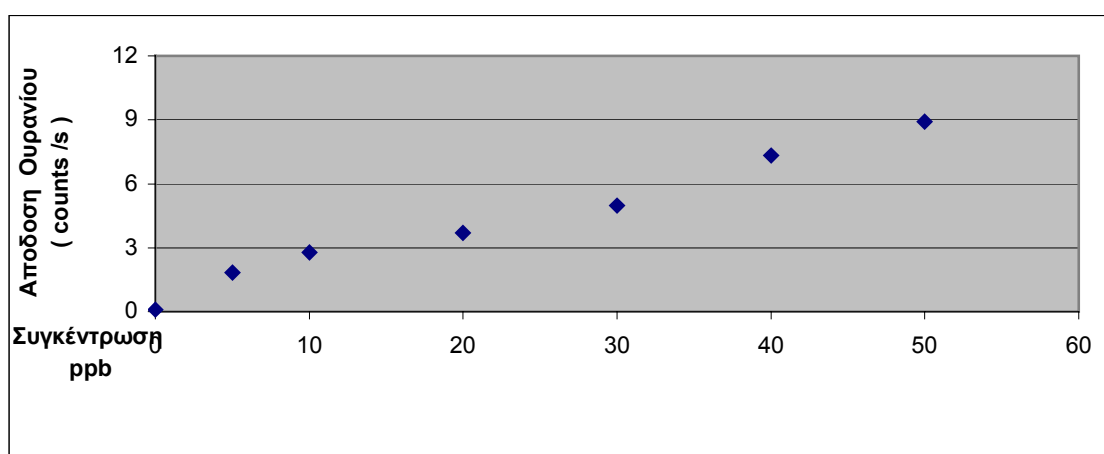
### 3.5.3 Θαλασσινό νερό

Το θαλασσινό νερό χρησιμοποιήθηκε αφού πριν είχε διηθηθεί για να απομακρυνθούν στερεά υπολείμματα τα οποία θα εμπόδιζαν τη δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν ήταν τα εξής :

Συγκέντρωση Ουρανίου	Απόδοση Ουρανίου ( counts /s )
0	0.09
5	1.82
10	2.79
20	3.71
30	4.99
40	7.34
50	8.92

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων είναι η εξής :

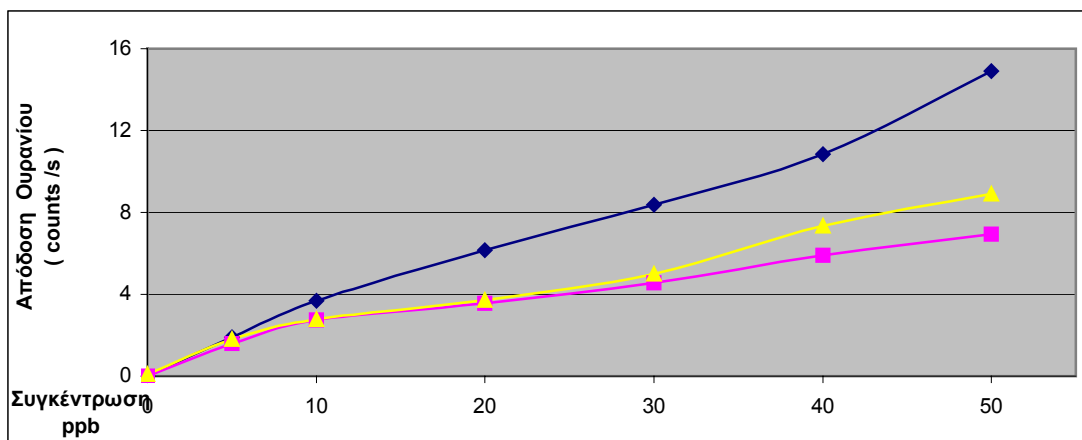


Παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη γραφική είναι λιγότερο γραμμική ( 0.990) από την γραφική στο αποσταγμένο νερό και ελάχιστα καλύτερη από το εμφιαλωμένο .Το όριο ανίχνευσης βρέθηκε 0.9 ng/ml και να μπορέσουμε να το βελτιώσουμε ισχύουν τα ίδια που αναφέρονται και παραπάνω για το όριο ανίχνευσης στο πόσιμο νερό. Επίσης παρατηρούμε ότι οι τιμές ειδικά σε υψηλές πρότυπες συγκεντρώσεις είναι καλύτερες από το εμφιαλωμένο νερό. Και σε αυτή την περίπτωση η πτώση οφείλεται στην παρουσία αρκετών

παρεμποδιστικών ιόντων της θάλασσας όπου έχουν σαν αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης της μεμβράνης.

### 3.5.4 Γενική ανάλυση – Σύγκριση

Βλέποντας ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και των τριών γραφικών παραστάσεων παρατηρούμε :



Παρατηρούμε ότι η μπλε γραφική που αντιστοιχεί στο αποσταγμένο νερό ήδη από συγκεντρώσεις πάνω από 15 ppb αρχίζει να δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από ότι στα άλλα δύο δείγματα. Οι άλλες δύο ευθείες εμφανίζουν περίπου την ίδια συμπεριφορά με το θαλασσινό νερό στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να εμφανίζει καλύτερες αποδόσεις.

Η παρουσία όλων των συναγωνιστικών ιόντων που υπάρχουν τόσο στο πόσιμο όσο και στο θαλασσινό νερό έχουν σαν αποτέλεσμα οι επιδόσεις της μεμβράνης να εμφανίζονται χειρότερες. Η παρουσία πολλών φορτίων τόσο θετικών (λόγω των θετικών κατιόντων) όσο και αρνητικών (λόγω των ενεργών ομάδων της μεμβράνης έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πεδίου μάχης μέσα στο υδατικό διάλυμα που έχει βυθιστεί η μεμβράνη όπου αρκετοί παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο ως προς την απόκριση της μεμβράνης σε σχέση με το προς ανάλυση- ιόν στόχο.

Στο απιονισμένο νερό, όπου δεν υπάρχουν άλλα μεταλλικά κατιόντα εκτός από το Ουράνιο , μπορούμε ουσιαστικά να αξιολογήσουμε και να μετρήσουμε την τάση που εμφανίζει η μεμβράνη για να μπορέσει να συμπλοκοποιήσει το ουράνιο εφόσον δεν υπάρχουν ανταγωνιστικά κατιόντα (εκτός από αυτά του υδρογόνου τα οποία όμως θεωρούνται αμελητέα ). Έτσι η μεμβράνη μπορεί δίχως οποιαδήποτε παρενόχληση να δεσμεύσει τα ιόντα του Ουρανίου και οι ευρισκόμενες τιμές απόδοσης εξαρτώνται μόνο από τη τάση της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση του Ουρανίου. Ο μόνος παράγοντας ο οποίος εμπλέκεται ως προς την παρεμπόδιση δέσμευσης του Ουρανίου στη μεμβράνη σχετίζεται με φαινόμενα ενυδάτωσης των ιόντων του από μόρια νερού. Τα μόρια του νερού θεωρούνται ως σκληρές βάσεις οπότε εμφανίζουν μεγάλη τάση για συμπλοκοποίηση με σκληρά μεταλλικά ιόντα όπως είναι το κατιόν του Ουρανίου με αποτέλεσμα να γίνεται αμέσως συναρμογή του Ουρανίου με τα μόρια του νερού. Οι δυνάμεις ωστόσο που αναπτύσσονται μέσα στην εσωτερική σφαίρα συναρμογής του μετάλλου δεν είναι τόσο ισχυρές ώστε να μπορέσουν να απομακρύνουν το μεταλλικό ιόν από ισχυρά ηλεκτροαρνητικές περιοχές , και από ηλεκτροστατικές ιδιαίτερα ισχυρές δυνάμεις με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται δέσμευση του μετάλλου από τις ενεργές θέσεις του πολυμερούς.

Δεν πρέπει όμως να αποκλείσουμε το γεγονός ότι μέσα στο διάλυμα υπάρχει αρκετή ποσότητα ουρανίου η οποία δεν έχει προσδεθεί πάνω στη πολυμερή μεμβράνη για διάφορους λόγους. Ένας σημαντικός λόγος είναι ότι ίσως υπάρχει κορεσμός των ενεργών θέσεων πάνω στο πολυμερές φιλμ από τα κατιόντα του μετάλλου με αποτέλεσμα να υπάρχου αρκετά μεταλλικά ιόντα τα οποία κινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα σε ενυδατωμένη μορφή. Επίσης εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του ιόντος του Ουρανίου η πρόσδεση του σε συγκεκριμένες θέσεις συναρμογής ίσως γίνεται δύσκολη λόγω στερεοχημικών ή χωρικών παρεμποδίσεων με αποτέλεσμα να μη δεσμεύεται καθόλου.

Στο εμφιαλωμένο νερό, εκτός από τους παράγοντες οι οποίοι αναφέρονται παραπάνω , παρατηρούμε τη εμφάνιση αρκετών κατιόντων μετάλλων σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις όπως του ασβεστίου, το καλίου, του Μαγνησίου κ.λ.π. οι οποίες δρουν παρεμποδιστικά ως προς τη δέσμευση του Ουρανίου.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η συγκεντρώσεις των κυριότερων μεταλλικών κατιόντων στο νερό είναι :

Ca : 29mg/ lt

Mg : 14mg/lt

Na : 6.7mg/lt

K : 0.5mg/lt

Mn < 10mg/lt

Η παρεμπόδιση η οποία δημιουργείται οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες. Τα συγκεκριμένα ιόντα είναι μικρότερα στο μέγεθος σε σχέση με το ογκώδες και βαρύ άτομο του Ουρανίου με αποτέλεσμα μέσα στο υδατικό διάλυμα να αποκτούν μεγαλύτερες κινητικότητες και να προλαβαίνουν να δεσμεύουν τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα. Από την άλλη όμως και το Ουράνιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του έχει την ικανότητα λόγω του ισχυρού του πυρηνικού φορτίου να εκτοπίζει τα ιόντα που έχουν προσδεθεί σε εκείνες της περιοχές μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων και να μπορεί κάτω από προϋποθέσεις να παίρνει τη θέση τους.

Μεγάλη σημασία παίζει και η φύση της συγκεκριμένης μεμβράνης. Το συγκεκριμένο ιονοφόρο DTBNBA θεωρείται σαν ένας δυναμικός ιονομεταφορέας για μία μεγάλη ποικιλία μαλακών – σκληρών μεταλλικών ιόντων όπως αλκάλια, αλκαλικές γαίες, μέταλλα μετάπτωσης και σκληρά μεταλλικά ιόντα, σε PVC μεμβράνες. Συγκεκριμένα τα κατιόντα, που έχουν ιδιαίτερα σκληρό χαρακτήρα όπως ( αλκάλια, αλκαλικές γαίες, και ιόντα Ουρανίου ) δείχνουν όχι τόσο ισχυρές αποκρίσεις εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων με τα άτομα του θείου σαν μεταφορέας μαλακών βάσεων. Από την άλλη στα μεταλλικά ιόντα μαλακού χαρακτήρα όπως ιόντα αργύρου, υδραργύρου, μολύβδου η μεμβράνη εμφανίζει καλύτερη απόκριση.

Όσο αφορά το θαλασσινό νερό η περιεκτικότητα σε διάφορα μεταλλικά ιόντα κάνει πιο δύσκολη σε σχέση με το αποσταγμένο νερό την ικανότητα της μεμβράνης για συμπλοκοποίηση του Ουρανίου καθώς μέσα στο διάλυμα υπάρχουν αρκετά παρεμποδιστικά ιόντα τα οποία παίζουν αρνητικό ρόλο στη δέσμευση του Ουρανίου. Ένας άλλος παράγοντας στον οποίο ίσως οφείλεται η πτώση της τιμής του Ουρανίου είναι και η αλατότητα που περιέχει η θάλασσα και η οποία επηρεάζει επιφανειακά τη μεμβράνη, καθώς το αλάτι επικάθεται πάνω σε όλη τη μεμβρανική επιφάνεια. Μετά την εξαγωγή της μεμβράνης αν και ακολουθεί ξέπλυμα για να απομακρυνθεί το αλάτι, παρόλα αυτά ένα μικρό

μέρος παραμένει στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να δυσκολεύει την ανίχνευση του προσδεδεμένου Ουρανίου.

Ένα μεταλλικό ιόν το οποίο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της ανίχνευσης του Ουρανίου κυρίως λόγω της χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής TXRF είναι το Ρουβίδιο. Η ιδιαιτερότητα με το συγκεκριμένο στοιχείο είναι ότι η  $K\alpha$  ενεργειακά συμπίπτει με την  $La$  του Ουρανίου με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός τους να γίνεται ιδιαίτερα δύσκολος αλλά πολύ ουσιαστικός όσο αφορά θαλάσσια δείγματα ή γενικά δείγματα τα οποία μπορεί να περιέχουν και ιόντα Ρουβιδίου. Για να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα δημιουργήθηκαν δύο ξεχωριστά προγράμματα ανάλυσης των κορυφών μέσω το χρησιμοποιούμενου υπολογιστικού προγράμματος έτσι ώστε τα αποτελέσματα τα οποία θα παίρναμε να ήταν τα πραγματικά και όχι επηρεασμένα από την παρουσία άλλων ιόντων.

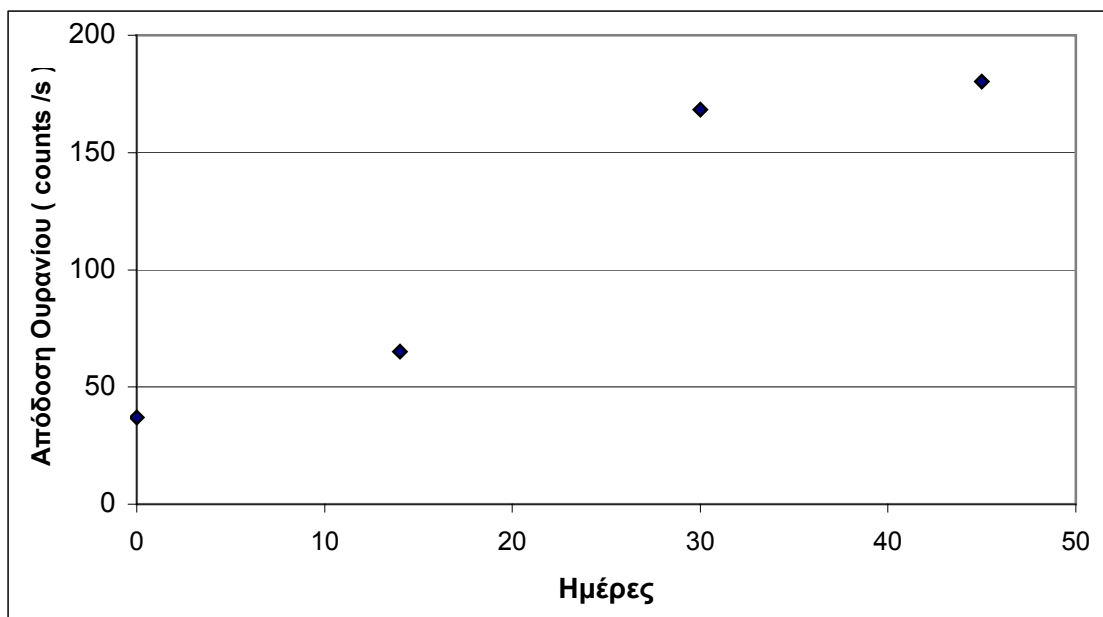


### 3.6 Επίδραση του χρόνου στην αλλαγή της απόδοσης του διαλύματος Α΄

Τα τέσσερα διαλύματα που είχαν ακριβώς την ίδια σύσταση μεταξύ τους είχαν παρασκευασθεί με χρονική διαφορά , το Α<sub>1</sub>΄ 45 ημέρες μήνα και το Α<sub>2</sub>΄ 30 μέρες το διάλυμα Α<sub>3</sub>΄ 15 μέρες από το διάλυμα Α<sub>4</sub>΄ . Μετά από την πειραματική διαδικασία η οποία αναφέρεται στο κεφάλαιο 2 ελήφθησαν τα εξής αποτελέσματα σχετικά με την απόδοση των μεμβρανών από τα τέσσερα χρονικά διαφορετικά διαλύματα. Οι αποδόσεις που εμφάνισαν τα διαλύματα ήταν οι εξής ( οι πειραματικές συνθήκες ήταν οι ίδιες και για τα τρία διαλύματα ) :

Διάλυμα	Απόδοση Μεμβράνης ( counts / s )
Διάλυμα Α <sub>1</sub> ΄	180
Διάλυμα Α <sub>2</sub> ΄	168
Διάλυμα Α <sub>3</sub> ΄	60
Διάλυμα Α <sub>4</sub> ΄	37

Η γραφική απεικόνιση του παραπάνω πίνακα είναι η εξής :



Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα αυτό η απόδοση της μεμβράνης εξαρτάται σημαντικά από το χρόνο παρασκευής της. Παρατηρούμε ότι τη μέρα παρασκευής του διαλύματος η απόδοση των μεμβρανών παρουσιάζει σχετικά χαμηλή τιμή η οποία καθημερινά αυξάνει. Μετά το πέρας των δύο πρώτων βδομάδων όπου ονομάζεται περίοδο αδράνειας η απόδοση των μεμβρανών αυξάνεται συνεχώς γεγονός που πιστοποιεί την συνέχεια της αντίδρασης πολυμερισμού . Περίπου ένα μήνα μετά από την παρασκευή του διαλύματος η απόδοση των παραγόμενων μεμβρανών έχει φτάσει κοντά σε μία μέγιστη τιμή όπου και σταθεροποιείται καθώς περιορίζεται η ευκινησία των μακρομορίων.

Αμέσως μόλις γίνεται η προσθήκη των συστατικών του διαλύματος Α' στον οργανικό διαλύτη και επέρχεται διάλυση των στερεών συστατικών ξεκινάει η αντίδραση πολυμερισμού με κύρια πολυμερή μήτρα το PVC. Για να εξηγήσουμε το φαινόμενο της αύξησης της απόδοσης της μεμβράνης σε σχέση με το χρόνο προετοιμασίας του διαλύματος Α' σημαντική βοήθεια παρέχουν γνώσεις πολυμερισμού.

Κατά τις αντιδράσεις αλυσιδωτού πολυμερισμού τα μόρια του μονομερούς συνενώνονται και σχηματίζουν τα μακρομόρια χωρίς να απομακρύνεται κανένα παραπροϊόν. Την ικανότητα του πολυμερισμού την έχουν οι ακόρεστες ενώσεις , αυτές που περιέχουν διπλούς - τριπλούς δεσμούς, όπως είναι το βινυλοχλωρίδιο. Ορισμένες από αυτές τις ενώσεις μπορούν να

πολυμεριστούν αυθόρμητα στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις η ενέργεια που χρειάζεται για να ξεκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να προέλθει από την ενέργεια που απελευθερώνεται από τη σύγκρουση δύο μορίων μονομερούς. Η ενέργεια αυτή απορροφάται από το ένα μόριο μονομερούς το οποίο μπορεί να διεγερθεί και να χρησιμεύσει για την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Είναι πάντως βέβαιο ότι σπάζει ο διπλός δεσμός και σχηματίζονται διάφορες ρίζες, ανάλογα με τη φύση του μονομερούς και τις συνθήκες του πολυμερισμού. Έτσι πολλές αντιδράσεις πολυμερισμού γίνονται στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος και η ταχύτητα τους αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τις περισσότερες φορές στην αρχή παρατηρείται μία περίοδο αδράνειας μετά από την οποία η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται πολύ γρήγορα. Η εμφάνιση αυτής της περιόδου οφείλεται στο σημαντικό ρόλο που παίζει το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο προσκολλάται στις ρίζες του μεγάλου μοριακού βάρους που υπάρχουν στην μάζα του πολυμερούς και σχηματίζει υπεροξειδία. Στη συνέχεια τα υπεροξειδία αυτά υφίστανται αποσύνθεση ( ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ) με αποτέλεσμα να δίνουν νέες ρίζες δίνοντας νέες σειρές αντιδράσεων. Όταν η συγκέντρωση των υπεροξειδίων στη μάζα του πολυμερούς γίνει σημαντική, η οξειδωση επιταχύνεται απότομα με αποτέλεσμα να παίρνουμε μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα μεγάλες αλλαγές στην απόδοση της μεμβράνης.

Γενικά ο πολυμερισμός σταματάει όταν καταναλωθεί το μονομερές αλλά τα άκρα των μακρομορίων παραμένουν ενεργά και ο πολυμερισμός ξαναρχίζει όταν προστεθεί νέα ποσότητα μονομερούς. Η αύξηση των μακρομορίων διακόπτεται από διάφορους μηχανισμούς απενεργοποίησης. Οι πιο συνηθισμένοι περιλαμβάνουν την σύγκρουση δύο αυξανόμενων μορίων τα οποία μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν ουδέτερα μόρια ή ακόμα να απενεργοποιηθούν με μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου. Έτσι με το τέλος της αντίδρασης του πολυμερισμού η απόδοση των παραγόμενων μεμβρανών έχει σταθεροποιηθεί στο μέγιστο της τιμής της καθώς για να αχρηστευτεί η ενεργότητα του συγκεκριμένου διαλύματος πρέπει είτε να έχει περάσει πολύ μεγάλη χρονική διάρκεια ή να έχει υποστεί διαδικασίες που θα είχαν σαν αποτέλεσμα τη λήξη του πολυμερισμού.



### 3.7 Αλλαγή στις ποσότητες αναλογίας των συστατικών της μεμβράνης

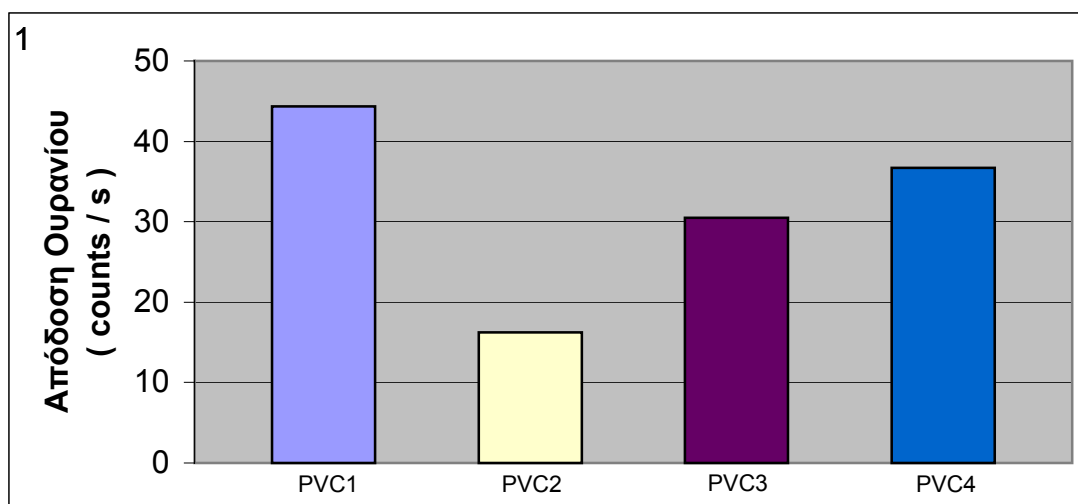
Προσπαθώντας να αυξηθεί η απόδοση της μεμβράνης και να εξετάσθηκε η απόδοση των τεσσάρων διαλυμάτων που δημιουργήθηκαν και αναφέρονται στο κεφάλαιο 2 , και περιείχαν διαφορετικές ποσότητες των μεμβρανικών συστατικών όπως αναφέρονται :

Τα αποτελέσματα τα οποία πήραμε ήταν τα εξής :

Διάλυμα Α΄	Ποσοστό PVC ( % )	Ποσοστό Πλαστικοποιητή ( % )	Ποσοστό Ιονοφόρου ( % )	Απόδοση ( counts / s)
Μεμβράνη –PVC <sub>1</sub>	40	50	10	44
Μεμβράνη – PVC <sub>2</sub>	33	66	1	16
Μεμβράνη – PVC <sub>3</sub>	32	64	4	31
Μεμβράνη – PVC <sub>4</sub>	30	50	20	37

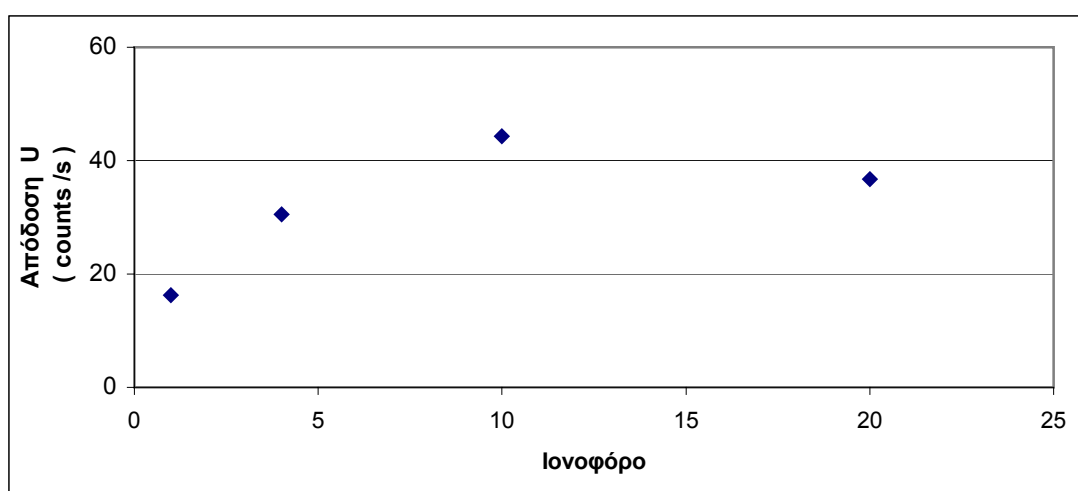
Η ποσότητα του συμπλοκοποιητή παρέμεινε σταθερή σε όλες τις μεμβράνες .

Η γραφική απεικόνιση του παραπάνω πίνακα είναι η εξής :



Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η αναλογία της μεμβράνης – PVC<sub>1</sub> επέδειξε την καλύτερη απόδοση σε σχέση με όλους τους άλλους συνδυασμούς που δοκιμάσαμε.

Αξίζει να παρατηρήσουμε το παραπάνω διάγραμμα συναρτήσει της ποσότητας του ιονοφόρου του οποίου θεωρείται ότι παίζει τον πιο σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα και την απόδοση της μεμβράνης.



Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι την καλύτερη απόδοση η μεμβράνη την έχει σε ποσότητα ιονοφόρου που αντιστοιχεί στο 10 % της συνολικής ποσότητας της μεμβράνης. Σε αυτή τη συγκεκριμένη ποσότητα

ιονοφόρου η μεμβράνη εμφανίζει την καλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα ανάλυση ιόντα.

#### *Ποσότητα PVC*

Όσο αφορά την ποσότητα του PVC γενικά το πάχος και η σκληρότητα της μεμβράνης εξαρτώνται σημαντικά από την ποσότητα του PVC. Σε υψηλότερες ποσότητες PVC , η μεμβράνη γίνεται πολύ πυκνή με αποτέλεσμα η μεταφορά των κατιόντων μέσα στη μεμβράνη να είναι πάρα πολύ δύσκολη και να αυξάνει την ανθεκτικότητα της μεμβράνης. Επίσης αν η ποσότητα της πολυμερής μεμβρανικής μήτρας είναι μεγάλη τότε τα μόρια του πλαστικοποιητή δεν μπορούν να διεισδύσουν την μάζα του και για αυτό δεν μπορεί να πλαστικοποιηθεί.

Από την άλλη μία μείωση της ποσότητας του PVC έχει σαν αποτέλεσμα το γεγονός ότι η μεμβράνη γίνεται μηχανικά πιο αδύναμη και μπορεί να διογκώνεται σε υδατικά διαλύματα . Η έκταση της διόγκωσης εξαρτάται από τη φύση και την ένταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομορίων και μεταξύ πολυμερούς – διαλύτη.

#### *Ποσότητα Πλαστικοποιητή*

Η καλύτερη συμπεριφορά της μεμβράνης εμφανίστηκε σε ποσότητα του πλαστικοποιητή ίση με 50 % της συνολικής μάζας των μεμβρανικών συστατικών.

Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας του πλαστικοποιητή είχε αρνητικές επιπτώσεις καθώς έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης καθώς μπορούν να προκαλέσουν μεταβολή της σταθερότητας. Η χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ορισμένων προβλημάτων : αποβολή, μετανάστευση και εκχύλιση. Εάν η συγκέντρωση του πλαστικοποιητή ξεπερνάει μία μέγιστη τιμή και βρεθεί πάνω από το όρια διαλυτότητας, με την πάροδο του χρόνου δημιουργείται ένα λεπτό φιλμ πάνω από τη μεμβράνη στην επιφάνεια γεγονός το οποίο δυσκολεύει την πρόσδεση των ιόντων. Ακόμα και όταν είναι καλά διαλυμένα

όμως στη μάζα του πολυμερούς, τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια εξατμίζονται και έτσι μειώνεται τοπικά η συγκέντρωσή τους. Η μείωση αυτή προκαλεί αργή μετανάστευση των μορίων που βρίσκονται στο εσωτερικό προς την επιφάνεια με αποτέλεσμα να μειώνεται συνολικά η συγκέντρωση του πλαστικοποιητή.

#### *Ποσότητα Ιονοφόρου*

Η καλύτερη επίδοση της μεμβράνης εμφανίστηκε σε ποσότητα 10 % της συνολικής μεμβρανικής σύστασης. Τόσο σε υψηλότερα ποσά ιονοφόρου όσο και σε χαμηλότερα η απόδοση των μεμβρανών ήταν χαμηλότερη.

Μία λογική εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι μεγαλύτερη ποσότητα ιονοφόρου έχει σαν αποτέλεσμα την επίδραση πολλών φορτίων πάνω στη μεμβράνη και το πολυμερές, η οποία επίδραση δυσκολεύει την κατεργασία των πολυμερών, διότι μπορούν πιο εύκολα να επικαθίσουν πάνω σε αυτή σκόνη ή να δημιουργηθούν αποφορτίσεις. Η παρουσία πολλών ανιονικών μεταφορέων και περιοχών πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης θα δημιουργούσε απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στα φορτισμένα μόρια με αποτέλεσμα να μην υπήρχε σταθερότητα πάνω στη πολυμερή μεμβράνη και να μην προσδένονταν ισχυρά, τόσο το ιονοφόρο όσο και ο πλαστικοποιητής πάνω στο πολυμερές. Έτσι όταν μεμβράνη τοποθετείται μέσα σε υδατικό διάλυμα υπάρχει περίπτωση διήθησης και αποκόλλησης των μεμβρανικών συστατικών από την επιφάνεια του πολυμερούς λόγω των μη ισχυρών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα τους.

Σε αντίθεση μικρότερη συγκέντρωση του ιονοφόρου έχει σαν αποτέλεσμα την απουσία ανιονικών περιοχών που έχουν σαν σκοπό την δέσμευση των προς ανάλυση ιόντων και μεταφορά τους πάνω στη μεμβράνη με αποτέλεσμα τα ιόντα που είναι παρόντα στο διάλυμα να μην βρίσκουν μέρος πρόσδεσης. Η ποσότητα των ενεργών κέντρων μειώνεται,



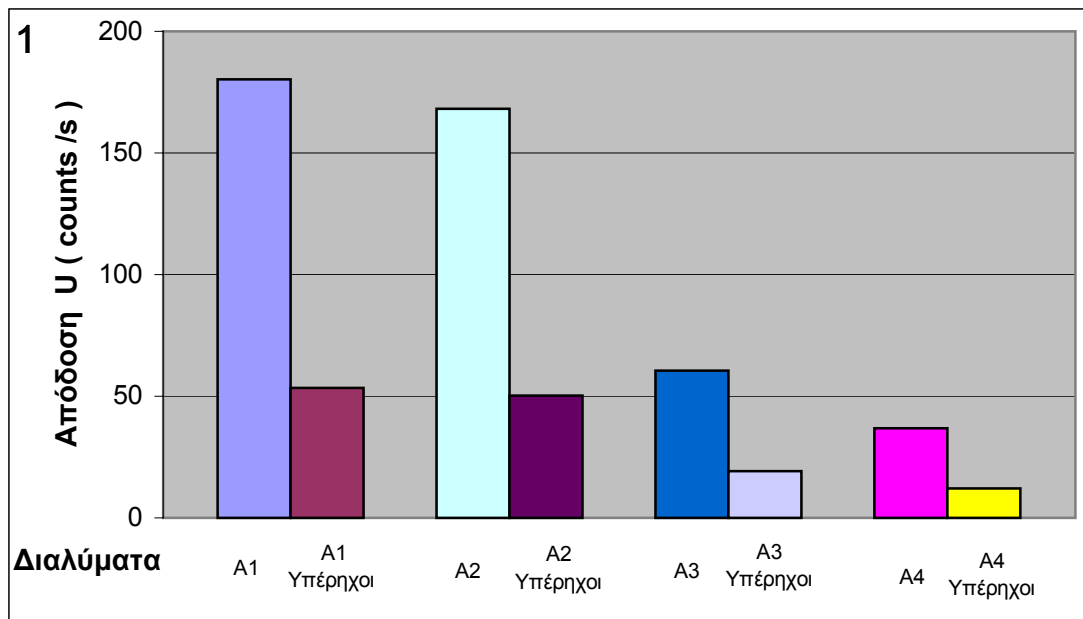
### 3.8 Επίδραση διάφορων παραμέτρων στην απόδοση της μεμβράνης

A) Υπέρηχοι : Εφαρμόστηκαν υπέρηχοι και στα τέσσερα διαλύματα που είχαν παρασκευαστεί στην παράγραφο .....

Τα αποτελέσματα μετά την επίδραση με τους υπερήχους ήταν τα εξής :

Διάλυμα	Απόδοση Μembrάνης μετά από επίδραση υπερήχων	Απόδοση Μembrανών πριν την χρήση υπερήχων	Λόγος αποδόσεων ( μετά / πριν) χρήση υπερήχων
Διάλυμα A <sub>1</sub>	53	180	0,29
Διάλυμα A <sub>2</sub>	50	168	0,30
Διάλυμα A <sub>3</sub>	19	60	0,32
Διάλυμα A <sub>4</sub>	12	37	0,33

Κάνοντας τη σύγκριση των τιμών με τις αποδόσεις που είχαμε πρωτού εκτεθούν τα διαλύματα στους υπερήχους παίρνουμε το εξής γράφημα :



Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η επίδραση των υπερήχων είχε αρνητικές επιπτώσεις στη απόδοση των μεμβράνων , καθώς σε όλα τα διαλύματα όπου εφαρμόστηκε είδαμε μία πτώση της απόδοσης σε τιμές απόδοσης που ήταν περίπου στο 1/3 της αρχικής τιμής που είχαν οι μεμβράνες πριν εκτεθούν στους υπερήχους.

Η παρουσία ισχυρών δυνάμεων μέσα σε ένα διάλυμα το οποίο περιέχει πολυμερείς ενώσεις , στο οποίο μπορούν να μεταδίδονται διατηρώντας την ορμή και τη δύναμη τους , έχει σαν αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό των μορίων , μία διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τη διάσπαση των πιο ευάλωτων ομοιοπολικών δεσμών του πολυμερούς και σε αρκετές περιπτώσεις το ράγισμα της σταθερής πολυμερής δομής. Η διάσπαση αυτών των δεσμών οφείλεται στην παρουσία δυνάμεων συνάφειας οι οποίες παράγονται από τη γρήγορη κίνηση του διαλύτη προκαλώντας την κατάρρευση των κοιλοτήτων που δημιουργούν οι υπερήχοι με αποτέλεσμα την τελική ρήξη του πολυμερούς μορίου.

Επίσης η εφαρμογή υπερήχων έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία έντονης αναταραχής τόσο μέσα στο διάλυμα όσο και ενδομοριακά στους δεσμούς του πολυμερούς με αποτέλεσμα να υπάρχει ενδεχόμενο χωρισμού του μορίου ή αποκόλληση μέρος του πολυμερούς. Γενικά οποιαδήποτε δυναμική διαταραχή έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των δομικών και μηχανικών ιδιοτήτων του μορίου η οποία μπορεί να αλλάζει τη χημική συμπεριφορά του ίδιου του

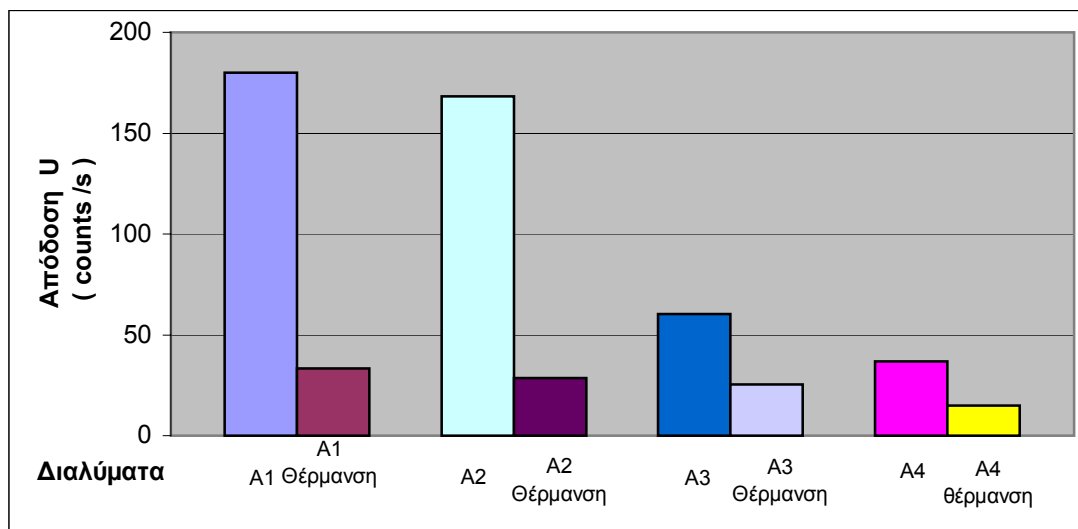
μορίου. Σαν παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε ότι λόγω της επίδρασης ισχυρών δυνάμεων πάνω από την πολυμερή μήτρα μπορεί να αποκολληθούν τόσο ποσότητα του πλαστικοποιητή όσο και του ιονοφόρου με αποτέλεσμα η μεμβράνη να χάσει την εκλεκτικότητα της. Τέλος οι υπέρηχοι αυξάνουν τη θερμοκρασία μέσα στο διάλυμα λόγω απορρόφησης των κυμάτων ήχου ή λόγω της αδιαβατικής συμπίεσης του φαινομένου μέσα στο πεδίο ήχου με αρνητικές επιπτώσεις στη δομή του πολυμερούς και στην απόδοση της μεμβράνης

## B) Θέρμανση

Τα τέσσερα διαλύματα που αναφέρονται στην παράγραφο....., με τη συγκεκριμένη χρονική διαφορά. Τα αποτελέσματα που πήραμε μετά την επίδραση της θέρμανσης και συγκρινόμενα με τις αποδόσεις που είχαν τα διαλύματα πριν ήταν τα εξής :

Διάλυμα	Απόδοση Μεμβράνης μετά από επίδραση θέρμανσης	Απόδοση Μεμβρανών πριν την θέρμανση	Λόγος αποδόσεων ( μετά / πριν) θέρμανση
Διάλυμα A <sub>1</sub>	33	180	0,18
Διάλυμα A <sub>2</sub>	29	168	0,17
Διάλυμα A <sub>3</sub>	25	60	0,41
Διάλυμα A <sub>4</sub>	15	37	0,40

Το γράφημα που παίρνουμε σε συνδυασμό με τον παραπάνω πίνακα είναι το εξής :



Παρατηρούμε ότι η επίδραση της θέρμανσης σε θερμοκρασία  $85^{\circ}\text{C}$  είχε αρνητικά αποτελέσματα σε όλα τα διαλύματα με αποτέλεσμα να υπάρχει μία < φτωχή > επίδοση από τη μεμβράνη. Αυτή η διαφορά είναι ιδιαίτερα αισθητή στα πιο < παλιά διαλύματα >, τα οποία είχαν παρασκευασθεί πριν από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα και τα οποία επιδείκνυαν καλή απόδοση καθώς είχαν φτάσει σε σχετικά υψηλά επίπεδα τιμών.

Η μεγάλη μείωση που παρατηρείται στην απόδοση των μεμβρανών μετά την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες :

1) Το PVC περιέχει ευκίνητα άτομα χλωρίου τα οποία όταν θερμαίνονται υφίστανται μεταβολή με αποτέλεσμα να παρατηρείται επιδείνωση των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του. Το φαινόμενο της αποσύνθεσης των χλωριομένων πολυμερών είναι περίπλοκο, φαίνεται όμως ότι καταλύεται από το υδροχλωρικό οξύ που σχηματίζεται και αρχίζει στα ευαίσθητα σημεία του μορίου τα οποία αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων ου χλωρίου. Για να σταθεροποιηθεί πάλι η πολυμερισμένη μεμβράνη πρέπει να παγιδευτεί το παραγόμενο υδροχλωρικό οξύ, ώστε να προληφθεί η καταλυτική του δράση και να υποκατασταθούν τα ευκίνητα άτομα χλωρίου με σταθερές ομάδες. Αυτό

μπορεί να γίνει με την προσθήκη διάφορων ενώσεων όπως : Μεταλλικοί Εστέρες, Εποξείδια και Οργανικές ενώσεις του Κασσιτέρου.

2 ) Λόγω υαλώδους μετάπτωσης . Όλα τα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν σε μία ορισμένη θερμοκρασία , μικρότερη του σημείου τήξης , ανώμαλα ταχείες μεταβολές πολλών ιδιοτήτων όπως ο ειδικός όγκος, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η ειδική θερμότητα. Σε θερμοκρασίες πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα άμορφα πολυμερή εμφανίζουν ελαστικές ιδιότητες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επομένως έχει μεγάλη σημασία για την κατεργασία και την χρήση των πολυμερών. Για να μπορεί ένα πολυμερές να εμφανίζει τις καλύτερες ιδιότητες τους πρέπει η θερμοκρασία περιβάλλοντος να είναι χαμηλότερη από τη θεωρία υαλώδους μετάπτωσης. Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οι κινήσεις γίνονται από μεγαλύτερα συγκροτήματα ατόμων και έτσι τα μακρομόρια μπορούν να αναδιπλώνονται και να εκτείνονται. Οι κινήσεις αυτές οι οποίες απαιτούν περισσότερο ελεύθερο όγκο από τις αιωρήσεις των ατόμων στη στερεή κατάσταση, είναι υπέθυνες για την εμφάνιση της ελαστικότητας ή της πλαστικότητας. Εάν η θερμοκρασία εξακολουθήσει να ανεβαίνει τα μακρομόρια αποκτούν την δυνατότητα να μετατοπίζονται το ένα σε σχέση με το άλλο και το πολυμερές περνάει από τη στερεή στην υγρή κατάσταση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PVC είναι 80 C με αποτέλεσμα οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από αυτήν την τιμή θα έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια αρκετών μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του πολυμερούς και ειδικότερα της πρόσδεσης πάνω στην επιφάνεια του τόσο του πλαστικοποιητή όσο και του ιονοφόρου τα οποία είναι υπεύθυνα για την εκλεκτικότητα της μεμβράνης .

Είτε η παρουσία του ενός μηχανισμού είτε του άλλου έχει σαν αποτέλεσμα σε υψηλές θερμοκρασίες οι πολυμερείς μεμβράνες να χάνουν τις ιδιότητες τους, την ικανότητα δέσμευσης των ιόντων και να καθίσταται μη- αποτελεσματικοί αισθητήρες ιόντων .

#### Ακτινοβολία UV :

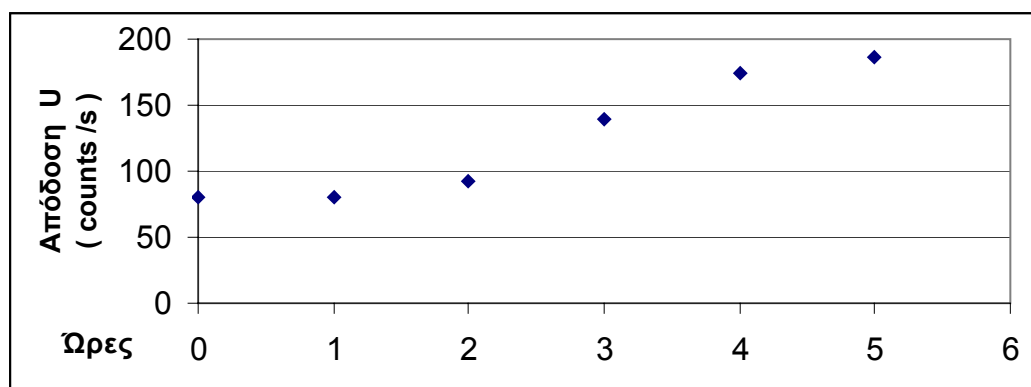
Η επίδραση της συγκεκριμένης ακτινοβολίας έγινε σκοπό να ερευνηθεί αν τέτοιου είδους ακτινοβολίες επηρεάζουν την απόδοση της μεμβράνης, αλλάζοντας χημικές δομές, μηχανικές ιδιότητες και γενικά τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών. Η επιλογή των δύο ξεχωριστών μηκών κύματος έγινε για να βρεθούν τυχόν διαφοροποιήσεις που μπορεί να εμφανίζονται από την διαφορετική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων.

Μετά από έκθεση του Διαλύματος Α σε ακτινοβολία UV έγινε σύγκριση των τιμών ανάμεσα σε διάλυμα που δεν είχε εκτεθεί σε ακτινοβολία UV ( συνθήκες περιβάλλοντος ) και σε διάλυμα το οποίο εκτέθηκε σε ακτινοβολία για 5 συνολικά ώρες. Ανά μία ώρα παίρνονταν μετρήσεις : Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Για τα 254 nm

Διάλυμα	Ωρα έκθεσης	Απόδοση ( counts /s )
Blank ( χωρίς να εκτεθεί σε UV)	-	80
Διάλυμα Α΄	1	81
-----//-----	2	92
-----//-----	3	139
-----//-----	4	174
-----//-----	5	187

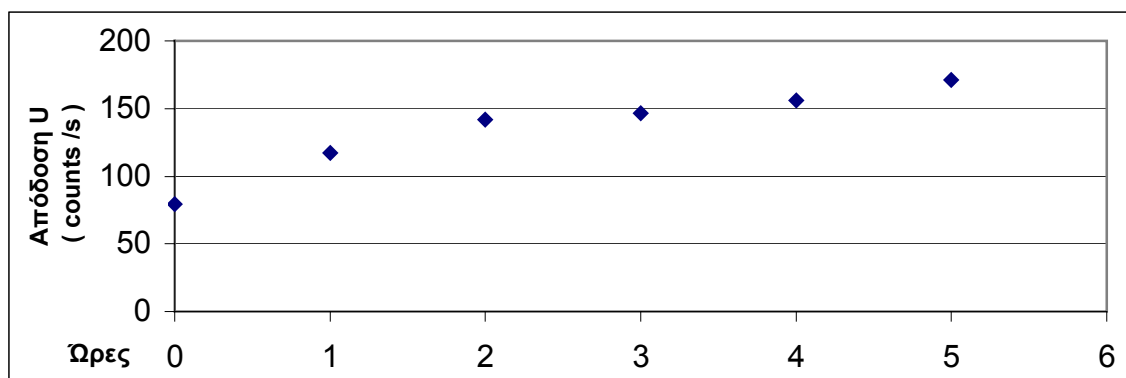
Η γραφική απεικόνιση του παραπάνω πίνακα είναι η εξής :



Για τα 356 nm

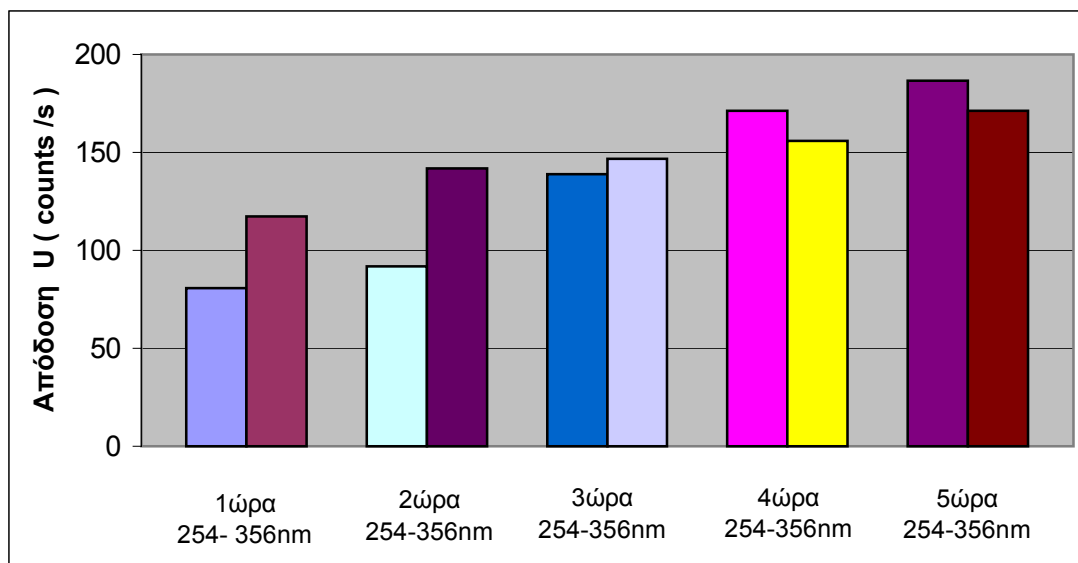
Διάλυμα	Ώρες έκθεσης	Απόδοση ( counts/ s )
Blank ( χωρίς να εκτεθεί σε UV)	-	80
Διάλυμα Α’	1	117
-----///-----	2	142
-----///-----	3	147
-----///-----	4	156
-----///-----	5	171

Η γραφική απεικόνιση του παραπάνω πίνακα είναι η εξής :



Παρατηρούμε ότι και στα δύο μήκη κύματος ακτινοβολίας UV υπάρχει αύξηση στην απόδοση της μεμβράνης με την εξής διαφορά. Στην ακτινοβολία στα 254nm η αύξηση της απόδοσης της μεμβράνης γίνεται μετά από την τρίτη ώρα έκθεσης ενώ στα 356 nm από την πρώτη ώρα παρατηρούμε μία αύξηση της απόδοσης η οποία όμως στη συνέχεια σταθεροποιείται στα ίδια περίπου επίπεδα με την ακτινοβολία των 254nm. Βλέπουμε λοιπόν ότι η διαφορετικού μήκους κύματος ακτινοβολίας UV δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη συμπεριφορά της μεμβράνης καθώς οι απόδοσεις εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές. Συγκριτικά στο επόμενο διάγραμμα μπορούμε να δούμε τις προαναφερθείσες διαφορές :





Παρατηρούμε ότι η επίδραση της ακτινοβολίας είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης των παραγόμενων μεμβράνων κάθε ώρα. Μετά το πέρας το πέντε ωρών η απόδοση της μεμβράνης είχε διπλασιαστεί σε σχέση με την αρχική της απόδοσης πρωτού εφαρμοστεί η ακτινοβολία. Μετά το πέρας των 5 ωρών η αύξηση της απόδοσης των μεμβρανών γινόταν με πολύ αργούς ρυθμούς, σε σχέση με τις πρώτες ώρες.

#### Ακτινοβολία IR

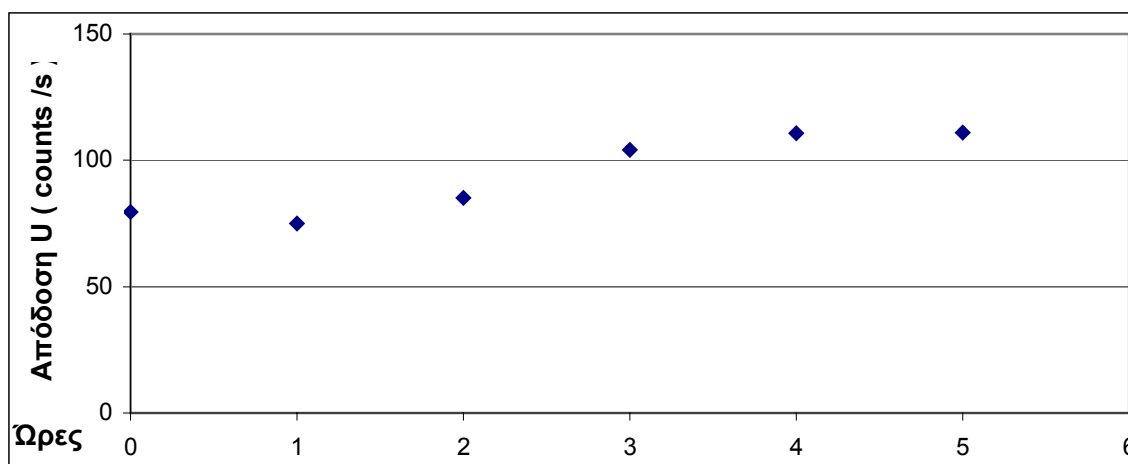
Η επιλογή της ακτινοβολίας IR έγινε για να γίνει σύγκριση και με την ακτινοβολία UV αλλά για να δούμε και τη συμπεριφορά της μεμβράνης σε μήκη κύματος φωτός διαφορετικά από τη ακτινοβολία UV .

Μετά από έκθεση του Διαλύματος Α' σε ακτινοβολία IR έγινε σύγκριση της απόδοσης των μεμβρανών που είχαν παρασκευαστεί με ποσότητα από το εκτιθέμενο στην ακτινοβολία διάλυμα , σε σχέση με διάλυμα το οποίο δεν είχε εκτεθεί σε ακτινοβολία. Τα αποτελέσματα ήταν τα εξής :

Διάλυμα	Ώρες έκθεσης	Απόδοση ( counts/ s )
Blank ( χωρίς να εκτεθεί σε UV)	-	80

Διάλυμα Α΄	1	75
-----///-----	2	85
-----///-----	3	104
-----///-----	4	110
-----///-----	5	111

Η γραφική απεικόνιση του πίνακα είναι η εξής :



Βλέπουμε ότι αυξάνεται η απόδοση της μεμβράνης αλλά όχι με τόσο υψηλό ρυθμό όσο με την ακτινοβολία UV και επέρχεται σχετικά γρήγορα σταθεροποίηση της απόδοσης σε χαμηλότερες τιμές.

#### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ :

Το συμπέρασμα που βγαίνει από τα πειραματικά αποτελέσματα που παραθέτονται παραπάνω είναι ότι η ακτινοβολία , τόσο η IR όσο και η UV, αυξάνουν την απόδοση των μεμβρανών, επιταχύνοντας προφανώς τις αντιδράσεις πολυμερισμού της πολυμερείς μήτρας και πρόσδεσης των μεμβρανικών συστατικών , με αποτέλεσμα μόλις με λίγες ώρες ακτινοβολήσης σε ένα διάλυμα το οποίο έχει μόλις να παρασκευασθεί να επιτυγχάνονται

αποδόσεις οι οποίες υπό φυσιολογικές συνθήκες χρειάζονται την πάροδο ενός μήνα περίπου για να επιτευχθούν.

Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η απορρόφηση ενός quantum οποιαδήποτε φωτεινής ενέργειας ή ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει τη διέγερση μερικών μορίων μονομερούς ( Η ακτινοβολία σχετίζεται με το σθένος ή τις εξωτερικές στοιβάδες προκαλώντας διέγερση , και σχηματισμό υψηλών ενεργειακών ιόντων ). Ένα μέρος από αυτά μπορούν να χρησιμεύσουν σαν ενεργά κέντρα από τα οποία αρχίζουν να αναπτύσσονται μακρομόρια, ενώ τα υπόλοιπα απενεργοποιούνται. Η ταχύτητα σχηματισμού των ενεργών κέντρων είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Η φύση τους δεν έχει ακόμη καθοριστεί, πιθανόν να σχηματίζονται δισθενείς ελεύθερες ρίζες με << σπάσιμο >> το διπλού δεσμού ή να πρόκειται για το σχηματισμό καταστάσεων με υψηλή εσωτερική ενέργεια που να αντιδρούν με μόρια μονομερούς και να σχηματίζουν ρίζες διμερούς. Οι ακτινοβολίες που χρησιμοποιούνται μπορούν να προκαλέσουν τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών απομακρύνοντας ένα άτομο υδρογόνου ή άλλες ομάδες από το μόριο του μονομερούς. Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται αποτελούν τα ενεργά κέντρα από τα οποία αρχίζει ο πολυμερισμός. Επίσης μπορούν να απομακρύνουν ορισμένα άτομα δημιουργώντας πάνω στο μακρομόριο ενεργά κέντρα από τα οποία αρχίζει ο πολυμερισμός του δευτέρου μονομερούς. Γενικά οι ακτινοβολίες μπορούν να απομακρύνουν άτομα υδρογόνου και να δημιουργήσουν ελεύθερες ρίζες . Έτσι η επίδραση των ακτινοβολιών με το που δημιουργούν ελεύθερες ρίζες , μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την έναρξη ή την επιτάχυνση των αντιδράσεων πολυμερισμού. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός περιλαμβάνει την προσθήκη της ελεύθερης ρίζας σε ένα μόριο μονομερούς και το σχηματισμό μίας νέας ρίζας από την οποία αρχίζει η ανάπτυξη του μακρομορίου με διαδοχική προσθήκη μορίων μονομερούς. Οι ελεύθερες ρίζες που χρησιμεύουν για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός ανιχνεύονται στα άκρα των μακρομορίων μετά το τέλος της αντίδρασης.

Γενικά η επίδραση της ακτινοβολίας προκαλεί αρκετές δομικές αλλαγές στο μεμβρανικό πολυμερές σαν ένα μηχανισμό του χρόνου ακτινοβόλησης. Αυτό οδηγεί πρώτα σε μία αύξηση της αποτελεσματικότητας του πολυμερούς και μετά σε μία σταθεροποίηση των τιμών απόδοσης. Οι διαφορετικές ενέργειες στο ανάμεσα στην IR και τη UV ( 254nm- 356nm ) δεν μεταφέρουν ίδιο ποσό

ενέργειας στο πολυμερές αλλά οι αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας - ύλης εμφανίζουν περίπου παρόμοια συμπεριφορά. Έχειδειχθεί ότι οι αλλαγές που συμβαίνουν σε χημικές ιδιότητες με την επίδραση της ακτινοβολίας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) το crosslinking και β) η αποσύνθεση. Το PVC ανήκει στη κατηγορία των πολυμερών crosslink για αυτό και παρατηρούμε αύξηση των αποδόσεων της πολυμερικής μεμβράνης.

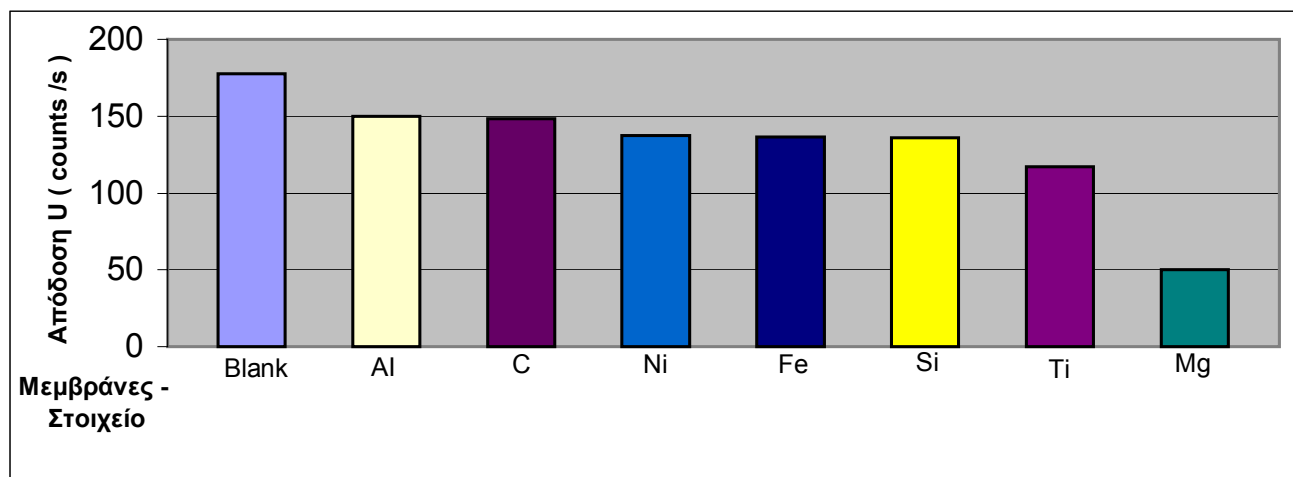
### **3.9. Εισαγωγή ποσότητας μετάλλου στο Διάλυμα Α' και στο Διάλυμα Β'**

Α) Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας ήταν να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε αν η παρουσία μετάλλων υπό μορφή σκόνης, το οποίο διαλύεται σε διάλυμα Α' μπορούσε να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης παρέχοντας σταθερότητα και μηχανική ευελιξία όπως και να

αποκτήσει μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια. Σε Διάλυμα Α’ όπως αναφέρεται και στην πειραματική διαδικασία έγινε προσθήκη των παρακάτω μετάλλων στο διάλυμα Α’. Η απόδοση που επέδειξαν η μεμβράνη μετά από αυτή την εισαγωγή είναι η εξής :

Μέταλλο- Στοιχείο ( g/ml )	Απόδοση μεμβράνης σε U ( counts /s )
Blank ( χωρίς παρουσία μετάλλου )	178
Al	150
Fe	136
Mg	51
Ni	137
Ti	117
C	148
Si	136

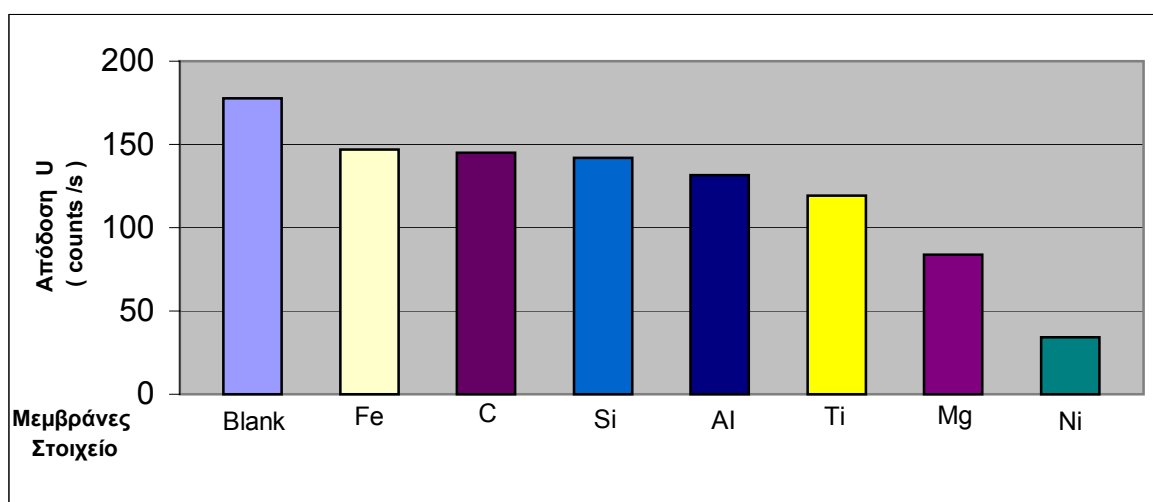
Η γραφική παράσταση του παραπάνω πίνακα είναι η εξής :



Η ίδια ποσότητα μετάλλου στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα του συμπλοκοποιητή Διάλυμα Β’ όπου και τα αποτελέσματα που πήραμε ήταν τα εξής :

Μέταλλο- Στοιχείο	Απόδοση μεμβράνης σε U ( counts /s )
Blank ( χωρίς παρουσία μετάλλου )	178
Al	131
Fe	147
Mg	84
Ni	34
Ti	119
C	145
Si	142

Η γραφική παράσταση του συγκεκριμένου πίνακα είναι η εξής :



Από τις γραφικές διαπιστώνουμε ότι η παρουσία των συγκεκριμένων στοιχείων δεν κατάφερε να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης αλλά αντίθετα σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε εμφανής μείωση της απόδοσης της μεμβράνης. Η παρουσία των στοιχείων ( 5 μετάλλων και 2 μεταλλοειδών ) και στα δύο διαλύματα δεν κατάφερε να βελτιώσει την εμφάνιση της μεμβράνης αλλά αντίθετα απόδειξε ότι χωρίς την παρουσία τους , οι μεμβράνες εμφανίζουν μεγαλύτερη απόδοση ως προς την πρόσδεση του Ουρανίου.

Τα μέταλλα λόγω του ηλεκτροθετικού τους χαρακτήρα ( τάση να δίνουν ηλεκτρόνια ) έχουν τη τάση να ενώνονται με άτομα ή ομάδες ατόμων οι οποίες περιέχουν άτομα δέκτες ηλεκτρονίων , είναι δηλαδή ηλεκτροαρνητικά άτομα. Αυτή η τάση των μετάλλων να ενώνονται με άτομα - δέκτες ηλεκτρονίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι η συγγένεια που εμφανίζουν τα μέταλλα με τους ηλεκτροαρνητικούς υποκαταστάτες ( θεωρία κατά Pearson σκληρών- μαλακών οξέων - βάσεων ) , φαινόμενα επιδιαλύτωσης από τους διαλύτες πάνω στα μέταλλα με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η πρόσδεση τους σε άλλα ανιονικά κέντρα, τάση συμπλοκοποίησης ανάμεσα στο μέταλλα και τις ενεργές περιοχές η οποία εξαρτάται από τη ηλεκτρονιακή δομή των μετάλλων και εμπλέκονται πολύπλοκοι μηχανισμοί ανόργανης χημείας και χημείας συμπλόκων.

Από τα αποτελέσματα που πήραμε μετά την πειραματική διαδικασία μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μικρή μείωση της απόδοσης που προκαλείται οφείλεται κυρίως σε δύο φαινόμενα :

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις παρατηρούμε ότι τα μέταλλα εισάγονται μέσα στη μεμβράνη πρωτού η μεμβράνη βυθιστεί στο διάλυμα που περιέχει το Ουράνιο Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα κατιόντα μετάλλου και στις δύο περιπτώσεις να μπορούν εύκολα να ενώνονται με τις ενεργές ομάδες τόσο του συμπλοκοποιητή όσο και του ιονοφόρου αρκεί να υπάρχει χημική ταύτιση των ιδιοτήτων τους δηλαδή να είναι εφικτή η πρόσδεση τους. Μετά την προσθήκη της μεμβράνης στο διάλυμα Ουρανίου , αρκετές θέσεις ενεργών κέντρων είναι κατειλημμένες με αποτέλεσμα το Ουράνιο να μην μπορεί να προσδεθεί πάνω στις θέσεις αυτές. Υπάρχει λοιπόν μία ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα πάνω στη μεμβρανική επιφάνεια όπου το Ουράνιο λόγω του μεγαλύτερου φορτίου του και των μεγαλύτερων ηλεκτροστατικών δυνάμεων που μπορεί να αναπτύσσει σε σχέση με μικρότερα άτομο μπορεί να απελευθερώνει ενεργές θέσεις και να προσδένεται το ίδιο. Όμως λόγω και της μεγάλης του ατομικής ακτίνα σε σχέση με τα άλλα στοιχεία σε ορισμένες θέσεις όπου υπάρχει στερεοχημική παρεμπόδιση ή < έλλειψη χώρου > δεν μπορεί να καταλάβει κάποιες θέσεις.

Επίσης αδιάλυτες ποσότητες του μετάλλου ( π.χ. ΑΙ ) οι οποίες είχαν εναποτεθεί στην επιφάνεια της μεμβράνης δρᾶ ανασταλτικά στην πρόσδεση του Ουρανίου πάνω στη πολυμερή μήτρα καθώς η περίσσεια θετικού φορτίου στην

επιφάνεια της μεμβράνης έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων και την απομάκρυνση του Ουρανίου από τη μεμβράνη. Αξίζει να αναφέρουμε ότι η παρουσία των μετάλλων σαν ξένων σωμάτων στο περιβάλλον της αντίδρασης μπορεί να προκαλέσει την απενεργοποίηση των αυξανόμενων μακρομορίων. Αυτές οι ουσίες μπορεί να αναστέλλουν τον πολυμερισμό είτε ά απλά να τον επιβραδύνουν. Οι ενώσεις που επιβραδύνουν τον πολυμερισμό ονομάζονται μέσα επιβράδυνσης . Τα μέσα επιβράδυνσης δεσμεύουν ένα μέρος από τα ενεργά κέντρα και προκαλούν τη μείωση της ταχύτητας του πολυμερισμού και του μεγέθους των μοριακών μαζών. Τα μέσα αυτά δεσμεύουν ποσοτικά τα ενεργά κέντρα και παρεμποδίζουν τον πολυμερισμό.

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η συγκεκριμένη αναλυτική τεχνική έφερε πολύ καλά αποτελέσματα όσο αφορά την στοιχειακή ανίχνευση του Ουρανίου σε περιβαλλοντικά δείγματα . Η χρήση του συγκεκριμένου τύπου σύνθετης μεμβράνης απέδειξε ότι το όριο ανίχνευσης του Ουρανίου σε πόσιμο, θαλασσινό και αποσταγμένο νερό μπορεί να επιτευχθεί σε μονάδες ng/ml χρησιμοποιώντας σαν αναλυτική τεχνική την TXRF ( Total x- ray fluorensence ) .

- Ένας αρκετά μεγάλος αριθμός από οργανικούς συμπλοκοποιητές μπορεί να δεσμεύσει το Ουράνιο και να δώσει υψηλές x- ray αποδόσεις σε μία μεμβράνη – PVC .



- Ο συνδυασμός των συμπλοκοποιητών thiourea- dithizone ανάμεσα σε όλους τους συνδυασμούς των συμπλοκοποιητών έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Οι ιδιότητες της μεμβράνης ήταν πολύ καλές.
- Το παραπάνω ζευγάρι εμφάνισε υψηλότερη απόδοση σε μία αναλογία μάζας 25-75 %.
- Υπάρχει καλή γραμμικότητα σε ένα εύρος συγκεντρώσεων Ουρανίου 5-50ng/ml σε όλα τα υδατικά διαλύματα ( αποσταγμένο, θαλασσινό, πόσιμο νερό ). Η μέθοδος της προσθήκης πρότυπων συγκεντρώσεων χρειάζεται για την ανάλυση υδατικών διαλυμάτων.
- Το όριο ανίχνευσης για το πόσιμο νερό ήταν 0.8 ng/ml και 0.9 ng/ml για το θαλασσινό, για χρόνους ακτινοβολήσης 400s

Όσο αφορά τη φύση της μεμβράνης , η συγκεκριμένη αναλογία των μεμβρανικών συστατικών ( PVC 40 %, πλαστικοποιητής 50 % και ιονοφόρο 10 % ) επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με όλους τους άλλους συνδυασμούς που είχαν εφαρμοστεί. Επίσης η επίδραση διάφορων παραγόντων όπως υπέρηχοι και θέρμανση είχαν σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης των μεμβρανών σε αντίθεση με την επίδραση ακτινοβολιών ( IR και UV ) οι οποίες επέφεραν αύξηση της απόδοσης των μεμβρανών.