



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

Μεταπτυχιακή εργασία (ΜΔΕ)

**«Ανάλυση υδραργύρου μετά από ακινητοποίηση σε ενεργοποιημένους
ανακλαστήρες χαλαζία»**

Ιωάννα-Νικόλ Αρετάκη

Εξεταστική επιτροπή:

Αν. καθηγ. Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος (Επιβλέπων)
Αν. καθηγ. Ιωάννης Γεντεκάκης
Λέκτορας Μιχαήλ Κονσολάκης

Χανιά, Οκτώβριος 2005

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	σελ 6
Περίληψη.....	σελ 7

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Υδράργυρος	
Εισαγωγή.....	σελ 9
Προέλευση – Παρασκευή.....	σελ 9
Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	σελ 10
Γενικά χαρακτηριστικά.....	σελ 11
Χημική συμπεριφορά.....	σελ 12
Αμαλγάματα.....	σελ 13
Οξειδωτικές καταστάσεις.....	σελ 13
Ισορροπία Hg^I-Hg^{II}	σελ 13
Ενώσεις του Υδραργύρου.....	σελ 14
Σύμπλοκα.....	σελ 16
Πηγές Υδραργύρου.....	σελ 18
Μεταφορά του υδραργύρου στη λίμνη και στη θάλασσα.....	σελ 20
Μορφές του Υδραργύρου στο θαλασσινό νερό.....	σελ 21
Σχηματισμός Μεθυλοϋδραργύρου.....	σελ 21
Βιοσυσώρευση.....	σελ 22
Τρόποι μεταφοράς υδραργύρου μέσω τροφικής αλυσίδας.....	σελ 22
Τοξικότητα.....	σελ 23
Θεραπεία.....	σελ 24
Ασθένεια Minamata.....	σελ 25
Μέθοδοι προσδιορισμού Υδραργύρου.....	σελ 26
Εφαρμογές-Χρήσεις.....	σελ 27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Τεχνικές ακινητοποίησης συμπλοκοποιητή.....	σελ 28
Επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος.....	σελ 29
Υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υποστρωμάτων.....	σελ 31

Ενεργοποίηση του υποστρώματος.....σελ	34
Επιλογή και ακινητοποίηση του επιλεγόμενου συμπλοκοποιητή.....σελ	35
Πλεονεκτήματα.....σελ	36
Μειονέκτημα της μεθόδου.....σελ	36
Εφαρμογές.....σελ	37
Διαδικασία επιλογής της μεθόδου ενεργοποίησης.....σελ	38
Μεθοδολογία ενεργοποίησης 1,1'-καρβονυλική διϊμιδαζόλη.....σελ	40
Μεθοδολογία ενεργοποίησης με π-τολουόλιο-σουλφόνυλο χλωρίδιο.....σελ	44
Μεθοδολογία ενεργοποίησης με διβυνιλοσουλφόνιο.....σελ	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Σύμπλοκες ενώσεις.....σελ	47
Θεωρίες δεσμού στα σύμπλοκα.....σελ	48
Θεωρία του χημικού δεσμού (VBT) στα σύμπλοκα.....σελ	49
Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.....σελ	50
Θεωρία των μοριακών τροχιακών.....σελ	51
Θεωρία του πεδίου των συναρμοτών.....σελ	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Φασματοσκοπία ακτίνων X (X-Ray Spectroscopy).....σελ	53
Βασική Αρχή Λειτουργίας της Φασματοσκοπίας XRF.....σελ	53
Πηγές διέγερσης ακτίνων X.....σελ	54
Ανιχνευτές Ακτίνων X.....σελ	55
Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση.....σελ	56
TXRF.....σελ	57
Προετοιμασία δειγμάτων.....σελ	58
Πλεονεκτήματα.....σελ	59
Εφαρμογές της τεχνικής XRF.....σελ	60

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

1.1 Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο.....	σελ 61
1.2 Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με διβυνιλοσουλφόνη	σελ 63
2.Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με (CDI).....	σελ 64
3. Ανάλυση των ανακλαστήρων με Τεχνική TXRF.....	σελ 68
4. Οργανολογία.....	σελ 68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1.1 Επιλογή μεθόδου ενεργοποίησης.....	σελ 70
1.2 Επιλογή συμπλοκοποιητή.....	σελ 72
1.2.1 Κατάταξη των συμπλοκοποιητών βάση δραστικών λειτουργικών Ομάδων και ατόμων.....	σελ 79
1.2.2 Σταθερά σχηματισμού και ελεύθερη ενέργεια Gibbs.....	σελ 82
1.2.3 Ικανότητα δέσμευση Υδραργύρου κατά την χρήση των επιλεγμένων συμπλοκοποιητών.....	σελ 84
2.1Μεταβολή των συνθηκών ενεργοποίησης του υποστρώματος.....	σελ 88
2.1.1Επίδραση της αύξησης του χρόνου ενεργοποίησης στην απόδοση.....	σελ 88
2.1.2 Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ενεργοποίησης στην απόδοση	σελ 89
2.1.3 Έκθεση του διαλύματος ενεργοποίησης σε ακτινοβολία UV.....	σελ 90
2.2. Μεταβολή των συνθηκών ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή.....	σελ 91
2.1.1 Επίδραση του χρόνου ακινητοποίησης του υποστρώματος στην απόδοση.....	σελ 91
2.1.2 Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ακινητοποίησης του υποστρώματος στην απόδοση	σελ 91
2.2.3 Έκθεση του διαλύματος του συμπλοκοποιητή σε ακτινοβολία UV.....	σελ 92
2.3.1 Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Υδραργύρου.....	σελ93
2.3.2 Ανάλυση κατά είδος (Speciation).....	σελ.96
2.3.3 Εκλεκτικότητα δέσμευσης Hg.....	σελ.98
2.3.4 Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου	σελ 101
2.3.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του Υδραργύρου.....	σελ 102

2.3.6 Επιρροή της βασικότητας του διαλύματος στην απώλεια του υδραργύρου.....σελ	103
2.3.7 Χρήση πόσιμου νερού.....σελ	106
2.3.8 Χρήση θαλασσινού νερού.....σελ	109
2.3.9 Γραμμικότητα.....σελ	110
2.3.10 Χρήση μη ενεργοποιημένου ανακλαστήρα.....σελ	113
2.3.11 Σταθερότητα του δεσμευμένου Υδραργύρου.....σελ	114
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ	115
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ	117

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες». Οι διεργασίες που απαιτούνταν για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο:

Αναλυτικής Χημείας του Γενικού Τμήματος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Ν.Καλλίθρακα-Κόντο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές του κατά την υλοποίηση της όπως επίσης για τη συμβουλευτική καθοδήγηση του και για την συμβολή του στην ολοκλήρωση της εργασίας. Ευχαριστώ τον καθηγητή κ.Ι.Γεντεκάκη και τον λέκτορα κ.Μ.Κονσολάκη για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για τη βοήθεια τους.

Επίσης, ευχαριστώ το συνάδερφο μου, Βασίλη Χατζησταύρο και το διδακτορικό φοιτητή Παύλο Κουλουριδάκη για τη βοήθεια και τη συμμετοχή τους στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου και τον Λευτέρη για την συμπαράσταση τους, καθ'όλη τη διάρκεια της πραγματοποίησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τοξική επίδραση του Υδραργύρου στον ανθρώπινο οργανισμό αποτέλεσε το ερέθισμα για την ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού του Υδραργύρου χρησιμοποιώντας ακινητοποιημένο συμπλοκοποιητή και ανάλυση με (Total X-ray fluorescence) TXRF. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις τεχνικές ακινητοποίησης των συμπλοκοποιητών και στην τεχνική της TXRF. Επιτεύχθηκε προσδιορισμός χαμηλών συγκεντρώσεων Υδραργύρου σε απιονισμένο και πόσιμο νερό.

Η μεθοδολογία αποτελείται από 3 στάδια : α)στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος, β) στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή και γ) στάδιο δέσμευσης του Υδραργύρου. Ως ενεργοποιητής επιλέχτηκε η N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη και ως χρόνος ενεργοποίησης του ανακλαστήρα καθιερώθηκαν τα 75 λεπτά. Ο συμπλοκοποιητής που παρουσίασε την μεγαλύτερη απόδοση είναι η 4- (2-pyridylazo-Resorcinol) . Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή έχει υψηλή σταθερότητα σε μεγάλο εύρος pH. Μελετήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας UV και η αύξηση της θερμοκρασίας στο στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος και στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή

Στο στάδιο της δέσμευσης του Υδραργύρου ο ενεργοποιημένος ανακλαστήρας βυθίζεται στο διάλυμα του Υδραργύρου . Με την αύξηση του χρόνου παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα αυξάνεται γραμμικά η δέσμευση του Υδραργύρου. Ικανοποιητικός χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα είναι τα 10 λεπτά. Μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος Υδραργύρου η απόδοση παραμένει σταθερή σε pH=6 - pH=9 .

Η μέθοδος ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με την N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη εμφανίζει μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς τον Υδράργυρο. Επιτεύχθηκε η διάκριση του ανόργανου υδραργύρου από τον χλωριούχο μεθυλικό υδράργυρο . Η ακινητοποιημένη 4- (2-pyridylazo-Resorcinol) σχηματίζει ισχυρό δεσμό με το δισθενές κατιόν του Υδραργύρου , ενώ ο χλωριούχος μεθυλικός υδράργυρος δεν δεσμεύεται.

Η γραμμικότητα της μεθόδου σε δείγματα απιονισμένου και πόσιμου νερού είναι πολύ καλή και τα όρια ανίχνευσης είναι ικανοποιητικά. Τα όρια ανίχνευσης για το απιονισμένο νερό είναι $MDL=2.5 \mu g/L$ και για το πόσιμο νερό είναι $MDL= 5 \mu g/L$. Με την αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης των ενεργοποιημένων ανακλαστήρων βελτιώνεται το όριο ανίχνευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υδράργυρος

Εισαγωγή

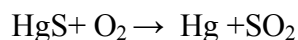
Η ανακάλυψη και η χρήση του Υδραργύρου υπολογίζεται ότι πραγματοποιήθηκε το 15^ο αιώνα π.Χ. Σημαντική ποσότητα υδραργύρου βρέθηκε σε Αιγυπτιακά μνημεία το 1500 π.Χ. Οι αρχαίοι Έλληνες το χρησιμοποιούσαν στις αλοιφές και οι Ρωμαίοι στα καλλυντικά. Ο υδράργυρος ήταν το πιο σημαντικό υλικό για τους αλχημιστές. Μια ουσία που την αποκαλούσαν «*υδράργυρος του φιλοσόφου*» ήταν το κλειδί για την προσπάθεια μετουσίωσης των μετάλλων, την μετατροπή τους δηλαδή σε άλλα μέταλλα, κατά προτίμηση την μετατροπή των μη πολυτίμων σε πολύτιμα.

Ο υδράργυρος είναι το πιο τοξικό από τα βαρέα μέταλλα και προκαλεί πολλά προβλήματα υγείας. Η επικινδυνότητα του υδραργύρου έχει οδηγήσει στην προσπάθεια εύρεσης ευαίσθητων μεθόδων ανίχνευσης του υδραργύρου. Έχει καθιερωθεί ως ελάχιστο επιτρεπτό όριο 1 ng/ml σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO). Οι παγκοσμίως παραγόμενες ποσότητες Hg είναι περίπου 30000 τόνους/έτος και παρατηρήθηκαν σε πολλές λίμνες οργανικές ενώσεις του Hg σε μεγάλη συγκέντρωση που μπορεί να προκαλέσουν επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Προέλευση – Παρασκευή

Βρίσκεται στη φύση σε μικρές ποσότητες. Η φυσική περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε υδράργυρο είναι 0,08 ppm. Το κυριότερο ορυκτό του υδραργύρου είναι το κιννάβαρι, HgS είναι ερυθρός θειούχος Hg που βρίσκεται στην Καλιφόρνια, ΗΠΑ, Ισπανία, Αυστραλία και Ιαπωνία. Απαντά ελεύθερος κοντά στα ηφαίστεια και θερμές πηγές, καθώς επίσης και με τη μορφή κραμάτων στα ορυκτά του αργύρου, του χρυσού και του παλλαδίου.

Ο υδράργυρος παραλαμβάνεται με φρύξη του HgS . Η φρύξη HgS δίνει HgO, το οποίο στους 600°C διασπάται σε Hg και O₂. Με απόσταξη λαμβάνεται ο Hg σε καθαρή κατάσταση.



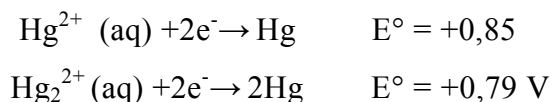
Οι ατμοί του υδραργύρου συμπυκνώνονται και αποθηκεύονται σε σιδερένιες φιάλες.

Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο υδράργυρος, είναι το μόνο υγρό μέταλλο σε θερμοκρασία δωματίου. Έχει κανονική διαστολή μέχρι του σημείου ζέσεως του (356,6 °C) και για αυτό χρησιμοποιείται σαν διασταλτικό μέσο στα θερμόμετρα. Διαλύεται σε πολικά και μη πολικά διαλύματα. Λόγο της υψηλής πτητικότητας και της τοξικότητας του πρέπει να φυλάσσεται σε καλά πωματισμένο δοχείο .

Σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Χημικά είναι μάλλον αδρανής, πολύ αδρανέστερος του ψευδαργύρου και του καδμίου. Είναι σταθερός στην οξείδωση από τους υδρατμούς. Στις συνηθισμένες θερμοκρασίες δεν ενώνεται με το οξυγόνο. Στο σημείο όμως ζέσεως του σχηματίζει ερυθρό οξείδιο του υδραργύρου, HgO. Ο υδράργυρος προσβάλλεται εύκολα από τα αλογόνα και το όζον. Δεν προσβάλλεται από τους υδρατμούς και τα πολύ αραιά υδατικά διαλύματα του υδροχλωρικού και θειικού οξέος.

Με τα υδρογονοκατιόντα δεν αντιδρά. Τα κανονικά δυναμικά αναγωγής είναι:



Από τα θετικά δυναμικά αναγωγής συνάγεται, ότι ο υδράργυρος δεν αντιδρά με μη οξειδωτικά οξέα. Αντιδρά μόνο με ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες, όπως το πυκνό και θερμό H₂SO₄, το πυκνό HNO₃ κ.λπ.

Γενικά χαρακτηριστικά

Ατομικός αριθμός	80
Ηλεκτρ.διαμόρφωση	(68)5d ¹⁰ 6s ²
Ηλεκτροσυγγένεια	0,19eV
Ατομικό βάρος	200,5
Ατομική ακτίνα (Å°)	1,57
Ιοντική ακτίνα M ⁺ (Å°)	1,10
Σημείο ζέσεως (°C)	356.6
Σημείο τήξεως (°C)	-39,9
E° (volt), M→ M ²⁺ + e	+0,85
1 ^η ενέργ.ιονισμού (eV)	10,43
2 ^η ενέργ.ιονισμού (eV)	18,75
3 ^η ενέργ.ιονισμού (eV)	34,20
Πυκνότητα (20 °C) g/cm ³	13,55

Είναι πτητικός και το σημείο ζέσεως και τήξεως είναι πιο χαμηλά σε σύγκριση με τα πιο πολλά μέταλλα. Η θέση του στα ευγενή μέταλλα, δικαιολογείται από τη χαμηλή ενέργεια εφυδάτωσης και τη μεγάλη ενέργεια ιονισμού . Ο βαθμός ιονισμού των ενώσεων του Hg(II) εξαρτάται πάρα πολύ από το ανιόν. Τα άλατα του υδραργύρου σπάνια είναι εφυδατωμένα επειδή το άτομο του Hg(II) έχει μικρή ηλεκτροσυγγένεια με το οξυγόνο. Ο ιοντικός χαρακτήρας για όμοιες ενώσεις ελαττώνονται με τη σειρά Zn> Cd> Hg. Για αυτό το λόγο οι ενώσεις του υδραργύρου είναι πιο πτητικές, μπορούν να εξαχνωθούν και είναι διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες. Η πολωτική δύναμη αυξάνει από τον ψευδάργυρο στον υδράργυρο και σχετίζεται με την αύξηση του μεγέθους των ατόμων και με τον αριθμό των ηλεκτρονίων τους. Στη μεγάλη πολωτική ισχύς οφείλεται ο ομοιοπολικός χαρακτήρα των περισσότερων ενώσεων του Υδραργύρου. Οι δομές των οξειδίων του και των αλογονούχων ενώσεων του είναι τυπικά όμοιες με τις ομοιοπολικές ενώσεις του. Η δεύτερη ενέργεια ιονισμού είναι υψηλή παρόλα αυτά δεν παρατηρούνται συνήθως μονοφορτισμένα ιόντα.

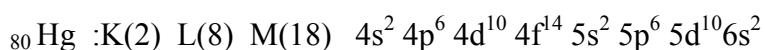
Υπάρχουν 7 σταθερά ισότοπα του υδραργύρου (πίνακα 1) από τα οποία ο Hg-202 υπάρχει σε μεγάλη αφθονία (29,86%) .Το ραδιοϊσότοπο με το μεγαλύτερο χρόνο ζωής είναι ο Hg-194 με χρόνο ημιζωής 444 χρόνια και ο Hg-203 με χρόνο ημιζωής 46.612 μέρες. Τα περισσότερα εναπομένοντα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνο ημιζωής λιγότερο από μια μέρα.

Ισότοπα	Ισοτοπική αφθονία	Χρόνος ημιζωής	Αριθμός νετρονίων
¹⁹⁴ Hg	τεχνητό	444 χρόνια	114
¹⁹⁶ Hg	0,15	σταθερό	116
¹⁹⁷ Hg	τεχνητό	64.14 ώρες	117
¹⁹⁹ Hg	16,87	σταθερό	119
²⁰² Hg	29,86	σταθερό	122
²⁰³ Hg	τεχνητό	46.612 μέρες	123
²⁰⁴ Hg	6,87	σταθερό	124

Πίνακας 1

Χημική συμπεριφορά

Η ηλεκτρονιακή δομή του Υδραργύρου είναι η εξής :



Ο Υδράργυρος ανήκει στην ομάδα II_B και οι χημικές του ιδιότητες βασίζονται στα ηλεκτρόνια σθένους. Είναι ηλεκτροθετικό στοιχείο και χάνει δύο ηλεκτρόνια (όχι περισσότερα) σχηματίζοντας διθετικά ιόντα. Λόγω της ενέργεια διαχωρισμού του Υδραργύρου που είναι σχετικά μεγάλη είναι δύσκολο να ληφθεί η κατάσταση $5d^{10} 6s^1 6p^1$. Η δυσκολία αυτή έγκειται και στη σχετική αδράνεια του υδραργύρου .Ακόμη η μικρή ενέργεια διαχωρισμού των 5d και 6s στον Hg^{2+} συντελεί στην ανάμιξη d-s που καταλήγει σε μια παραμόρφωση της συναρμογής. Σε οκταεδρικό περιβάλλον ο Hg^{2+} μπορεί να έχει δύο συναρμοτές κοντά και τέσσερις μακριά.

Αμαλγάματα

Αμαλγάματα καλούνται τα προϊόντα που λαμβάνονται κατά την ανάμιξη του υδραργύρου με διάφορα μέταλλα.

Η διαλυτότητα των αλκαλιμετάλλων στον υδράργυρο αυξάνει καθώς αυξάνεται το ατομικό τους βάρος. Τα άλλα μη μεταβατικά μέταλλα διαλύονται μέτρια ή ελάχιστα στον Υδράργυρο. Τα μεταβατικά στοιχεία της πρώτης σειράς είναι σχεδόν αδιάλυτα στον υδράργυρο εκτός από το Mn και το Cu και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται σιδηρούχα δοχεία για την αποθήκευση του υδραργύρου.

Τα κυριότερα αμαλγάματα είναι με νάτριο, κάλιο, αργίλιο, κασσίτερο, ψευδάργυρο, κάδμιο, άργυρο και χρυσό. Τα αμαλγάματα με νάτριο και κάλιο παρασκευάζονται με απλή διάλυση μετάλλου σε θερμό υδράργυρο. Τα αμαλγάματα ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε αλκαλιμέταλλο μπορεί να είναι υγρά, είτε στερεά.

Τα αμαλγάματα με νάτριο και αργίλιο χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα. Τα αμαλγάματα του αργύρου και χρυσού χρησιμοποιούνται στις επιχρυσώσεις, επαργυρώσεις και στην οδοντοτεχνία. (Π.Καραγιαννίδης 1999)

Οξειδωτικές καταστάσεις

Ο Υδράργυρος εμφανίζει δύο οξειδωτικές καταστάσεις 1+ και 2+. Η οξειδωτική κατάσταση 1+ δεν υπάρχει στην πραγματικότητα γιατί δεν υπάρχει το ιόν Hg^+ με s^1 διαμόρφωση αλλά το ιόν Hg_2^{2+} με δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Η οξειδωτική κατάσταση 2+ είναι πιο συνηθισμένη. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για οξειδωτική κατάσταση μεγαλύτερη από δυο, γεγονός που επιβεβαιώνει η υψηλή τιμή της τρίτης ενέργειας ιοντισμού.

Ισορροπία Hg^{I} - Hg^{II}

Το ιόν Hg^+ δημιουργείται από το άτομο του Hg με απομάκρυνση ενός s ηλεκτρονίου. Επομένως θα έπρεπε να είχε ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και συνεπώς παραμαγνητικές ιδιότητες. Όμως με διμερισμό σχηματίζεται το ιόν $^+\text{Hg}-\text{Hg}^+$, με αποτέλεσμα τα

ασύζευκτα ηλεκτρόνια από τα δύο Hg^+ να έχουν συζευχθεί. Για αυτό το λόγο τα άλατα του μονοσθενούς υδραργύρου είναι διαμαγνητικά.

Ενώσεις του Υδραργύρου

Υδράργυρος (I). Ο υδράργυρος (I) έχει πολύ μικρή τάση να σχηματίζει ενώσεις. Δεν έχουν ακόμη παρασκευαστεί το υδροξείδιο, το οξείδιο του Hg_2^{2+} και το Hg_2S_2 .

Από τα αλογονίδια του Υδραργύρου, το Hg_2F_2 είναι ασταθές σε υδατικά διαλύματα και υδρολύεται ενώ τα υπόλοιπα είναι λίγο διαλυτά. Το διχλωρίδιο υδραργύρου (I) Hg_2Cl_2 , είναι γνωστό και με το όνομα χλωριούχος υφυδράργυρος ή και καλομέλας

Με την προσθήκη χλωριούχου άλατος, ο Hg_2Cl_2 μετατρέπεται σε HgCl_2 . Χρειάζεται μεγάλη προσοχή κατά τη διαφύλαξη του καλομέλανος και των διαλυμάτων του, διότι ο HgCl_2 , που σχηματίζεται είναι πολύ τοξική ουσία. Κατά την αντίδραση με υδροξείδιο του αμμωνίου, σχηματίζεται μια ουσία μαύρου χρώματος, HgNH_2Cl . Το φως προκαλεί την αποτέφρωση του καλομέλα, διότι σχηματίζει υδράργυρο σε λεπτότατο διαμερισμό και διχλωριούχο υδράργυρο επί της επιφάνειας του.

Υδράργυρος (II). Οι ενώσεις του Hg(II) που έχουν ιοντική δομή σχηματίζονται με τα ισχυρά ηλεκτραρνητικά ιόντα, όπως φθοριόντα, νιτρικά και υπερχλωρικά ιόντα. Τα HgO , HgS και HgX_2 (X: Cl, Br, I) είναι ομοιοπολικές ενώσεις. Τα διαλύματα των αλάτων του Υδραργύρου με όλα τα ιόντα, για παράδειγμα τα νιτρικά και τα υπερχλωρικά, υδρολύονται σημαντικά. Η ταχύτητα εφυδάτωσης του υδραργύρου είναι πολύ υψηλή (10^7 - 10^9 sec^{-1}). Λόγω της τιμής της ενέργειας εφυδάτωσης και της πιθανής επίδρασης των αυξανόμενων ενδομοριακών αποστάσεων τα άλατα του Υδραργύρου έχουν χαμηλή θερμότητα διάλυσης.

Οξείδια του υδραργύρου. Με ήπια θέρμανση νιτρικών αλάτων του μονοσθενούς ή δισθενούς υδραργύρου ή με απ' ευθείας αντίδραση του μεταλλικού υδραργύρου με οξυγόνο στους 300 - 350°C παρασκευάζεται το ερυθρό οξείδιο του υδραργύρου (II), HgO . Το οξείδιο του υδραργύρου (II) παραλαμβάνεται ως κίτρινο ίζημα από διαλύματα αλάτων του υδραργύρου (II), όταν προστεθεί βάση. Το ερυθρό και το κίτρινο οξείδιο διαφέρουν μόνο στο μέγεθος των στερεών σωματιδίων τους. Το HgO έχει βασικό χαρακτήρα και διαλύεται σε οξέα.

Η απομόνωση του υδροξειδίου του υδραργύρου, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, είναι αδύνατη διότι αφυδατώνεται άμεσα προς HgO .

Αλογονίδια. Το άλας HgCl_2 , διχλωρίδιο του υδραργύρου (II) είναι ισχυρό δηλητήριο. Ο διχλωριούχος υδράργυρος παρασκευάζεται με την κατεργασία του οξειδίου του υδραργύρου με υδροχλωρικό οξύ. Είναι λευκή ουσία, σημαντικά διαλυτή στο νερό. Σε αραιά διαλύματα (1:10.000) δρα σαν πολύ καλό αντισηπτικό. Τα αντισηπτικά αυτά διαλύματα παρασκευάζονται με δισκία του άλατος του, χρωματισμένα με ροδόχρωμη χρωστική ουσία για να διακρίνονται.

Ο διφθοριούχος υδράργυρος είναι ιοντική και κρυσταλλική ένωση και διαλύεται ακόμα και με τη χρήση κρύου νερού. Όπως αναμένεται για μια ιοντική ουσία είναι το άλας ενός ασθενούς οξέος και μιας ασθενούς βάσης.

Στον παρακάτω πίνακα 2 αναφέρονται κάποιες ιδιότητες των αλογονιδίων του Hg^{+2}

Αλογονίδια	ΣΤ(°C)	ΣΖ(°C)	Διαλυτότητα (moles/100moles at 25 °C)			
			H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$	C_6H_6
HgF_2	645	-	Hydrolyzes	Insol.	Insol.	Insol.
HgCl_2	280	303	0,48	8,14	9,42	0,152
HgBr_2	238	318	0,031	3,83	-	-
HgI_2	257	351	0,00023	0,396	0,566	0,067

Πίνακας 2

Όξο άλατα. Τα άλατα του υδραργύρου που είναι ιοντικά και εμφανίζουν υψηλή διάσταση σε υδατικό διάλυμα είναι τα νιτρικά, θειικά και τα υπερχλωρικά. Λόγω της αστάθειας του υδροξειδίου του υδραργύρου τα άλατα αυτά σε υδάτινο περιβάλλον υδρολύονται και πρέπει να οξινιστεί το διάλυμα για να παραμείνουν σταθερά. Σε υδατικό διάλυμα $\text{Hg}(\text{NO})_3$ συνυπάρχει ο $\text{Hg}(\text{NO})_3$ με τα ιόντα HgNO_3^+ και Hg^{2+} αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις NO_3^- σχηματίζονται σύμπλοκα ανιόντα $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_{3,4}]^{2-}$

Άλλα άλατα. Το δυσδιάλυτο σουλφίδιο, HgS , λαμβάνεται με την προσθήκη S^{2-} (π.χ. H_2S) σε διάλυμα Hg^{2+} . Το γινόμενο διαλυτότητας $[\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ έχει τιμή ίση με 10^{-54} . Το HgS όταν θερμαίνεται ή αν διαλυθεί σε αλκαλικό πολυσουλφίδιο μετατρέπεται σε κόκκινη ουσία πανομοιότυπο με το ορυκτό κιννάβαρη.

Οργανομεταλλικές ενώσεις. Ο υδράργυρος σχηματίζει μεγάλο αριθμό οργανομεταλλικών ενώσεων με σ-δεσμούς. Τα διακυλο- και τα διαρυλο- του υδραργύρου δεν υδρολύονται από το νερό. Αυτό οφείλεται στην εξασθένηση του δεσμού Hg-O παρά στην ισχύ του δεσμού Hg-C που είναι αρκετά ασθενής. Οι ομοιοπολικές οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου (HgR_2 , HgRX) είναι πιο σταθερές από τις αντίστοιχες του καδμίου και του ψευδαργύρου οι οποίες είναι ασταθείς στον αέρα και το νερό.

Οι καρβοξυλικές ενώσεις του υδραργύρου, ιδιαίτερα τα οξικά άλατα και τριφθοροοξικό άλας είναι πολύ σημαντικά διότι προσβάλλουν (attacking) τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Παρασκευάζονται κατά τη διάλυση του HgO σε ζεστό οξύ και κρυσταλλώνονται. Το τριφθοροοξικό άλας είναι διαλυτό σε βενζόλιο, ακετόνη και THF ενώ τα οξικά άλατα είναι διαλυτά σε νερό και αλκοόλες.

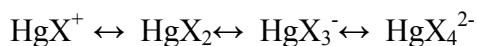
Σύμπλοκα Υδραργύρου

Το ιόν Hg_2^{2+} δεν έχει μεγάλη τάση σχηματισμού συμπλοκών, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα σύμπλοκα του υδραργύρου (II) είναι πολύ πιο σταθερά, ώστε τα σύμπλοκα του υδραργύρου (I) να αυτοοξειδώνονται προς μεταλλικό υδράργυρο και σύμπλοκα του υδραργύρου (II). Συναρμοτές με άτομα αζώτου, χαμηλής βασικότητας, έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκα με το Hg_2^{2+} και σχηματίζονται σχετικά σταθερά σύμπλοκα με την ανιλίνη και την 1,10-φαινανθρολίνη. Μπορούν να σχηματιστούν με ευκολία σύμπλοκα σε διάλυμα που περιέχει συμπλοκοποιητές με οξυγόνο ως άτομα δότες και δημιουργούνται ισχυροί ιοντικοί δεσμοί μετάλλου-συναρμοτή. Μερικά από αυτά είναι τα οξαλικά, τα πυροφωσφορικά $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ και τα τριπολυφωσφορικά.

Ο Hg(II) , αντίθετα από τον Hg(I) , έχει ισχυρή τάση σχηματισμού συμπλοκών. Είναι ένα μαλακό οξύ κατά Lewis. Στον Hg(II) περισσότερο από κάθε άλλο στοιχείο συναντώνται γραμμικής γεωμετρίας σύμπλοκα με αριθμό σύνταξης 2. Σχηματίζει επίσης σύμπλοκα με αριθμό σύνταξης 4 (τετραεδρικής γεωμετρίας). Σύμπλοκα με αριθμούς σύνταξης 3, 5 και 6 είναι σπάνια. Τα σύμπλοκα του υδραργύρου γενικά είναι

πιο σταθερά από τα σύμπλοκα του ψευδαργύρου και του καδμίου. Ο δεσμός Υδραργύρου και του συμπλοκοποιητή είναι συνήθως ομοιοπολικός, ειδικότερα στα σύμπλοκα με αριθμούς σύνταξης 2. Τα πιο σταθερά σύμπλοκα σχηματίζονται με τον άνθρακα, το άζωτο, το φώσφορο και το θείο ως άτομα δότες. Οι κυριότερες κατηγορίες συμπλόκων του Υδραργύρου είναι οι εξής:

Αλογονίδια και ψευδοαλογονίδια. Ο Υδράργυρος σχηματίζει σύμπλοκα με όλα τα αλογονίδια (F, Cl, Br, I). Τα σύμπλοκα του υδραργύρου με τα φθοριούχα είναι ασθενή, παράγονται κατά την αλληλεπίδραση του Υδραργύρου με τα αλογόνα σε διάφορους διαλύτες. Ανάλογα τη συγκέντρωση των ιόντων των αλογονιδίων και το είδος του διαλύτη παρατηρείται μετατόπιση της παρακάτω χημικής ισορροπίας προς συγκεκριμένη κατεύθυνση.



Αν η συγκέντρωση του Cl^- είναι 1M τότε το κύριο προϊόν είναι το $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ αν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης το τριβούτυλο φωσφορικό άλας το πιο σταθερό σύμπλοκο είναι το HgCl_3^- . Σε συγκέντρωση Cl^- 10M η συγκέντρωση των HgCl_2 , HgCl_3^- και HgCl_4^{2-} είναι όμοια. Σε υδάτινο διάλυμα το σύμπλοκο HgCl_3^- εφυδατώνεται και με τα αξονικά μόρια νερού σχηματίζει διάταξη τριγωνικής διπυραμίδας, ενώ το HgI_3^- εφυδατώνεται με ένα μόριο νερού δίνοντας τετραεδρική δομή. Το σύμπλοκο HgI_4^{2-} , χρώματος κίτρινου είναι τετραεδρικό.

Ο κυανιούχος υδράργυρος $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$, που περιέχει μόρια ενωμένα με γραμμικό δεσμό C-Hg-C, κατά τη διάλυση του σε διάλυμα που περιέχει ιόντα CN^- σχηματίζει μόνο $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ και $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$. Ο υδράργυρος σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με τα κυανιούχα. Το ιόν SCN^- έχει την ίδια συμπεριφορά με το ιόν CN^- .
Σύμπλοκα οξο-ιόντων. Υπάρχουν αρκετά οξο-σύμπλοκα π.χ το $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ και το $[\text{Hg ox}_2]^{2-}$. Το οξικό άλας δημιουργεί σύμπλοκο με τον Hg με ισχυρούς δεσμούς O-Hg-O αλλά η αλληλεπίδραση του συμπλόκου με άλλα άτομα οξυγόνου είναι ασθενής.
Σύμπλοκα με συναρμοτές άτομα αζώτου, φώσφορου και θείου. Με το θείο, φώσφορο ή και με άλλα βαριά στοιχεία με αμέταλλο χαρακτήρα ο υδράργυρος σχηματίζει τετραεδρικά σύμπλοκα. Ενώ με το άζωτο και το οξυγόνο ως άτομα δότες σχηματίζει σύμπλοκα με αριθμούς συναρμογής πέντε και έξι.

Οι συναρμοτές που περιέχουν άτομα S δημιουργούν με τον υδράργυρο ισχυρό δεσμό και η ένωση RSH ονομάζεται μερκαπτάνη λόγω της χημικής συγγένειας με τον υδράργυρο. Επειδή η επίδραση του ιόντος Hg^{2+} στον ανθρώπινο οργανισμό διαφέρει από την επίδραση του CH_3Hg^+ αναμένεται να σχηματίζουν διαφορετικά σύμπλοκα τα

δύο ιόντα όπως και πράγματι συμβαίνει. Τα αμινοξέα που περιέχουν την ομάδα SH συνδέονται διαφορετικά με το ιόν Hg^{2+} από το ιόν CH_3Hg^+ . Το τελευταίο σχηματίζει μονομερές, μη πολικό σύμπλοκο CH_3HgSR ενώ το ιόν Hg^{2+} σχηματίζει πολυμερές και πολικό σύμπλοκο.

Το διθειο-καρβαμιδικό άλας $\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ έχει δύο μορφές ένα ισόμορφο και ένα ελικοειδές πολυμερές.

Τριτοταγής φωσφίνες (RPh_3 , R_3Ph , py, bipy) συνήθως δημιουργούν σύμπλοκα αλογονίδια του υδραργύρου(II) που είναι είτε μονομερή (HgX_2L_2) είτε διμερή σύμπλοκα αλλά μπορούν να σχηματιστούν και πιο πολύπλοκες ενώσεις.

Μεγάλος αριθμός αμινών σχηματίζουν σύμπλοκα με τον υδράργυρο. Τα σύμπλοκα της αμμωνίας και των αμινών του τύπου $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ και οι τετραμίνες όπως $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ μπορούν να παρασκευαστούν σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα νιτρικού αμμωνίου. Το ιόν $[\text{Hg en}_3]^{2+}$ με τον υδράργυρο σχηματίζει οκταεδρικό σύμπλοκο. Η δομή των χηλικών ενώσεων $[\text{Hg en}_2]^{2+}$ και $[\text{Hg en}(\text{SCN})_2]$ είναι παραμορφωμένη τετραεδρική.

Οργανομεταλλικά σύμπλοκα. Ο υδράργυρος σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις με αριθμό συναρμογής 2 άλλα δε δίνει σύμπλοκα με το καρβονύλιο ή π-σύμπλοκα με ολεφίνες. Μερικά οργανομεταλλικά σύμπλοκα είναι το $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6]^{2+}$, το RHgI_2^- και το RHgI_3^{2-} (F. A. Cotton and G. Wilkinson 1980)

Πηγές Υδραργύρου

Οι φυσικές εισροές του υδραργύρου προέρχονται από δύο πηγές από τις φυσικές και τις ανθρωπογενείς. Περίπου 3500t το έτος προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων, αλλά επιπλέον 25000-150000t το έτος απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως αέρια από ηφαιστειακές περιοχές, γεωθερμικά ανοίγματα και άλλα σημεία εξόδου αερίων της γήινης κρούστας

Ο Hg μέσω φυσικών διεργασιών εκπλύνεται από τα πετρώματα στα υδατικά συστήματα. Μερικές από τις φυσικές διεργασίες επιταχύνονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Τα τελευταία χρόνια, αποδείχθηκε ότι η πλημμύρα των φυτικών περιοχών μπορεί ν' απελευθερώσει Hg στο νερό.

Ποσότητες ατμών Hg απελευθερώνονται στο περιβάλλον με την καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, που περιέχουν ελάχιστη ποσότητα του στοιχείου αυτού. Επίσης με

την αποτέφρωση στερεών αποβλήτων που περιέχουν προϊόντα με Hg, όπως με τις μπαταρίες ελευθερώνεται ποσότητα Υδραργύρου στο περιβάλλον. Στην ατμόσφαιρα, το μεγαλύτερο μέρος του Hg είναι σε αέρια κατάσταση, και μόλις ένα πολύ μικρό ποσοστό του είναι συνδεδεμένο με αιωρούμενα σωματίδια. Ο ατμοσφαιρικός υγρός Hg μπορεί να διανύσει μεγάλες αποστάσεις πριν αποτεθεί στη γη ή στα υδατικά συστήματα.

Το amalgάμα Na και Hg χρησιμοποιείται σε ορισμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις χλωρο-αλκάλειας στη διεργασία μετατροπής υδατικού NaCl σε χλώριο και υδροξείδιο του νατρίου με ηλεκτρόλυση. Επειδή η ανακύκλωση του Hg δεν είναι πλήρης, ένα τμήμα καταλήγει στην ατμόσφαιρα και τους υδάτινους αποδέκτες. Αν και ο υγρός Hg δεν είναι διαλυτός ούτε στο νερό ούτε σε αραιό οξύ, μπορεί να οξειδωθεί σε διαλυτή μορφή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μεσολάβηση βακτηρίων που υπάρχουν στα φυσικά νερά με αποτέλεσμα ο Hg να γίνεται πιο προσιτός στα ψάρια.

Η ποσότητα του Hg που αποτίθεται στο περιβάλλον από τέτοιες εγκαταστάσεις έχει μειωθεί αρκετά από τότε που διαπιστώθηκε το πρόβλημα στη δεκαετία του 1960. Οι εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια Hg αντικαθίστανται σταδιακά από άλλες που χρησιμοποιούν μία μεμβράνη για το διαχωρισμό του διαλύματος NaCl από το ελεύθερο χλωριούχο διάλυμα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Πολλές οργανικές ενώσεις του Hg χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα στη γεωργία και τη βιομηχανία και δημιουργούν ανεπανόρθωτα πλήγματα στη φύση. Οι ενώσεις όμως αυτές, κατά την επαφή με το έδαφος διασπώνται και ο υδράργυρος σχηματίζει αδιάλυτες ενώσεις με τις θειικές ομάδες σε αργιλώδες και οργανικό υλικό. Σε διάφορες χώρες πολλοί θάνατοι προήλθαν (ΗΠΑ, Ιράκ) από την κατανάλωση ψωμιού που έγινε από σιτάρι που είχε κατεργαστεί με CH_3Hg^+ ως μυκητοκτόνο. Τα τελευταία χρόνια η χρήση των προϊόντων που περιέχουν CH_3Hg^+ στη γεωργία έχει περιορισθεί σημαντικά σε πολλές χώρες.

Τα άλατα του φαινυλοϋδραργυρικού ιόντος $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ έχουν χρησιμοποιηθεί και ως προσθετικό χρωμάτων. Τα άλατα του $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ είναι λιγότερο τοξικά για τον άνθρωπο από τις ενώσεις του CH_3Hg^+ , επειδή διασπώνται σε ενώσεις του λιγότερο τοξικού Hg^{2+} . Παρόλα αυτά, οι ενώσεις του υδραργύρου έχουν απαγορευθεί ως προσθετικά χρωμάτων εσωτερικών χώρων, γιατί πραγματοποιείται αναπόφευκτα κάποια πρόσληψη του στοιχείου από την πηγή αυτή. Οι ενώσεις του $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης κατά το παρελθόν στις βιομηχανίες πολτού και χάρτου για την παρεμπόδιση ανάπτυξης

μικροοργανισμών στον υγρό πολτό. (Θ.Κουϊμτζή Κ.Φυτιάνου Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου 1998)

Μεταφορά του υδραργύρου στις λίμνες και στη θάλασσα

Αν και είναι δύσκολο να εκτιμηθεί αξιόπιστα, η ατμοσφαιρική εισροή είναι σημαντική στους ανοικτούς ωκεανούς, όπου οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου ποικίλλουν μεταξύ 0.001 και 0.05 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Οι κυριότερες πηγές υδραργύρου στα παράκτια ύδατα είναι οι θαλάσσιες εκβολές, οι ποταμοί και απόβλητα που απορρίπτονται κατευθείαν στη θάλασσα. Η υψηλή περιεκτικότητα του Hg στα μύδια και στο πλαγκτού στις περιοχές αυτές οφείλεται στην ύπαρξη των εισροών αυτών.

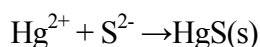
Τα ποτάμια συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην επιβάρυνση των θαλασσών με μέταλλα, η φύση της οποίας εξαρτάται από την παρουσία των μετάλλων και των ορυκτών αποθεμάτων στη λεκάνη απορροής. Στο σημείο όπου τα ποτάμια περνούν μέσα από αστικά ή βιομηχανικά κέντρα, το φορτίο των μετάλλων αυξάνεται από τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα.

Πολλοί μεγάλο πρόβλημα παρατηρείται στις εκβολές των ποταμών. Η έντονη ιζηματοποίηση των εκβολών έχει ως αποτέλεσμα να παγιδεύεται μεγάλη ποσότητα μετάλλων, που προσροφώνται στα σωματίδια του ιζήματος και μεταφέρονται στον πυθμένα. Σημαντική εισροής μετάλλων στη θάλασσα από την ατμόσφαιρα παρατηρείται ιδιαίτερα κοντά στις ακτές βιομηχανοποιημένων χωρών. Οι ατμοσφαιρικές διεργασίες δεν είναι πλήρως γνωστές και οι εκτιμήσεις των εισροών μετάλλων στη θάλασσα από αυτή την οδό ποικίλλουν, αλλά οπωσδήποτε ή εισροή από την ατμόσφαιρα είναι σημαντική.

Μικρότερες ποσότητες μετάλλων καταλήγουν στη θάλασσα με άμεσες απορρίψεις βιομηχανικών και άλλων λυμάτων με αγωγούς και με ίλυ αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων που αποτίθενται στη θάλασσα. Η αποτέφρωση αποβλήτων στους ωκεανούς συμβάλλει ελάχιστα στην μόλυνση της θάλασσας. Οι εισροές αυτές παρόλο που είναι σχετικά μικρές, μπορεί να είναι σημαντικές σε θαλάσσιες περιοχές όπου υπάρχει περιορισμένη κυκλοφορία νερού. (Φυτιάνος 1996)

Ένας τρόπος μείωσης του Υδραργύρου στα απόβλητα είναι η κατεργασία των αποβλήτων με Na_2S . Τα απόβλητα σε μονάδες χλωρο-αλκάλεως κατεργάζονται με

προσθήκη ενός διαλυτού άλατος, όπως το Na_2S που περιέχει το θειούχο ιόν, γιατί με τον τρόπο αυτό καθιζάνει ο Hg ως HgS.



Μορφές του Υδραργύρου στο θαλασσινό νερό

Ο διαλυμένος Hg στη θάλασσα έχει κυρίως τη μορφή HgCl_2 , αλλά εμφανίζεται και με τη μορφή Hg(OH)_2 . Όμως ο Hg επειδή προσροφάται εύκολα στη σωματιδιακή ύλη, χάνει εύκολα τη διαλυτότητα του. Σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις της θάλασσας, ιδιαίτερα με θειούχες πρωτεΐνες και χουμικές ενώσεις. Σε ανοξικά υποστρώματα, ο υδράργυρος μπορεί να με τις εξής μορφές: Hg, HgS και HgS_2 . Οι ανόργανες μορφές μπορούν να μετατραπούν σε μεθυλιωμένο υδράργυρο μέσω μικροβιακών συστημάτων.

Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του υδραργύρου που βρίσκονται στα νερά και τα ψάρια οφείλονται στην ύπαρξη του διαλυτού μεθυλοϋδραργυρικού ιόντος CH_3Hg^+ και του πτητικού διμεθυλοϋδραργύρου $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, τα οποία σχηματίζονται από τη δράση των αναερόβιων μικροοργανισμών στα ιζήματα των θαλασσών και των λιμνών. Οι ενώσεις αυτές εισερχόμενες στα ψάρια μετασχηματίζονται και συσσωρεύονται στο λίπος τους.

Σχηματισμός Μεθυλοϋδραργύρου.

Η διεργασία σχηματισμού του $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ λαμβάνει χώρα στα ιζήματα ποταμών και λιμνών, κυρίως κάτω από αναερόβιες συνθήκες, όπου αναερόβια βακτήρια και μικροοργανισμοί μετατρέπουν τον Hg^{2+} σε $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Ο παράγοντας που προκαλεί τη μεθυλίωση του ανόργανου υδραργύρου είναι η μεθυλοκοβαλαμίνη, ανάλογη ένωση της βιταμίνης B_{12} . Η μεθυλίωση είναι μία πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία που περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς.

Βιοσυσσώρευση

Πολλοί υδρόβιοι οργανισμοί βιοσυσσωρεύουν βαρέα μέταλλα. Ο υδράργυρος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση. Για παράδειγμα, τα στρείδια και τα μύδια μπορούν να περιέχουν Hg και Cd σε επίπεδα που είναι 100.000 φορές υψηλότερα απ' αυτά του νερού όπου ζουν.

Βιοσυσσώρευση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μερικές χημικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται στα διάφορα μέλη της τροφικής αλυσίδας σε συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Έτσι, η συγκέντρωση μιας ουσίας σ' ένα θαλάσσιο οργανισμό μπορεί να φθάσει μέχρι και 1.000.000 φορές τη συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό που ζει ο οργανισμός, ανάλογα και με τη θέση που κατέχει ο οργανισμός αυτός στην τροφική αλυσίδα. (Θ.Κουϊμτζή, Κ.Φυτιάνου, Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου 1998)

Ο μηχανισμός της συσσώρευσης του μεθυλο-υδραργύρου δεν είναι τελείως γνωστός. Πιστεύεται ότι ο μεθυλο-υδράργυρος μεταφέρεται από το ίζημα στο νερό και στη συνέχεια συσσωρεύεται ταχύτατα στους λιπαρούς ιστούς των θαλάσσιων οργανισμών. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι ο μεθυλο-υδράργυρος δεν ανιχνεύεται στο διηθημένο νερό. Σε αντίθεση με τον ιοντικό Υδράργυρο, ο μεθυλο-υδράργυρος απορροφάται και συσσωρεύεται εύκολα στους θαλάσσιους οργανισμούς λόγω της μεγάλης ικανότητας του να διαπερνά τις βιολογικές μεμβράνες.

Τρόποι μεταφοράς υδραργύρου μέσω τροφικής αλυσίδας

Η συγκέντρωση του Υδραργύρου στο πόσιμο νερό είναι συνήθως μικρή και δεν προκαλεί άμεσα προβλήματα υγείας. Τα ποσά όμως των μετάλλων που προσλαμβάνονται μέσω της διατροφής μας είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερης σημασίας απ' αυτά που προσλαμβάνονται με το πόσιμο νερό.

Ο υδράργυρος σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποικοδομείται, και για αυτό συσσωρεύεται στο περιβάλλον. Ένα μέρος της ποσότητας του υδραργύρου καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα έως τον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Μεταφέρεται από τόπο σε τόπο μέσω του αέρα, συνήθως ως συστατικό προσροφημένο πάνω σε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη. Η πρόσληψη του Υδραργύρου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω

αέρα με την αναπνοή και μέσω εδάφους με την κατανάλωση φυτών που φυτρώνουν σε μολυσμένα περιοχές ή ζώων που έχουν καταναλώσει μολυσμένα φυτά.

Το μεγαλύτερο τμήμα του Hg στον άνθρωπο είναι με τη μορφή του μεθυλοϋδραργύρου και σχεδόν ολόκληρο προέρχεται από τα ψάρια της διατροφής μας. Στα ψάρια ο Hg είναι τουλάχιστον κατά 80% στη μορφή του CH_3Hg^+ . Τα ψάρια απορροφούν τον CH_3Hg^+ που είναι διαλυμένος στο νερό, καθώς διαπερνά τα βράγχιά τους και επιπλέον τον απορροφούν από την τροφή τους. Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις που κυριαρχούν στα λιπαρά τμήματα του ψαριού δεν αντιδρούν με τις σουλφυδρυλικές ομάδες. Σε αντίθεση ο CH_3Hg^+ μπορεί να ενωθεί με τη σουλφυδρυλική ομάδα των πρωτεϊνών και έτσι κατανέμεται σ' όλο το ψάρι. Επομένως το τμήμα που περιέχει Hg δεν μπορεί ν' αποκοπεί πριν φαγωθεί το ψάρι. Η αναλογία του CH_3Hg^+ στους μυς του ψαριού και αυτού που είναι διαλυμένος στο νερό που κολυμπά το ψάρι είναι περίπου 1.000.000:1 και μπορεί να ξεπεράσει τα 10.000.000:1. Όπως είναι φυσικό υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύονται στα μεγάλα αρπακτικά θαλάσσια είδη, όπως ο καρχαρία και ο ξιφίας

Μη σαρκοφάγα είδη όπως το ασπρόψαρο (whitefish) δεν συσσωρεύουν μεγάλη ποσότητα Hg αφού η βιομεγέθυνση μέσω της τροφικής αλυσίδας λειτουργεί σε πολύ μικρότερη έκταση απ' ότι στα σαρκοφάγα ψάρια. Η ποσότητα του Hg που περιέχεται στα ψάρια είναι γενικά μεγαλύτερη στα όξινα νερά, προφανώς επειδή η μεθυλίωση του Hg ευνοείται σε χαμηλότερες τιμές pH. Επομένως η όξινση των φυσικών νερών αυξάνει εμμέσως την έκθεση των ιχθυοκαταναλωτών στο μεθυλοϋδράργυρο.

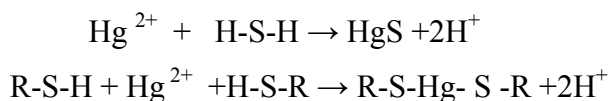
Τοξικότητα

Ο Hg είναι ο πτητικότερος από όλα τα μέταλλα και ο ατμός του είναι πολύ τοξικός. Διαχέεται από τους πνεύμονες στο αίμα και στη συνέχεια διαπερνά στον εγκέφαλο όπου προσβάλλει το νευρικό σύστημα. Ο ατμός του Hg και σε μικρότερο βαθμό τα άλατα του Hg προσβάλλουν κυρίως το ήπαρ και τα νεφρά όπου μπορεί να προκαλέσουν εκτεταμένες βλάβες. Επίσης προκαλεί αϋπνία, απώλεια μνήμης και κατάθλιψη. Ο υγρός Hg δεν είναι ισχυρά τοξικός και το μεγαλύτερο τμήμα του αποβάλλεται.

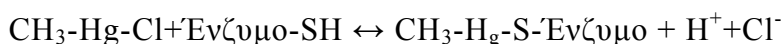
Είναι πολύ επικίνδυνος όταν είναι συνδεδεμένος με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Ο CH_3Hg^+ είναι διαλυτός στους λιπαρούς ιστούς των ζώων όπου

βιοσυσσωρεύεται και βιομεγεθύνεται και μπορεί να καταλήξει από το αίμα στον εγκέφαλο, καθώς και μέσω του πλακούντα στο έμβρυο δημιουργώντας ένα διπλό κίνδυνο. Ο CH_3Hg^+ είναι στην πραγματικότητα η πιο επικίνδυνη μορφή του Hg και ακολουθεί ο ατμός του στοιχειακού υδραργύρου. Το ιόν Hg^{2+} δεν μεταφέρεται εύκολα δια μέσου των βιολογικών μεμβρανών. Ο μονοσθενής Υδράργυρος Hg_2^{+2} , δεν είναι πολύ τοξικός, καθώς ενώνεται στο στομάχι με τα χλωριούχα και σχηματίζεται Hg_2Cl_2 .

Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων του με το θείο. Τα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα, περιέχουν σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH οι οποίες ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων και κυρίως τον Υδράργυρο. Ο δεσμός μετάλλου-θείου που προκύπτει, επηρεάζει το ένζυμο, για αυτό το λόγο δεν μπορεί το ένζυμο να δράσει φυσιολογικά κι έτσι ο ανθρώπινος οργανισμός προσβάλλεται μερικές φορές θανατηφόρα. Η αντίδραση του Hg με τις σουλφυδρυλικές ομάδες των ενζύμων R-S-H , είναι ανάλογη με την αντίδραση του με την απλή ανόργανη ένωση H_2S , με την οποία δημιουργούν το αδιάλυτο στερεό HgS .

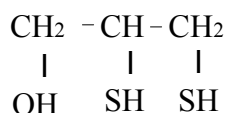


Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντίδραση του χλωρομεθυλο-υδραργύρου με τις σουλφύδρυλο-ομάδες (-SH) των αμινοξέων του ενζύμου:



Θεραπεία

Η οξεία δηλητηρίαση από Υδράργυρο μπορεί να θεραπευτεί με τη χορήγηση μιας ένωσης που δεσμεύει το μέταλλο ισχυρότερα από το ένζυμο. Στη συνέχεια το δεσμευμένο μέταλλο αποβάλλεται από το ανθρώπινο σώμα. Μία ένωση που χρησιμοποιείται στην περίπτωση του Hg είναι η BAL (British Anti-Lewisite). Το μόριο της περιέχει δύο SH ομάδες που μαζί δεσμεύουν το μέταλλο.



BAL

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται επίσης και το άλας του ασβεστίου του EDTA, Τα μεταλλικά ιόντα συμπλοκοποιούνται από τα δύο άζωτα και τα φορτισμένα οξυγόνα για να σχηματίσουν μια χηλική ένωση που στη συνέχεια αποβάλλεται από το σώμα. Επειδή το EDTA είναι αποτελεσματικό για όλα τα δισθενή και τρισθενή ιόντα, συνήθως χορηγείται σαν άλας ασβεστίου, έτσι ώστε να μη παρατηρηθεί μείωση του ασβεστίου στον ανθρώπινο οργανισμό κατά τη διάρκεια της θεραπείας.

Ασθένεια Minamata

Δύο από τα κυριότερα χαρακτηριστικά του CH_3Hg^+ είναι η τοξικότητα και ο μεγάλος χρόνος ημιζωής. Η ημιπερίοδος ζωής των ενώσεων του CH_3Hg^+ στον άνθρωπο είναι περίπου 70 ημέρες και είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτή των αλάτων του Hg^{2+} . Ο CH_3Hg^+ μπορεί να συσσωρεύεται στο σώμα σε επικίνδυνη συγκέντρωση, ακόμη και αν ένα άτομο καταναλώνει σε καθημερινή βάση δόσεις που η κάθε μία ανεξάρτητα δεν θα ήταν επικίνδυνη. Τα περισσότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τον Hg προέκυψαν από το γεγονός ότι ο υδράργυρος στη μεθυλιωμένη του μορφή είναι ένα συσσωρευτικό δηλητήριο.

Ένα από τα σημαντικότερα παραδείγματα μαζικής δηλητηρίασης από υδράργυρο είναι η περίπτωση της Minamata (Ιαπωνία, 1956). Τη δηλητηρίαση προκάλεσαν τα απόβλητα ενός εργοστασίου που παρήγαγε βινυλοχλωρίδιο και ακεταλδεΐδη. Τα απόβλητα αυτά περιείχαν Hg και διοχετεύονταν ακαθάριστα στον κόλπο της Minamata, όπου ψάρευαν οι χωρικοί της γύρω περιοχής. Μέσα από την τροφική αλυσίδα (πλαγκτόν-ψάρια-άνθρωπος) συσσωρεύονταν ο υδράργυρος στον ανθρώπινο οργανισμό για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ώσπου εκδηλώθηκαν τα συμπτώματα της αρρώστιας αυτής. Τα μολυσμένα ψάρια περιείχαν ως και 100 ppm Hg ενώ τα ψάρια που προορίζονται για κατανάλωση πρέπει να περιέχουν Hg σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,5 ppm. Τα συμπτώματα της αρρώστιας αυτής ήταν σοβαρές βλάβες στο νευρικό σύστημα, την αφή, την όραση, την ακοή και την κινητικότητα.

Τα βρέφη που γεννήθηκαν από μολυσμένες μητέρες εμφάνισαν διανοητική καθυστέρηση, κινητικές διαταραχές, ακόμη και παράλυση. Η δηλητηρίαση στη Minamata πρέπει να καταγραφεί σαν μια από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές καταστροφές των νεώτερων χρόνων.

Ένα δεύτερο συμβάν δηλητηρίασης με Hg στην Ιαπωνία συνέβη ανάμεσα στους ψαράδες που ζούσαν στην εκβολή του ποταμού Agamo το 1965. Η αιτία ρύπανσης ήταν και σε αυτή την περίπτωση τα βιομηχανικά απόβλητα ενός εργοστασίου.

Μετά το ατύχημα της Minamata, προέκυψε μία μεγαλύτερη εκτίμηση του κινδύνου της δηλητηρίασης με Hg από λήψη ρυπασμένων θαλασσινών και πολλές χώρες επέβαλαν ανώτατα όρια για τον Hg στα τρόφιμα προς πώληση. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας συνέστησε μία μέγιστη ανεκτή κατανάλωση Hg στην τροφή 0,2mg μεθυλικού Hg ή 0,3 mg ολικού Hg ανά εβδομάδα.

Μέθοδοι προσδιορισμού Υδραργύρου

- ♦ Φθορισμομετρία
- ♦ Φασματοσκοπία Οπτική Εκπομπής με πηγή διέγερσης Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα ICP-OES (optical emission spectrometry)
- ♦ Φασματοφωτομετρία
- ♦ Αναλυτικές μεθόδους
- ♦ Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης ψυχρού ατμού (CVAAS)
- ♦ Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού ατομοποίηση με γεννήτρια υδριδίων (HG-AFS)
- ♦ Φασματοσκοπία μάζας
- ♦ Φασματοσκοπία ακτίνων X

Εφαρμογές-Χρήσεις

Το μεγάλο του ειδικό βάρος, η ρευστότητα του, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του και η ευχέρεια με την οποία εξατμίζεται, τον καθιστούν κατάλληλο για πολλές χρήσεις. Ο υδράργυρος, γνωστός από αρχαιοτάτων χρόνων, χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα:

- στην κατασκευή οργάνων μετρήσεως της θερμοκρασίας (θερμόμετρα) και πίεσεως (μανόμετρα, βαρόμετρα) και αντλίες υψηλού κενού
- είναι διαλύτης για μεγάλο αριθμό μετάλλων
- στην μεταλλουργία του αργύρου και του χρυσού, δεδομένου ότι εύκολα σχηματίζει με τα στοιχεία αυτά αμαλγάματα.
- Σε ορισμένες λυχνίες τόξου, περιέχονται ατμοί υδραργύρου. Στις σύγχρονες λυχνίες φθορισμού τα ηλεκτρόνια που εκπέμπει η κάθοδος συγκρούονται με άτομα ατμού υδραργύρου και παράγεται κυανό φως πλούσιο σε υπεριώδεις ακτινοβολία,
- σε ηλεκτρικούς διακόπτες και λαμπτήρες φθορισμού,
- στα εκρηκτικά.
- Αραιά διαλύματα διχλωριούχου υδραργύρου χρησιμοποιούνται ως αντισηπτικά και για την διατήρηση ανατομικών παρασκευασμάτων
- στη φαρμακευτική και τα καλλυντικά
- σε αμέτρητα σφραγίσματα στην οδοντιατρική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Τεχνικές ακινητοποίησης συμπλοκοποιητή

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι τεχνικές ακινητοποίησης συμπλοκοποιητή παρουσιάζουν μια συνεχή εξέλιξη. Ενώ στην αρχή χρησιμοποιούνταν μόνο για τον διαχωρισμό της προς ανάλυση ουσίας από τις παρεμποδίζουσες ενώσεις τώρα εφαρμόζονται σε πολλούς τομείς, που θα αναφερθούν παρακάτω. Οι τεχνικές ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή βασίζονται στον χημικό δεσμό που δημιουργείται ανάμεσα στο υπόστρωμα και το συμπλοκοποιητή.

Τα βήματα που ακολουθούνται για την ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή είναι τα εξής:

- Επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος.
- Ενεργοποίηση του υποστρώματος.
- Επιλογή και ακινητοποίηση του επιλεγόμενου συμπλοκοποιητή.

Τα στάδια είναι αλληλένδετα και το ένα εξαρτάται από το άλλο σε μεγάλο βαθμό. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση κάθε σταδίου πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στις συνθήκες του πειράματος (θερμοκρασία, pH, κατάλληλοι διαλύτες). Αν χρησιμοποιηθεί διαφορετικό υπόστρωμα ή διαφορετική μέθοδος ενεργοποίησης του συμπλοκοποιητή από αυτό που προτείνεται από τη μεθοδολογία τότε είναι πιθανό να παρατηρηθεί ριζική αλλαγή στη συμπεριφορά του συμπλοκοποιητή από τη συμπεριφορά που αναφέρεται στη μεθοδολογία.

Οι τεχνικές ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή είναι πιο αποτελεσματικές όταν πραγματοποιούνται οι παρακάτω διαδικασίες:

- 1) Καθαρισμός και απομόνωση τις προσδιοριζόμενης ουσίας.
- 2) Εκλεκτική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών.

Επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος

Ως υπόστρωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε υλικό στο οποίο μετά από επεξεργασία θα καταστεί κατάλληλο ώστε να δημιουργηθεί ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του συμπλοκοποιητή και του υποστρώματος. Το υλικό που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα πρέπει να είναι αδιάλυτο στο περιβάλλον που βρίσκεται η ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Εκατοντάδες ουσίες περιγράφηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα ακινητοποίησης, από ιζήματα κελυφών (χιτίνη), γύρη χλόης, άμμο θάλασσας, ηφαιστειακή ελαφρόπετρα και φύκη (agarose). Το υπόστρωμα ακινητοποίησης του συμπλόκου μπορεί να είναι πορώδης ή μη πορώδη, μεμβράνες και πλαστικές επιφάνειες.

Όταν επιλέγεται ένας φορέα (υπόστρωμα), το πιο σημαντικό ερώτημα είναι αν υπάρχει αξιόπιστη εμπορική πηγή που να παρέχει τις απαιτούμενες ποσότητες για την παρασκευή του επιθυμητού υποστρώματος. Ευτυχώς, ένας μεγάλος αριθμός από προμηθευτές προσφέρουν μεγάλη ποικιλία από πρακτικά κι αποδοτικά υποστρώματα. Στο εμπόριο διατίθενται μεγάλη ποικιλία και οικονομικών υποστρωμάτων υψηλής ποιότητας και υψηλής απόδοσης που θα αναφερθούν στη συνέχεια. Όμως ακόμα δεν έχει βρεθεί το τέλειο υλικό για την παρασκευή υποστρώματος ακινητοποίησης για κάθε εφαρμογή.

Πριν από την επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος είναι χρήσιμο να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω τα παρακάτω ερωτήματα:

1) Έχει το υπόστρωμα αφθονία από λειτουργικές ομάδες;

Οι λειτουργικές ομάδες που προτιμούνται για ενεργοποίηση και πρόσδεση του συμπλοκοποιητή είναι οι υδροξυλομάδες. Οι υδροξυλομάδες είναι υπεύθυνες για μεγάλο σύνολο διαδικασιών πρόσδεσης, αλλά δεν ευνοούν πρόσδεση ανεπιθύμητων ουσιών. Τα φύκη (agarose) θεωρούνται από τα πιο κατάλληλα υλικά για παρασκευή υποστρωμάτων διότι περιέχουν μεγάλο αριθμό από δευτερεύουσες υδροξυλομάδες που διατηρούν την υδροφυλική φύση του υποστρώματος ακόμα και μετά που έχουν χρησιμοποιηθεί οι αρχικές υδροξυλομάδες στην ενεργοποίηση.

2) Έχει το υπόστρωμα καλή μηχανική και χημική σταθερότητα;

Η μηχανική και χημική σταθερότητα εξαρτάται κυρίως από την διαδικασία ενεργοποίησης και την διαδικασία πρόσδεσης. Εάν το υπόστρωμα δεν αντέχει κατά τη βύθιση σε διαλύτες, τις οξειδωτικές συνθήκες, το pH εύρους 3-11, και τις μέτριες συνθήκες ανάδευσης τότε η χρησιμότητα του είναι αυστηρά περιορισμένη.

3) Έχει το υπόστρωμα υψηλή χωρητικότητα;

Με τον όρο χωρητικότητα δηλώνεται η ποσότητα της ουσίας που προσδένεται στο υπόστρωμα ανά μονάδα όγκου του υποστρώματος. Χωρητικότητα σε επίπεδα υποστρώματα όπως μεμβράνες, είναι εκφρασμένη σε μάζα ουσίας (συνήθως μικρογραμμάρια) ανά περιοχή της επιφάνειας του υποστρώματος (συνήθως τ.ε). Η χωρητικότητα του υποστρώματος εξαρτάται από την επιφάνεια του υποστρώματος κατά πόσο είναι προσιτή και από την ικανότητα πρόσδεσης του συμπλοκοποιητή. Την καλύτερη επιφάνεια έχουν τα μικρότερα σωματίδια με τους μικρότερους πόρους. Όμως δεν μπορεί να γίνει η επιλογή του υποστρώματος βάση απλώς τη διάμετρο των πόρων. Κατά την επιλογή του υποστρώματος πρέπει να ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση του συμπλοκοποιητή και της επιφάνειας του υποστρώματος. Συμπλοκοποιητές που αποτελούνται από μεγάλα μόρια απαιτούν μεγάλους πόρους, μεγέθους 50-100nm. Η διάταξη των πόρων είναι εξίσου σημαντική με το μέγεθος των πόρων.

Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν τη χρήση spacer μεταξύ του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή διότι αυξάνουν την ικανότητα πρόσδεσης. Spacer είναι μόρια μικρού μοριακού βάρους τα οποία χρησιμοποιούνται σαν ενδιάμεσοι σύνδεσμοι μεταξύ υποστρώματος και συμπλοκοποιητή. Έχει παρατηρηθεί πως σε μερικές περιπτώσεις η χρήση spacer δεν βοηθάει. Εξίσου σημαντικό είναι ο προσανατολισμός του συμπλοκοποιητή. Για την επιτυχή επιλογή του υποστρώματος πρέπει να επιλέξουμε όσες περισσότερες πληροφορίες για το συμπλοκοποιητή (μέγεθος, σχήμα, ικανότητα πρόσδεσης με το υπόστρωμα) και για το υπόστρωμα (επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, μέγεθος πόρων, διάταξη πόρων).

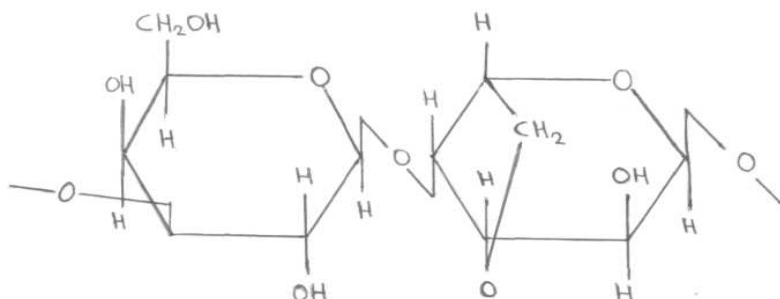
4) Παρουσιάζεται στο υπόστρωμα απορρόφηση ανεπιθύμητων ουσιών;

Η ιονική και υδροφυλική πρόσδεση των ανεπιθύμητων μορίων μπορεί να μειωθεί με τη σωστή επιλογή ρυθμιστικού διαλύματος και θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα ιονικά και υδροφοβικά χαρακτηριστικά μπορούν να αξιοποιηθούν, όπως η μη εξειδικευμένη πρόσδεση των αντισωμάτων σε πολυστυρόλη. Τα περισσότερα υλικά υποστρωμάτων που παρουσιάζουν αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα. Όταν όμως δεν είναι γνωστά αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα στην καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

Τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υποστρωμάτων.

Τα υλικά παρασκευής υποστρωμάτων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα φυσικά υλικά (πολυσακχαρίτες, κυτταρίνη, χαλαζίας, αλουμίνα και κατεργασμένο γυαλί) και συνθετικά υλικά. Τα υλικά παρασκευής υποστρωμάτων που προτιμώνται είναι το agarose, κυτταρίνη, το πορώδες γυαλί και διοξείδιο του πυριτίου.

Το agarose (φυσικός πολυσακχαρίτης) που χρησιμοποιείται για την παρασκευή υποστρώματος, αποτελείται από D-γαλακτόζη και 3-άνυνδρη γαλακτόζη όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα 1. Η παρουσία των επεξεργασμένων ομάδων γαλακτόζη παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής υποστρώματος χωρίς ηλεκτρικό φορτίο, υδρόφιλο και με αφθονία από υδροξυλικές ομάδες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ενεργοποίηση και προσαρμογή. Στο εμπόριο διατίθενται διάφορα είδη του υλικού αυτού (πίνακας 3)



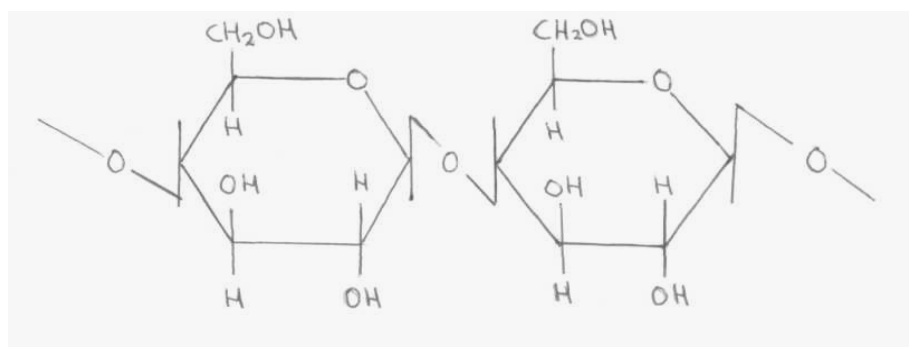
Σχήμα 1

Εταιρία	Όνομα εμπορίου
Pharmacia LKB	Sephарose 2B,4B,6B Sephарose CL-2B ,CL-4B ,CL-6B Sephарose Fast Flow
Bio Rad	Bio-Gel A
IBF	Ultrogel

Πίνακας 3

Από τα είδη που αναφέρονται πιο πάνω το πιο εύχρηστο είναι Sepharose CL το οποίο έχει κατεργαστεί με χημικά αντιδραστήρια και έχουν δημιουργηθεί διασταυρωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί με εποξυχλωρυδρίνη και διβυνιλσουλφονόνη. Λόγω της αυξημένης σταθερότητας της δομής της Sepharose CL, συνήθως προτιμάται όταν απαιτούνται ειδικές συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία, υψηλή πίεση, αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον). Η ύπαρξη διασταυρωμένων ομοιοπολικών δεσμών δεν μειώνει σημαντικά το πορώδες του υποστρώματος. Υποστρώματα με μικρότερη πυκνότητα ή περιεκτικότητα agarose (όπως Sepharose 2B,4B) έχουν μεγαλύτερο πορώδες και ακινητοποιούν μεγαλομόρια και μεγάλη ποσότητα συμπλοκοποιητών.

Η κυτταρίνη ενώ είναι οικονομική ουσία και προέρχεται από φυσική πηγή δεν έχει πλήρως αξιοποιηθεί. Για παράδειγμα η αναγεννημένη κυτταρίνη είναι υδρόφοβη, έχει μικρή χωρητικότητα και ελάχιστη χρησιμότητα. Η κυτταρίνη αποτελείται από D-γλυκόζη με σύνδεση 1,4 (Σχήμα 2). Η δευτεροταγής και τεταρτοταγής δομή της κυτταρίνης μπορεί να παρομοιαστεί με ένα κουβάρι μπερδεμένων νημάτων. Ως αποτέλεσμα τα μη υποκατεστημένα μόρια της κυτταρίνης δεν έχουν ικανοποιητικό πορώδες.



Σχήμα 2

Παρόλο που το υπόστρωμα που αποτελείται από κυτταρίνη έχει χαμηλή χωρητικότητα ,είναι όμως κατάλληλο για συγκεκριμένες εφαρμογές κατά τις οποίες είναι σημαντικό απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες ουσίες , κάτι το οποίο δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί σε άλλα υποστρώματα με υψηλή χωρητικότητα.

Το πορώδες γυαλί και το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία) έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι άκαμπτα σε σχέση με το agarose και την κυτταρίνη. Το πορώδες γυαλί παρασκευάζεται με επεξεργασία της βοριοπυριτικής ύαλου σε υψηλή θερμοκρασία (heat treating) σε περίπου 800°C ,κατά τη διαδικασία αυτή δημιουργείται εμπλουτισμένη φάση με πυριτικό και βορικό άλας. Απότομη ψύξη με οξύ απομακρύνει τη φάση του βορικού άλατος και στο υπόστρωμα δημιουργείται δίκτυο πόρων. Η δομή που έχει δημιουργηθεί έχει υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα που οφείλεται σε σιλανολικές ομάδες (-Si-OH). Το πορώδες γυαλί έχει μεγάλη αντοχή στα όξινα διαλύματα αλλά υποβιβάζεται σε μικρό χρονικό διάστημα σε pH >8.Επίσης έχει υψηλή αντοχή σε μεγάλες πιέσεις , σε οργανικούς διαλύτες και στις μεγάλες θερμοκρασίες (300°C). Αναπαραγώγιμα υποστρώματα μπορούν να παρασκευαστούν ή να αγοραστούν .

Ο χαλαζίας είναι ανθεκτικός σε υψηλές πιέσεις, υψηλές θερμοκρασίες και στους οργανικούς διαλύτες. Έχει υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα που οφείλεται στις σιλανολικές ομάδες (-Si-OH). Θεωρείται από τα πιο κατάλληλα υλικά για παρασκευή υποστρωμάτων διότι περιέχει μεγάλο αριθμό από υδροξυλομάδες.

Στο εμπόριο διατίθενται παρασκευασμένα υποστρώματα συμπλοκοποίησης. Οι κύριοι λόγοι αγοράς παρασκευασμένα υποστρώματα συμπλοκοποίησης είναι εξοικονόμηση χρόνου , η ευκολία και η γνώση της ακριβούς τιμής της χωρητικότητας και του κορεσμού.

Ενεργοποίηση του υποστρώματος

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι ενεργοποίησης του συμπλοκοποιητή. Ενεργοποίηση, ορίζεται η διαδικασία της χημικής τροποποίησης του υποστρώματος ώστε το προϊόν της διαδικασίας να σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό όταν αντιδράσει με το συμπλοκοποιητή. Η μέθοδος που επιλέγεται για ενεργοποίηση ενός υποστρώματος πρέπει να είναι συμβατή και με το συμπλοκοποιητή και με το υπόστρωμα. Ο σκοπός της ενεργοποίησης είναι να συνδεθεί αποτελεσματικά και σταθερά ο συμπλοκοποιητής στο στερεό υπόστρωμα ώστε να αποφευχθεί μη εξειδικευμένη προσρόφηση.

Τα κριτήρια που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή της διαδικασίας ενεργοποίησης είναι τα εξής:

1) Ο σχηματισμός αποδοτικών σταθερών δεσμών του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή. Δεν πρέπει όλοι οι δεσμοί να είναι ομοιοπολικοί για να είναι αποδοτικοί. Αν το υπόστρωμα χρησιμοποιείται κατά επανάληψη ο δεσμός υποστρώματος συμπλοκοποιητή πρέπει να είναι σταθερός όμως να υπάρχει δυνατότητα απομάκρυνσης του συμπλοκοποιητή με κατάλληλη διαδικασία.

2) Η δημιουργία μη εκλεκτικών δεσμών με ανεπιθύμητες ουσίες δημιουργεί προβλήματα στις αναλύσεις. Πρέπει να χρησιμοποιούνται οι κατάλληλες συνθήκες ώστε να περιορίζονται οι δεσμοί αυτοί.

3) Είναι πολύ σημαντικό η ταχύτητα αντίδρασης του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή να είναι υψηλή και ο χρόνος υδρόλυσης του ενεργοποιημένου υποστρώματος στο διάλυμα ενεργοποίησης να είναι μεγάλος. Αυτός ο συνδυασμός επιτρέπει τη δέσμευση της μεγαλύτερης ποσότητας του συμπλοκοποιητή, ακόμα και αν η συγκέντρωση του συμπλοκοποιητή είναι μικρή.

Στο εμπόριο διατίθενται υποστρώματα ενεργοποιημένα με αρκετά αντιδραστήρια ενεργοποίησης, τα οποία διατηρούν υψηλό βαθμό αναπαραγωγιμότητας.

Επιλογή και ακινητοποίηση του επιλεγόμενου συμπλοκοποιητή

Η επιλογή του συμπλοκοποιητή πρέπει να γίνεται πολύ προσεχτικά και μετά από μελέτη. Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι οι λειτουργικές ομάδες του συμπλοκοποιητή πρέπει να είναι κατάλληλες ώστε να σχηματιστεί χημικός δεσμός με το υπόστρωμα αλλά και με τα την ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία συμπλοκοποιητών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις τεχνικές ακινητοποίησης. Ανάλογα τις ανάγκες κάθε πειραματικής διαδικασίας και ανάλογα το σκοπό τις πειραματικής διαδικασίας επιλέγεται ο κατάλληλος συμπλοκοποιητής.

Η διαδικασία ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή ποικίλει και εξαρτάται από το συμπλοκοποιητή που θα επιλεγεί. Πρέπει να ληφθούν υπόψη οι συνθήκες της διαδικασίας ακινητοποίησης του εκάστοτε συμπλοκοποιητή (θερμοκρασία, pH , διαλύτες, χρόνοι αντίδρασης) ώστε να επιτευχθεί η υψηλότερη απόδοση της αντίδρασης.

Πλεονεκτήματα

- Απλή μέθοδος
- Ευρεία χρήση
- Καλή απόδοση
- Καλή επαναληψιμότητα

Μειονέκτημα της μεθόδου.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό μεθόδων χημικής ανάλυσης είναι η αναπαραγωγιμότητα. Η αναπαραγωγιμότητα εκφράζει τη σχετική τυπική απόκλιση, RSD ,δηλαδή το λόγο της τυπικής απόκλισης s μιας σειράς N μετρήσεων της ίδιας θεωρητικής συγκέντρωσης, προς τη μέση τιμή των μετρήσεων αυτών. Οι μετρήσεις λαμβάνονται επί του ίδιου δείγματος αλλά με διαφορετικές εργαστηριακές συνθήκες. Στην διαδικασία ακινητοποίησης του συμπλόκου η αναπαραγωγιμότητα εξαρτάται από τη διαδικασία παρασκευής του υποστρώματος. Παρατηρείται μικρή απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τη χρήση παρασκευασμένων υποστρωμάτων συμπλοκοποίησης που διατίθενται στο εμπόριο και υποστρώματα που παρασκευάζονται στο εργαστήριο.

Ακόμα και με τη χρήση παρασκευασμένων υποστρωμάτων για συμπλοκοποίηση που διατίθενται στο εμπόριο, παρατηρούνται διαφορές στην εκλεκτικότητα και την χωρητικότητα από κατασκευαστή σε κατασκευαστή και πολλές φορές παρατηρούνται διαφορές από τον ίδιο κατασκευαστή. Χωρίς αμφιβολία, η παρασκευή αναπαραγώγιμων υποστρωμάτων είναι ένα σημαντικό πρόβλημα της μεθόδου .

Καμία άλλη μέθοδος διαχωρισμού δεν παρουσιάζει αυτό το πρόβλημα διότι καμία άλλη μέθοδος διαχωρισμού δεν προσφέρει τόσες δυνατότητες επιλογής όσο αφορά το είδος του υποστρώματος , του συμπλοκοποιητή και τη μέθοδο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Χάρη στη συστηματική δουλειά ειδικών επιστημόνων καθίσταται δυνατή η παρασκευή αναπαραγώγιμων υποστρωμάτων τα οποία διατίθενται στο εμπόριο.

Εφαρμογές των τεχνικών ακινητοποίησης συμπλοκοποιητών :

Οι τεχνικές ακινητοποίησης συμπλοκοποιητή βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στις εξής διαδικασίες:

- Για την απομόνωση της προς ανάλυση ουσίας από παρεμποδίζουσες ενώσεις.
- Για την παγίδευση των ανεπιθύμητων συστατικών του δείγματος .
- Κατά την κατάλυση αντιδράσεων συντελούν στην πραγματοποίηση συγκεκριμένου μηχανισμού (transformation).
- Στον προσδιορισμό χημικών στοιχείων και ενώσεων.

Μεγάλη ποικιλία μορίων δεσμεύονται με τις τεχνικές ακινητοποίησης όπως συμπλοκοποιητές, μέταλλα, μικρά βιομόρια , πεπτίδια, πρωτεΐνες, αντισώματα, ένζυμα, νουκλεϊκά οξέα, και πολλά άλλα μόρια (M. T. W. Hearn 1986) .

Με το πέρασμα του χρόνου η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε όλο και περισσότερα επιστημονικά πεδία μερικά από τα οποία αναφέρονται παρακάτω. Παρατηρείται ευρεία χρήση της μεθόδου στον διαχωρισμό των εναντιομερών μορφών φαρμάκων (M.C.Millot 2003), στην ανάπτυξη αισθητήρων (D. Stöllner, F. W. Scheller και A. Warsinke 2002), στη σύνθεση οργανικών ενώσεων (J. Alsina, F. Rabanal 1998). Η ανάπτυξη ιοντικών και βιοεκλεκτικών ηλεκτροδίων (G.S. Cha και M. E. Meyerhoff 1989) και η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών βασίζεται στη χρήση ακινητοποιημένων συμπλοκοποιητών.

Επίσης παρατηρείται ευρεία χρήση αυτής της μεθόδου στον ετερογενή ανοσοχημικό προσδιορισμό (M.G. McConway και R.S.Chapman 1986). Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων ακινητοποίησης που χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό , την ακινητοποίηση και στην θραύση των αντισωμάτων. Η τεχνική ακινητοποίησης συμπλοκοποιητών είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για ποικιλία πειραμάτων με χρωματογραφία συγγένειας.

Διαδικασία επιλογής της μεθόδου ενεργοποίησης με καρβονυλδιμιδαζόλη

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα μεθόδων ενεργοποίησης του υποστρώματος. Οι πιο σημαντικοί μέθοδοι ενεργοποίησης είναι η ενεργοποίηση με καρβονυλδιμιδαζόλη CDI, βρωμιούχο κυάνιο (CNBr), 1-κύανο-4-διμεθυλοάμινοπυριδίνιο τετραφθοριοβορικό (CDAP), π-τολουόλιο-σουλφονύλο χλωρίδιο και διβυνυλσουλφόνη (DVS). Από τις μεθόδους αυτές επιλέχτηκε η ενεργοποίηση του υποστρώματος με καρβονυλδιμιδαζόλη CDI. Οι σημαντικότεροι λόγοι της επιλογής αυτής δίνονται παρακάτω: Το βρωμιούχο κυάνιο (CNBr) είναι τοξικό και η διαδικασία ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Ο δεσμός του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή παρουσιάζει θετικό φορτίο και ως αποτέλεσμα δημιουργούνται μη εξειδικευμένες απορροφήσεις. Επίσης ο χρόνος ημιζωής είναι μόνο μερικά λεπτά.

Η μέθοδος ενεργοποίησης του υποστρώματος με CDAP έχει το πλεονέκτημα ότι το CDAP διαλύεται σε υδατικό διάλυμα και όχι σε οργανικούς διαλύτες και η ενεργοποίηση του υποστρώματος επιτυγχάνεται σε δύο λεπτά. Όμως η ενεργοποίηση του υποστρώματος με CDAP έχει χαμηλότερη απόδοση από την ενεργοποίηση με καρβονυλδιμιδαζόλη (CDI). Επίσης το ενεργοποιημένο υπόστρωμα με CDAP υδρολύεται σε λιγότερο από 30 λεπτά σε pH 7, ενώ η υδρόλυση του ενεργοποιημένου υποστρώματος με CDI πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον σε 20-24 ώρες.

Η διαδικασία ενεργοποίησης με π-τολουόλιο-σουλφονύλο χλωρίδιο δεν έχει υψηλή απόδοση και η αντίδραση του συμπλοκοποιητή εξαρτάται από την τιμή του pH. Τέλος η διβυνυλσουλφόνη είναι τοξικό αντιδραστήριο και ο δεσμός ανάμεσα στον συμπλοκοποιητή και στο υπόστρωμα που είναι ενεργοποιημένο με διβυνυλσουλφόνη είναι ασταθές σε αλκαλικό περιβάλλον. Από τις τέσσερις μεθόδους που προαναφέρθηκαν οι δύο τελευταίοι μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής ώστε να εξεταστεί η αποτελεσματικότητά τους. Το αποτέλεσμα των πειραμάτων επιβεβαίωσε τη χαμηλή απόδοση των μεθόδων και την αστάθεια των δεσμών.

Πρόσθετοι λόγοι της επιλογής της μεθόδου ενεργοποίησης με καρβονυλδιμιδαζόλη CDI είναι οι εξής:

- Η N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη (carbonyldiimidazole) είναι υψηλής ενεργότητας αντιδραστήριο το οποίο κατά την αντίδραση του με άλλη ένωση εισάγει καρβονυλικές ομάδες. Έχει αποδειχτεί ότι σχηματίζει ισχυρούς αμιδικούς δεσμούς .
- η διαδικασία ενεργοποίησης έχει μεγάλη απόδοση και δεν επηρεάζεται από την τιμή του pH.
- Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή έχει υψηλή σταθερότητα ανεξάρτητα το pH του διαλύματος (G. S.Bethell και J.S.Ayers 1981)
- Ο χρόνος υδρόλυσης του υποστρώματος είναι αρκετά υψηλός και η υδρόλυση πραγματοποιείται μετά από 20-24 ώρες σε αλκαλικό περιβάλλον.

Κατά την πειραματική διαδικασία ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται ειδικός ανακλαστήρας που είναι κατάλληλος για την TXRF. Η επιφάνεια του ανακλαστήρας αποτελείται από Si ενωμένο με οξείδιο του νατρίου. Για να σχηματιστούν σιλανολικές ομάδες (-SiOH) ο ανακλαστήρας ενεργοποιείται με διάλυμα HCl .Τα κατιόντα H^+ αντικαθιστούν το Na και σχηματίζονται σιλανολικές ομάδες (-SiOH) οι οποίες αντιδρούν με το CDI .

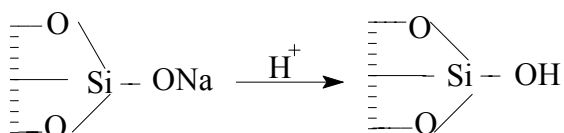
Επίσης το CDI μπορεί να αντιδράσει όχι μόνο με σιλανολικές ομάδες (-SiOH) αλλά και με καρβονυλικές ομάδες. Με επεξεργασία του ανακλαστήρα μπορούν να σχηματιστούν στην επιφάνεια του καρβονυλικές ομάδες και άμινο ομάδες. Όμως υποστρώματα με άμινο ομάδες και καρβονυλικές ομάδες δημιουργούνται με ευκολία αλλά περιέχουν κατάλοιπα από ιοντοανταλλαγές με ανεπιθύμητες ουσίες .

Αξίζει να σημειωθεί ότι με κατάλληλη επεξεργασία του ανακλαστήρα θα σχηματιστούν στην επιφάνεια του έποξυ ομάδες. Η χρήση υποστρώματος με έποξυ ομάδες κατά την ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή έχει το πλεονέκτημα ότι η δέσμευση του συμπλοκοποιητή στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται κατευθείαν, χωρίς την ενεργοποίηση του υποστρώματος. Όμως η μέθοδο ενεργοποίησης N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι ταχύτερη μέθοδος και η ποσότητα του συμπλοκοποιητή που δεσμεύεται είναι πολύ περισσότερη από την ποσότητα που δεσμεύεται στις έποξυ ομάδες .

Μεθοδολογία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη

Η N,N-καρβονυλική διϊμιδαζόλη χρησιμοποιήθηκε κατά την ενεργοποίηση καρβοξυλικών ομάδων και υδροξυλικών ομάδων για την ακινητοποίηση των συμπλοκοποιητών που περιέχουν αμινομάδα (Milton T. W. Hearn 1987).

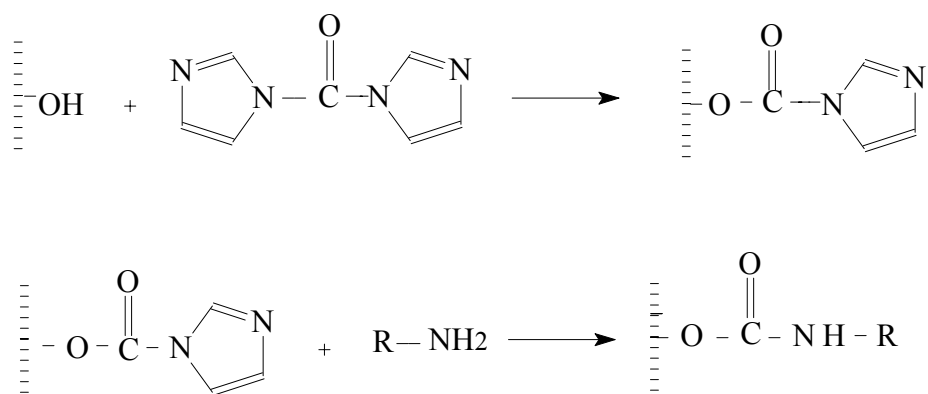
Για να καταστεί δυνατή η χρήση του ανακλαστήρα ως υπόστρωμα ακινητοποίησης του συμπλόκου ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: Η επιφάνεια του ανακλαστήρα αποτελείται από Si ενωμένο με οξείδιο του νατρίου. Για να αντικατασταθούν τα ιόντα νατρίου από κατιόντα H^+ ο ανακλαστήρας βυθίζεται σε διάλυμα HCl pH = 1.3 για περίπου 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κατιόντα H^+ αντικαθιστούν το Na και σχηματίζονται σιλανολικές ομάδες (-SiOH) όπως φαίνεται παρακάτω (σχήμα 3):



Σχήμα 3

Η χρήση του HCl έχει ως σκοπό να σχηματιστούν σιλανολικές ομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Στη συνέχεια οι σιλανολικές ομάδες (-SiOH) αντιδρούν με τη N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη (carbonyldiimidazole) και σχηματίζεται καρβαμидική ιμιδαζόλη. Κατά την παρουσία του συμπλοκοποιητή η ομάδα της ιμιδαζόλης αντικαθιστάται για να σχηματιστεί σταθερός χημικός δεσμός ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο συμπλοκοποιητή που περιέχει αμινομάδα (σχήμα 4).

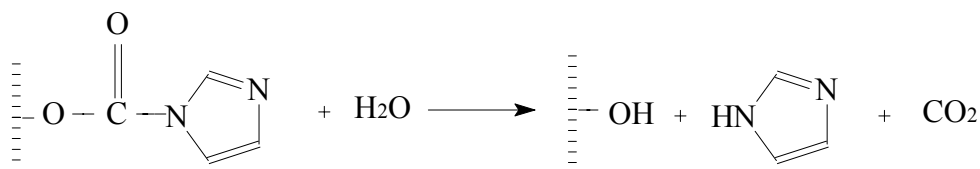
Η καρβαμидική ιμιδαζόλη μπορεί επίσης να αντιδράσει με τις OH ομάδες του υποστρώματος και να σχηματιστούν ενεργές ανθρακικές ομάδες (active carbonates). Επειδή οι υδροξυλομάδες βρίσκονται πολύ κοντά, πιθανόν να σχηματιστούν διασταυρωμένες ανθρακικές ομάδες (cross-linked carbonates). Αυτές οι ενεργές ανθρακικές ομάδες μπορούν να αντιδράσουν με συμπλοκοποιητή που περιέχει αμινομάδα και να δώσει το ίδιο προϊόν με την αρχική καρβαμидική ιμιδαζόλη .



Σχήμα 4

Η έλλειψη φορτίου στο δεσμό του συμπλοκοποιητή και του υποστρώματος συντελεί στη διατήρηση της βιοεξειδίκευσης (biospecificity) και παρατηρείται ελαχιστοποίηση των μη εκλεκτικών απορροφήσεων. Είναι σημαντικό η ποσότητα του συμπλοκοποιητή που προσδένεται με το υπόστρωμα να μην υπερβεί την τιμή κορεσμού για να μην πραγματοποιηθεί αποσύνθεση του συμπλοκοποιητή και να αποφευχθεί η παρουσία του συμπλοκοποιητή κατά το στάδιο συμπλοκοποίησης των μετάλλων. Με τη χρήση N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη παρέχονται επαναλήψιμα αποτελέσματα.

Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι σταθερό σε μη υδάτινο περιβάλλον για χρόνια. Το υπόστρωμα έχει μεγάλο χρόνο υδρόλυσης , ακόμα και στο περιβάλλον ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Για να χάσει την ενεργότητα του το υπόστρωμα ενεργοποιημένο με CDI πρέπει να περάσουν 30 ώρες σε βασικό περιβάλλον pH 8.5-9.0. Κατά το στάδιο της υδρόλυσης απελευθερώνεται CO₂ και ιμιδαζόλη , το υπόστρωμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή με ελεύθερες τις σιλανολικές ομάδες (σχήμα 5). Το υπόστρωμα που παράγεται δεν περιέχει υπολείμματα ομάδων που θα ευνοούσαν μη εκλεκτική πρόσδεση και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα σε επόμενη πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 5

Για την επίτευξη της βέλτιστης απόδοσης της μεθόδου πρέπει να ληφθούν υπόψη οι κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, ο χρόνος ενεργοποίησης του υποστρώματος και ο χρόνος ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Η αντίδραση ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή έχει καλύτερη απόδοση όταν το pH του διαλύματος είναι κατά μια μονάδα μεγαλύτερη από το pK_a του συμπλοκοποιητή. Η ακινητοποίηση είναι προτιμότερο να πραγματοποιηθεί σε οργανικό περιβάλλον. Το πλεονέκτημα της χρήσης οργανικού διαλύτη είναι ότι δεν εμφανίζεται ως ανταγωνιστική αντίδραση η υδρόλυση του ενεργοποιημένου υποστρώματος, με αποτέλεσμα να επιτευχθεί υψηλή απόδοση της δέσμευσης του συμπλοκοποιητή.

Μερικές προφυλάξεις πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την εκτέλεση της ενεργοποίησης του υποστρώματος και την ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή:

- Η N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι εξαιρετικά ασταθής σε υδατικό περιβάλλον, περισσότερο από την καρβαμιδική ιμιδαζόλη που σχηματίζεται μετά την ενεργοποίηση του υποστρώματος. Για το λόγο αυτό το στάδιο της ενεργοποίησης πρέπει να πραγματοποιείται σε διάλυμα που δεν περιέχει ούτε ελάχιστη ποσότητα νερού. Η παρουσία ανεπιθύμητης ποσότητας νερού μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση της N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Η έκλυση φουσαλίδων κατά την προσθήκη του CDI στο διαλύτη είναι ένδειξη υψηλής ποσότητας νερού. Πολλές φορές το νερό αυτό προέρχεται από ελλιπή πλύση του ανακλαστήρα με οργανικό διαλύτη πριν το στάδιο της ενεργοποίησης. Η εκτεταμένη πλύση του ανακλαστήρα με οργανικό διαλύτη μετά την απομάκρυνση του από το διάλυμα HCl είναι απαραίτητη.

- Το στάδιο ενεργοποίησης πρέπει να πραγματοποιηθεί με μεγάλη

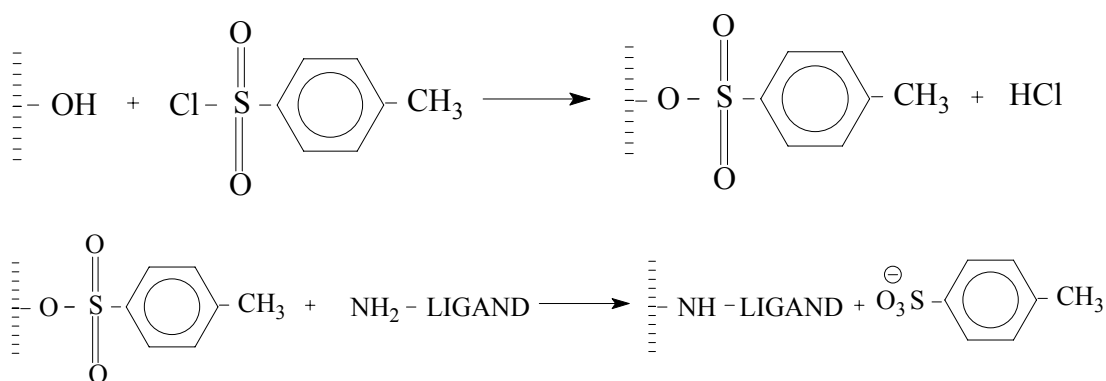
προσοχή μακριά από πηγές ανάφλεξης. Κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης χρησιμοποιούνται εύφλεκτοι διαλύτες και απαιτείται ειδικός χειρισμός.

- Εάν συμπλοκοποιητής που θα χρησιμοποιηθεί είναι ευαίσθητος στην παρουσία οργανικού διαλύτη, συνιστάται η απομάκρυνση του διαλύτη με τη πλύση του ενεργοποιημένου υποστρώματος με παγωμένο νερό πριν βυθιστεί στο διάλυμα του συμπλοκοποιητή.

Μεθοδολογία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο.

Το π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο χρησιμοποιείται για πρώτη φορά από τους Nilson και Mosbach το 1980 για την ενεργοποίηση των υποστρωμάτων agarose και άλλων υποστρωμάτων που περιέχουν υδροξυλικές ομάδες. Είναι επιβλαβές, λιγότερο αποδοτικό από την N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη και η απόδοση του εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Το π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο αντιδρά με τις υδροξυλικές ομάδες του υποστρώματος και δημιουργείται ενεργοποιημένο υπόστρωμα με σουλφονικές ομάδες. Η σουλφονική ομάδα είναι καλή αποχωρούσα ομάδα. Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα αντιδρά με θειόλες και συμπλοκοποιητές που περιέχουν αμινομάδα. Κατά την αντίδραση του συμπλοκοποιητή με το ενεργοποιημένο υπόστρωμα απομακρύνεται η σουλφονική ομάδα και σχηματίζεται σταθερός δεσμός μεταξύ του συμπλοκοποιητή και των αρχικών υδροξυλικών ομάδων (σχήμα 6).



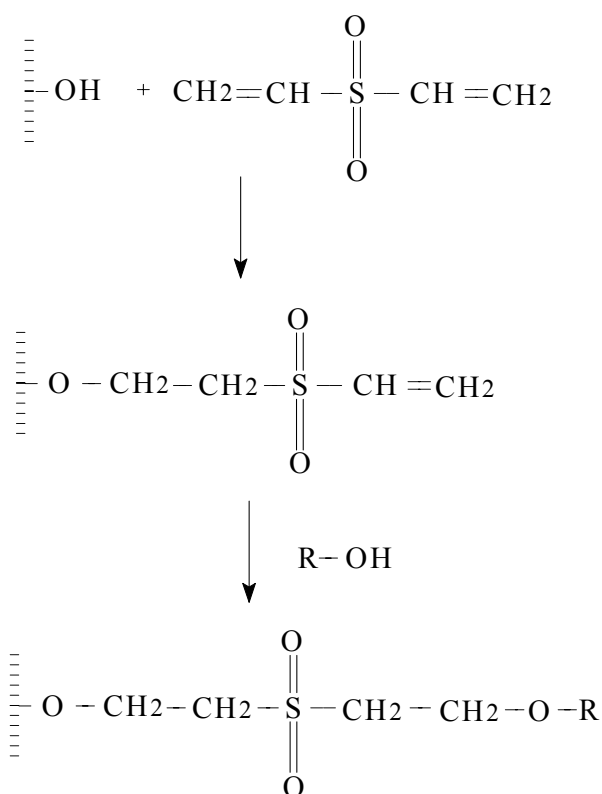
Σχήμα 6

Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα μπορεί να αντιδρά με συμπλοκοποιητές που περιέχουν αμινομάδα και σουλφυδρυλική ομάδα αλλά μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται κατά την αντίδραση με σουλφυδρυλικές ομάδες. Αποθηκεύεται για αρκετές βδομάδες σε διάλυμα 1mM HCl στους 4°C χωρίς να χάσει την ενεργότητα του. Το στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υδάτινο περιβάλλον και σε οργανικό διαλύτη. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης η αντίδραση πραγματοποιείται στους 4°C και σε pH 9.0-10.5.

Μεθοδολογία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με διβυνιλοσουλφόνη

Η διβυνιλοσουλφόνη είναι τοξικό αντιδραστήριο και χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση των υποστρωμάτων agarose και άλλων υποστρωμάτων που περιέχουν υδροξυλικές ομάδες. Κυρίως χρησιμοποιείται στην χρωματογραφία συγγένειας και στην προσδιορισμό αμινοξέων και πρωτεϊνών .

Η διβυνιλσουλφόνη DVS αντιδρά με τις υδροξυλομάδες και εισάγει ενεργές βινυλικές ομάδες στο υπόστρωμα που θα αντιδράσουν με αμίνες, αλκοόλες, φαινόλες και σουλφυδρυλικές ομάδες. Κατά την αντίδραση της διβυνιλσουλφόνη με τις υδροξυλομάδες σχηματίζεται αιθερικός δεσμός μεταξύ της διβυνιλσουλφόνη και του υποστρώματος. Στη συνέχεια το ενεργοποιημένο υπόστρωμα αντιδρά με συμπλοκοποιητές που περιέχουν υδροξυλομάδες (σχήμα 7), αμινομάδες και σουλφυδρυλικές ομάδες, σπάει ο διπλός δεσμός της βινυλικής ομάδας και σχηματίζεται δεσμός μεταξύ του ενεργοποιημένου υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή.



Σχήμα 7

Η δέσμευση του συμπλοκοποιητή είναι ταχεία και πλήρης. Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα με διβυνιλοσουλφόνη είναι πολύ χρήσιμο για την ακινητοποίηση ζάχαρης μέσω των υδροξυλομάδων. Όμως ο δεσμός του ενεργοποιημένου υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή που έχει πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο αυτή είναι ασταθής σε αλκαλικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα ο δεσμός που σχηματίζεται κατά την αντίδραση της αμινομάδας του συμπλοκοποιητή και της βινυλικής ομάδας δεν είναι σταθερός σε pH πάνω του 8. Η αστάθεια αυτής της μεθόδου οφείλεται στον ασθενή αιθερικό δεσμό που σχηματίζεται μεταξύ της διβυνιλοσουλφόνης και του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης.

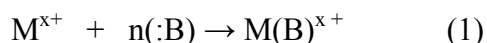
Τα ενεργοποιημένα υποστρώματα με διβυνιλοσουλφόνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν ή να φυλαχτούν. Για να διατηρηθεί η ενεργότητα των υποστρωμάτων είναι απαραίτητη η πλύση του υποστρώματος με ακετόνη για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών και να φυλαχτούν σε διάλυμα ακετόνης στους 4°C. Κατά τη χρήση της διβυνιλοσουλφόνης πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις και να αποφευχθεί η επαφή με τα μάτια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Σύμπλοκες ενώσεις

Σύμπλοκες ενώσεις είναι οι ενώσεις που περιέχουν ένα κεντρικό άτομο ή ιόν το οποίο συνδέεται με διάφορα ιόντα, άτομα ή μόρια τα οποία ονομάζονται συναρμοτές (ligands). Οι συναρμοτές κυρίως ενώνονται με το κεντρικό άτομο με ομοιοπολικούς δεσμούς. Κατά το σχηματισμό του συμπλόκου ο συναρμοτής χάνει τις αρχικές χαρακτηριστικές του ιδιότητες. Τα σύμπλοκα ιόντα παραμένουν ως συγκροτήματα ακόμα και σε διαλύματα παρόλο που μπορεί να γίνει κάποια μικρή διάσταση.

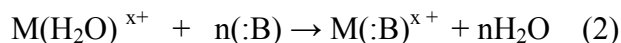
Η αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου μπορεί να παρασταθεί με τη γενική εξίσωση:



Το μεταλλικό ιόν ή άτομο M δρα ως οξύ κατά Lewis. Το :B είναι βάση κατά Lewis και συνεισφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό δοτικού ομοιοπολικού δεσμού. Στην παραπάνω εξίσωση 1 η βάση παριστάνεται ως ηλεκτρικά ουδέτερη, αλλά μπορεί και να έχει φορτίο. Το σύμπλοκο μπορεί επίσης ως σύνολο να είναι φορτισμένο ή όχι.

Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης γίνονται πολλές φορές σε διάλυμα. Τα ιόντα στην περίπτωση αυτή είναι διαλυτωμένα, ειδικότερα στα υδατικά διαλύματα είναι ενυδατωμένα. Η ενυδάτωση όμως συνεπάγεται σχηματισμό συμπλόκων με νερό.

Επομένως η αντίδραση (1), εφ' όσον γίνεται σε υδατικό διάλυμα, πρέπει για μεγαλύτερη ακρίβεια να γραφεί:



Πολλές φορές μάλιστα δεν αντικαθίστανται όλα τα μόρια του νερού από το μόριο :B. Επομένως η αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου σε υδατικό διάλυμα δεν είναι αντίδραση προσθήκης, αλλά μάλλον αντίδραση αντικαταστάσεως. Για μη υδατικά διαλύματα μπορούν να διατυπωθούν παρόμοιες παρατηρήσεις.

Παρακάτω παρατίθενται οι σημαντικότερες θεωρίες δεσμού στα σύμπλοκα οι οποίες αναφέρουν αναλυτικά τον τρόπο σχηματισμού και της φύσης του δεσμού κεντρικού μετάλλου – συναρμοτή.

Θεωρίες δεσμού στα σύμπλοκα

Έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες σχηματισμού των συμπλοκών ενώσεων από τις οποίες η πρώτη που διατυπώθηκε είναι του Ελβετού χημικού A.Werner το 1893. Οι απόψεις του Werner για τη συναρμογή αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων θεωριών για την εξήγηση του δεσμού στα σύμπλοκα. Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού το κεντρικό άτομο του συμπλόκου εκτός από το κανονικό του σθένος, κύριο ή πρωτεύον σθένος, διαθέτει για το σχηματισμό των συμπλοκών και άλλες μονάδες συγγενείας για την ένωση του με άλλα ιόντα ή μόρια, τις οποίες ονόμασε δευτερεύον σθένος. Επομένως με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται δύο σφαίρες, η εσωτερική ή η σφαίρα συναρμογής που αφορά το δευτερεύον σθένος και η εξωτερική ή ιοντική όπου δρα το πρωτεύον σθένος.

Οι μονάδες συγγενείας που αναφέρονται στο δευτερεύον σθένος του Werner συμπίπτουν με τον αριθμό συναρμογής. Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι ο αριθμός των μονάδων του δευτερεύοντος σθένους καθορίζει και το γεωμετρικό σχήμα του συμπλόκου.

Όμως δεν δόθηκε καμιά εξήγηση για την αιτία της συγκράτησης των συναρμοτών. Η διατύπωση από τον Lewis (1916) της θεωρίας των οκτάδων και του Sidgwick (1940) αποτέλεσαν την βάση για την εξήγηση του σχηματισμού των συμπλοκών. Ο Sidgwick (1940) υποστήριξε ότι για να είναι σταθερές οι συμπλοκές ενώσεις πρέπει το κεντρικό τους άτομο (μέταλλο) να αποκτήσει την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του επόμενου ευγενούς αερίου.

Τόνισε ότι στα σύμπλοκα οι συναρμοτές είναι μόρια, άτομα ή ιόντα και έχουν ένα τουλάχιστο ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο προσφέρουν για τη δημιουργία δεσμού με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου. Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ ligand και μετάλλου είναι συνεπώς ημιπολικός και παριστάνεται συνήθως με βέλος, η βάση του οποίου δείχνει το δότη και η αιχμή το δέκτη του ζεύγους των ηλεκτρονίων,

$L \rightarrow M$. Εννοείται ότι κατά τη «δοσοληψία» αυτή του ζεύγους των ηλεκτρονίων το ligand δεν χάνει ηλεκτρόνια, αφού το κοινό πλέον ζεύγος ηλεκτρονίων ανήκει τόσο στο ligand, όσο και στο κεντρικό άτομο.

Σύμφωνα πάντα με τις απόψεις του Sidgwick για να σχηματισθούν σταθερά σύμπλοκα θα πρέπει το άθροισμα των ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου και τα ζεύγη των ηλεκτρονίων που χορηγούν οι συναρμοτές να δίνουν διαμόρφωση ενός ευγενούς αερίου. Το συνολικό άθροισμα των ηλεκτρονίων στις σύμπλοκες ενώσεις είναι γνωστό ως αποτελεσματικός ατομικός αριθμός (Effective Atomic Number) και συμβολίζεται διεθνώς ως EAN.

Ο Sidgwick υποστήριξε ακόμη ότι όλα τα μόρια ή τα ιόντα που δρουν ως συναρμοτές πρέπει να έχουν τουλάχιστον ένα ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο μπορούν να το δώσουν ή να το διαμοιραστούν με το κεντρικό μέταλλο και να σχηματίσουν πολωμένο δεσμό (ημιπολικό).

Θεωρία του χημικού δεσμού (VBT) στα σύμπλοκα

Ο L.Pauling προκειμένου να εξηγήσει το σχηματισμό του δεσμού συναρμογής στα σύμπλοκα διατύπωσε το 1931 τη θεωρία σθένους - δεσμού, VBT, (Valence-Bond Theory). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή το κεντρικό άτομο ή ιόν, M, είναι ένα οξύ κατά Lewis (δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων) και οι συναρμοτές (ligands) , L είναι βάσεις κατά Lewis (δότες ζευγών ηλεκτρονίων). Το κεντρικό άτομο ή ιόν διαθέτει κενά υβριδισμένα τροχιακά, τα οποία με αλληλεπικάλυψη με κατάλληλα τροχιακά των συναρμοτών σχηματίζουν κοινά τροχιακά, τα οποία καταλαμβάνονται από τα ζεύγη ηλεκτρονίων που προσφέρουν οι συναρμοτές. Τα κοινά τροχιακά που σχηματίζονται είναι σ μοριακά τροχιακά και οι δεσμοί $L \rightarrow M$ είναι σ δεσμοί. Επειδή τα ζεύγη των ηλεκτρονίων προσφέρονται μόνο από τους συναρμοτές, οι δεσμοί ονομάζονται σ-δοτικοί δεσμοί .

Οι σ-δοτικοί δεσμοί είναι ισχυρά πολωμένοι και ο σχηματισμός τους θα είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου στο κεντρικό άτομο λόγω μετατοπίσεως ηλεκτρονικού νέφους από τους συναρμοτές προς αυτό. Η ύπαρξη αρνητικού φορτίου στο

κεντρικό άτομο θα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ασταθούς χημικού συστήματος. Αυτό όμως δε συμβαίνει, διότι συμφωνά με τη θεωρία του Pauling αφενός μεν υπάρχει μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συναρμοτών και του κεντρικού ατόμου, αφετέρου δε σχηματίζονται π- ή δ- δεσμοί επαναφοράς $M \rightarrow L$.

Οι συναρμοτές λόγω της υψηλής ηλεκτροαρνητικότητας έλκουν ισχυρότερα το ηλεκτρονικό νέφος προς το μέρος τους και επομένως παρατηρείται μικρή μετατόπιση ηλεκτρονικού φορτίου από τους συναρμοτές προς το κεντρικό άτομο.

Όμως όπως ήδη αναφέρθηκε εκτός από τη μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ κεντρικού ατόμου και ligands, τη σταθερότητα του χημικού συστήματος (συμπλόκου) αυξάνει και ο σχηματισμός π-δεσμών επαναφοράς. Οι π-δεσμοί επαναφοράς στις συμπλοκές ενώσεις πραγματοποιούνται με πλάγια αλληλοεπικάλυψη καταλλήλων κατειλημμένων d τροχιακών του κεντρικού ατόμου και κενών p ή sp^* των συναρμοτών, οπότε προκύπτουν δεσμοί $M \rightarrow L$. Οι π-δεσμοί επαναφοράς έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση ηλεκτρονικού νέφους από το κεντρικό άτομο προς τους συναρμοτές. Η ύπαρξη των π-δεσμών επαναφοράς αντισταθμίζει κατά κάποιον τρόπο τη μετατόπιση ηλεκτρονικού νέφους από τους συναρμοτές προς το κεντρικό άτομο κατά το σχηματισμό των σ-δοτικών δεσμών.

Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου .

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου διατυπώθηκε από τον Bethe. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή ο δεσμός στα σύμπλοκα είναι αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών έλξεων που ασκούνται από τον πυρήνα του κεντρικού ιόντος στα ηλεκτρόνια των συναρμοτών και των ηλεκτροστατικών απώσεων που ασκούνται μεταξύ των ηλεκτρονίων του κεντρικού ιόντος και των συναρμοτών. Οι ηλεκτροστατικές αυτές δυνάμεις έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της ενέργειας των ατομικών τροχιακών, του κεντρικού ιόντος και κυρίως των d τροχιακών, που είναι τα εξώτατα και άρα υπόκεινται σε μεγαλύτερες επιδράσεις.

Πρέπει να τονιστεί ότι οι συναρμοτές θεωρούνται ως σημειακά φορτία. Τα ηλεκτρόνια των συναρμοτών δεν μπορούν να εισχωρήσουν στις ηλεκτρονιακές τροχιές του μεταλλικού ιόντος.

Εάν δεν υπάρχουν συναρμοτές όλα τα d τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια. Όμως με την παρουσία των συναρμοτών αίρεται ο εκφυλισμός αυτών των τροχιακών. Η ενεργεία τους ανυψώνεται επειδή υπάρχει άπωση ανάμεσα στα ηλεκτρόνια του κεντρικού μετάλλου και το πεδίο που δημιουργούν οι συναρμοτές με το αρνητικό τους φορτίο. Τα ενεργειακά επίπεδα των d τροχιακών σε οκταεδρικό σύμπλοκο χωρίζονται σε δύο ομάδες: Στην ομάδα υψηλής ενέργειας που περιλαμβάνει τα τροχιακά $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} και στην ομάδα χαμηλής ενέργεια που περιλαμβάνει τα τροχιακά d_{xy} , d_{yz} και d_{xz} . Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δυο ομάδων συμβολίζεται γενικά με Δ και για τα οκταεδρικά σύμπλοκα με Δ_o . Οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των συμπλοκών εξαρτώνται σε μεγάλο ποσοστό από τις μεταβολές που δημιουργούνται στις στάθμες ενέργειας των τροχιακών.

Οι απόψεις αυτές σε συνδυασμό και με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη στη συνέχεια της πλατύτερης θεωρίας του πεδίου των συναρμοτών.

Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Σύμφωνα με τη γνωστή θεωρία των μοριακών τροχιακών σχηματίζονται τα μοριακά τροχιακά με αλληλεπικάλυψη των κατάλληλων τροχιακών του κεντρικού ατόμου με τα κατάλληλα τροχιακά των συναρμοτών. Αφού δημιουργηθούν τα μοριακά τροχιακά ακολουθεί η συμπλήρωση τους από τα ηλεκτρόνια των συναρμοτών και του κεντρικού ιόντος αρχίζοντας από τη στάθμη με τη χαμηλότερη ενέργεια. Οι αρχές της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου εφαρμόζονται και στη θεωρία των μοριακών τροχιακών όμως η θεωρία των μοριακών τροχιακών είναι γενικότερη και εξηγεί περισσότερα δεδομένα.

Η επικάλυψη των τροχιακών επιτυγχάνεται μόνο όταν αυτά τα τροχιακά έχουν την ίδια συμμετρία. Επομένως είναι απαραίτητη η γνώση των ιδιοτήτων της συμμετρίας των τροχιακών του κεντρικού μετάλλου και των συναρμοτών.

Θεωρία του πεδίου των συναρμοτών

Η θεωρία του πεδίου των συναρμοτών εξηγεί τη φύση του δεσμού του κεντρικού μετάλλου με το συναρμοτή. Η θεωρία αυτή βασίζεται στο σχηματισμό μοριακών τροχιακών από τα τροχιακά σθένους των συναρμοτών και των διαφοροποιημένων ατομικών τροχιακών του κεντρικού μετάλλου. Δέχεται ότι ένα μεταλλικό ιόν περιβάλλεται από τους συναρμοτές που μπορεί να είναι είτε αρνητικά ιόντα είτε πολικά μόρια (ηλεκτρικά δίπολα). Όταν το πολικό μόριο δράσει ως συναρμοτής τότε το αρνητικό του μέρος κατευθύνεται προς τα θετικά φορτία του κεντρικού ιόντος με αποτέλεσμα κάθε ιόν του μετάλλου να περιβάλλεται από αρνητικά φορτία. Τα αρνητικά αυτά φορτία παράγουν ένα πεδίο που επιδρά στα d τροχιακά του κεντρικού ιόντος.

Η απουσία του πεδίου αυτού θα είχε ως συνέπεια όλα τα d τροχιακά να έχουν την ίδια ενέργεια. Όταν επιδράσουν οι συναρμοτές τότε δημιουργούν υποθετικό σφαιρικό πεδίο που ανυψώνει τη στάθμη ενέργειας όλων των τροχιακών. Η παρουσία των συναρμοτών, ανάλογα με τη διάταξη τους γύρω από το μεταλλικό ιόν, είναι δυνατόν να συντελέσουν στη διαφοροποίηση των d τροχιακών. Η διαφοροποίηση αυτή εξαρτάται από τη συμμετρία ή πιο απλά από την κατεύθυνση στο χώρο που παίρνουν τα d τροχιακά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Φασματοσκοπία ακτίνων X

Η φασματοσκοπία ακτίνων X (X-Ray Spectroscopy) είναι μια από τις πιο σύγχρονες και ραγδαία εξελισσόμενες μεθόδους προσδιορισμού ατόμων. Στηρίχθηκε στις αρχικές παρατηρήσεις του Rontgen (1901) που ανακάλυψε τις άγνωστες τότε ακτίνες και τις ονόμασε X, του Barkla (1917) που ανακάλυψε το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X, του Moseley (1913) που συνέδεσε σε στοιχεία ορισμένου ατομικού αριθμού τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής και του Von Laue (1914) που ανακάλυψε την περίθλαση τους.

Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας ακτίνων X στην ποσοτική χημική ανάλυση χρονολογείται από το 1950, οπότε και κυκλοφορούν στο εμπόριο τα αντίστοιχα φασματόμετρα. Αρχικά εμφανίστηκαν τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDS, wavelength-dispersive spectrometers) και έπειτα τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (EDS, energy dispersive spectrometers).

Τα φασματόμετρα λειτουργούν ικανοποιητικά στην περιοχή του φάσματος που περιλαμβάνει μήκη κύματος 0,2 μέχρι 20 °Å και αντιστοιχούν σε ενέργειες 60 μέχρι 0,6keV αντίστοιχα. Μπορούν να μετρούν τις φασματικές γραμμές που αντιστοιχούν σε K και L ηλεκτρόνια των περισσότερων στοιχείων καθώς και σε M ηλεκτρόνια των στοιχείων με μεγάλους ατομικούς αριθμούς.

Βασική Αρχή Λειτουργίας της Φασματοσκοπίας XRF

Μια τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας, ανιχνευτή, τον ενισχυτή, ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και έναν H/Y.

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X βασίζεται σε μια διεργασία δυο βημάτων:

Στο πρώτο βήμα η διεγείρουσα δέσμη ακτίνων X προκαλεί την απομάκρυνση ηλεκτρονίου από τα εσωτερικά επίπεδα του ατόμου (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο). Η

ενέργεια των φωτονίων που συγκρούεται με το ηλεκτρόνιο είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στις στιβάδες αυτές. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιείται η εκπομπή ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου. Η αρχική διέγερση γίνεται με ακτίνες X, η ενέργεια των οποίων είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα.

Στο δεύτερο βήμα, η οπή που δημιουργείται συμπληρώνεται από ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων. Η μετάπτωση των ηλεκτρονίων συνοδεύεται από εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας η οποία ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού η οποία είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των δυο ηλεκτρονίων. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε δυο επίπεδα ενός στοιχείου είναι συγκεκριμένη, γεγονός που καθιστά δυνατό το προσδιορισμό του στοιχείου αυτού μετρώντας την ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπονται.

ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Η παραγωγή ακτίνων X μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους (πχ ραδιενεργές πηγές, επιταχυντές κλπ). Η πιο διαδομένη ωστόσο πηγή ακτίνων X είναι οι λυχνίες ακτίνων X με κατάλληλο υλικό στην άνοδο. Για την τροφοδοσία τους χρειάζεται γεννήτρια υψηλής τάσης (συνήθως 1-60 kV) και ισχύς 1-4 kW. Διαθέτουν το πλεονέκτημα έναντι των ραδιενεργών πηγών της μεγαλύτερης έντασης και διάρκειας ζωής αλλά είναι λιγότερο «μονοχρωματικές».

Λυχνίες ακτίνων X

Αρχή λειτουργίας

Κατά τη θέρμανση ενός μετάλλου, εκπέμπονται ηλεκτρόνια που δημιουργούν ένα νέφος γύρω του. Ο αριθμός των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας του. Τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται γύρω από το μέταλλο επειδή αυτό φορτίζεται θετικά μετά την απόσπαση των ηλεκτρονίων. Αν το μέταλλο συνδεθεί

με τον αρνητικό πόλο μιας γεννήτριας ηλεκτρικού ρεύματος τότε τροφοδοτείται συνέχεια με νέα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να εξέρχονται συνεχώς νέα ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς τη θετικά φορτισμένη άνοδο (αντικάθοδο). Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους στην αντικάθοδο μετατρέπεται είτε σε θερμότητα(περίπου 98%) είτε (ένα ελάχιστο μέρος) μετατρέπεται σε ακτίνα X (περίπου 2%). Η μετατροπή σε ακτίνες X γίνεται είτε λόγω της πέδησης των ηλεκτρονίων (συνεχής ακτινοβολία, bremsstrahlung) είτε δίνει τη χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού της αντικαθόδου, λόγω του ιοντισμού που της προξενεί.

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

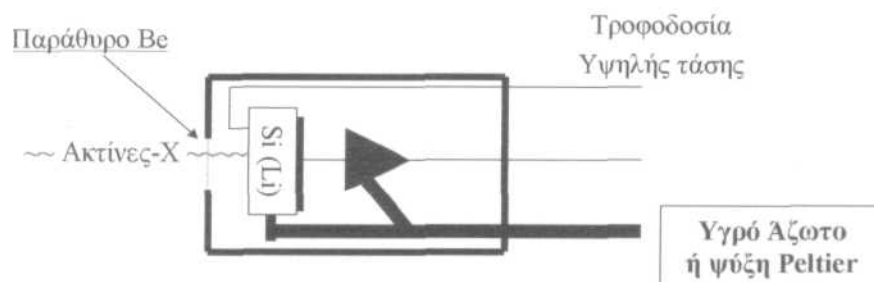
Ως ανιχνευτές ακτίνων X χρησιμοποιούνται οι ανιχνευτές στερεής κατάστασης, οι ανιχνευτές ιοντισμού, και οι ανιχνευτές σπινθηριστών. Παρακάτω γίνεται αναφορά στη λειτουργία του ανιχνευτή στερεής κατάστασης.

Ανιχνευτές στερεής κατάστασης (Solid-state detectors)

Ενας κρύσταλλος Si (Li) αποτελείται από ένα κύλινδρο πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου που δρα ως ημιαγωγός τύπου **p-i-n**. Ο κρύσταλλος αυτός συνδέεται με μια εξωτερική υψηλή τάση (500-1000 V) κατά την ανάστροφη φορά. Παρ' όλα αυτά είναι δυνατή η μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και μόνο από την τυχαία θερμική διέγερση. Για τον περιορισμό της δημιουργίας αυτού του ρεύματος διαρροής ο ανιχνευτής ψύχεται εξωτερικά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες με υγρό άζωτο (σχήμα 8). Ο ανιχνευτής είναι κλειστός υπό κενό ή σε αδρανές αέριο και οι ακτίνες X εισέρχονται από λεπτό φύλλο μετάλλου («παράθυρο») από βηρύλλιο, που είναι εύκολα διαπερατό από τις ακτίνες X.

Κατά την πρόσπτωση ενός φωτονίου ακτίνων X στον ημιαγωγό κρύσταλλο δημιουργούνται ηλεκτρικοί φορείς, ο αριθμός των οποίων είναι ανάλογος με την ενέργεια της ακτίνας που ανιχνεύθηκε. Τα φορτία που δημιουργούνται συλλέγονται

κάτω από την επίδραση της εξωτερικής τάσης και αποτελούν έναν παλμό φορτίου. Το ύψος του μπορεί να ενισχυθεί, να υποστεί κατάλληλη ηλεκτρονική επεξεργασία και να αποθηκευθεί στη μνήμη ενός αναλυτή πολλών διαύλων (multichannel analyzer) που τοποθετείται μέσα σε έναν υπολογιστή.



Σχήμα 8

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση:

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

Για την ανίχνευση του στοιχείου αρκεί η εύρεση μόνο μίας ή δύο χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής του, χαμηλής τάξης (K σειρές) από το συνολικό φάσμα του. Η παρουσία πολλών στοιχείων στο δείγμα που το καθένα έχει τις δικές του φασματικές γραμμές δυσχεραίνει τη διαδικασία εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης των γραμμών. Το πρόβλημα αυτό λύνεται με τη χρήση και άλλων γραμμών εκπομπής, μεγαλύτερης τάξης της ίδιας σειράς, ή γραμμών άλλων σειρών (L ή M).

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

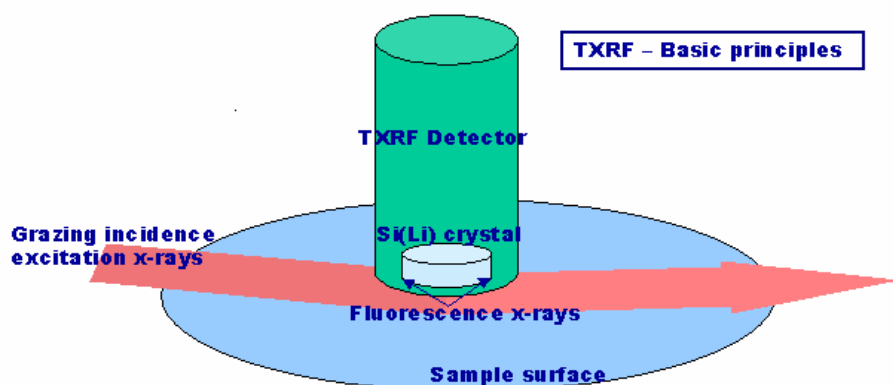
Ένας ποσοτικός προσδιορισμός περιλαμβάνει τρία στάδια:

- α) την προετοιμασία του δείγματος
- β) τη διέγερση, εκπομπή και μέτρηση της έντασης των κατάλληλων φασματικών γραμμών και
- γ) τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων με βάση την ένταση των φασματικών γραμμών.

TXRF

Μεγάλη εφαρμογή έχει εμφανίσει την τελευταία δεκαετία η τεχνική της ολικής ανάκλασης. Η ιδιαίτερη φύση του φαινομένου της ολικής ανάκλασης σχετίζεται κυρίως με μικρές γωνίες πρόσπτωσης της διεγείρουσας δέσμης (σχήμα 9). Με την τεχνική της ολικής ανάκλασης μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των πρωτογενών ακτίνων X που εισχωρούν στον ανιχνευτή, άρα και ο θόρυβος από αυτές. Επίσης επιτυγχάνονται καλύτερα όρια ανίχνευσης που φθάνουν στην περιοχή των ppb.

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



Σχήμα 9

Προετοιμασία δειγμάτων

Αδρομερή στερεά

Τα δείγματα τα οποία πρέπει να αναλυθούν με την αρχική τους μορφή, πρέπει τουλάχιστον η επιφάνεια τους να είναι κατάλληλα προετοιμασμένη, ιδιαίτερα όταν πρόκειται να μετρηθεί εκπεμπόμενη ακτινοβολία X χαμηλής ενέργειας. Οι ανωμαλίες της επιφάνειας δεν πρέπει να ξεπερνούν σε πάχος, τη διαδρομή που απαιτείται για την απορρόφηση του 10% της έντασης των ακτίνων X. Η λείανση μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους :είτε μηχανικά με τριβή, είτε χημικά είτε τέλος ηλεκτροχημικά σε κατάλληλη κυψελίδα. Τα λειαντικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι για τα αρχικά στάδια SiC ή BC (10 - 100 μm) και για τα τελικά στάδια, αδάμας, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 (0.01 - 1 μm) κ.ά.

Κονιοποιημένα στερεά

Είναι η μια από τις πιο συνηθισμένες μορφές που έχουν τα δείγματα που προορίζονται για ανάλυση με ακτίνες X. Οι σκόνες είτε αναλύονται όπως είναι είτε συμπιέζονται σε μορφή επιπέδου χαπιού.

Η συμπίεση του δείγματος σε μορφή δισκίου γίνεται με υψηλή πίεση (20 - 100 kpsi) και σε κενό, ώστε να περιορίζονται οι διακυμάνσεις της πυκνότητας του υλικού και να τοποθετείται εύκολα στην κατάλληλη υποδοχή. Αξίζει να επισημανθεί ότι όσο

μεγαλύτερη πίεση ασκείται κατά τη μορφοποίηση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση των φασματικών γραμμών.

Παρασκευή με σύντηξη

Με την τεχνική αυτή περιορίζονται τα προβλήματα εξαιτίας της διακύμανσης των σωματιδίων της σκόνης ή της διακύμανσης της πυκνότητας του χαπιού, διότι με τη σύντηξη της ουσίας προκύπτει απόλυτα ομογενής χάνδρα ή δισκίο.

Υγρά δείγματα

Τα υγρά δείγματα αναλύονται με αυξημένη αξιοπιστία γιατί θεωρούνται απόλυτα ομογενή και δεν παρουσιάζουν τα προβλήματα των στερεών δειγμάτων που αποτελούνται από σωματίδια διαφορετικού μεγέθους. Το μόνο μειονέκτημα αυτής της προετοιμασίας αποτελεί το γεγονός ότι οι διαλυμένες ουσίες έχουν οπωσδήποτε υποστεί αραίωση και συνεπώς η ένταση της μετρούμενης ακτινοβολίας θα είναι ελαττωμένη περιορίζοντας και τη δυνατότητα μέτρησης ελαφρών στοιχείων. Όμως η ελάττωση αυτή δεν είναι πάντα ανάλογη της αραίωσης, και έτσι, μια αραίωση 1:10 μπορεί να προκαλέσει ελάττωση της μετρούμενης έντασης μόλις κατά 1:2.

(Ι. ΣΤΡΑΤΗΣ, Δ. ΘΕΜΕΛΗΣ, Γ. ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ, Γ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ 2001)

Πλεονεκτήματα των τεχνικών ανάλυσης με φθορισμομετρία ακτίνων X

- ◆ Σχετικά χαμηλό όριο ανίχνευσης (λίγα ppm)
- ◆ υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία
- ◆ μη καταστροφική μέθοδο,
- ◆ επιτυγχάνει ταυτόχρονο και γρήγορο προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον Περιοδικό Πίνακα (από το Αργίλιο μέχρι το Ουράνιο),
- ◆ ανίχνευση εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων μάζας (ng ή mg)
- ◆ καθώς και η ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων
- ◆ μικρό χρόνο ανάλυσης

Εφαρμογές της τεχνικής XRF

Η τεχνική XRF είναι μια από τις πιο σύγχρονες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού ατόμων. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, το μεγάλο εύρος ανίχνευσης στοιχείων αλλά και ο μη καταστροφικός χαρακτήρας της τεχνικής XRF. Παρακάτω αναφέρονται τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η τεχνική XRF :

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο.

Στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος:

Σε 20 ml διαλύματος HCl pH= 1.3 τοποθετούνται δυο ανακλαστήρες για περίπου 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια απομακρύνονται με προσοχή και ξεπλένονται με άφθονη ποσότητα νερού. Κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης του υποστρώματος με π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωρίδιο χρησιμοποιείται κάλυμμα ώστε να αποφευχθεί κάποιο ατύχημα. Ως διαλύτης χρησιμοποιείται άνυδρη ακετόνη για να αποφευχθεί η υδρόλυση του αντιδραστήριου. Ακολουθεί πλύση με διάλυμα ακετόνης : νερού 30:70, 60:40 και 80:20, στη συνέχεια με διάλυμα ακετόνης δύο φορές και τέλος τρεις φορές με άνυδρη ακετόνη.

Σε στεγνό ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20 ml άνυδρης ακετόνης διαλύονται 0,9gr π-τολουολο-σουλφόνυλο χλωριδίου. Το ποτήρι μεταφέρεται στη συσκευή ανάδευσης και τοποθετούνται οι ανακλαστήρες στο διάλυμα με προσοχή. 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. Η συγκεκριμένη συσκευή ανάδευσης λειτουργεί σε διάφορες ταχύτητες. Η ταχύτητα που χρησιμοποιήσαμε στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν μεσαία διότι σε χαμηλές ταχύτητες δεν έχουμε καλή ανάδευση και σε πολύ υψηλές ταχύτητες το αντιδραστήριο έχει μεγάλη κινητικότητα και παρεμποδίζεται η αντίδραση του αντιδραστήριου με τις λειτουργικές ομάδες του υποστρώματος.

Ενώ αναδεύεται το διάλυμα προστίθενται 1.5 ml άνυδρης πυριδίνης για να εξουδετερωθεί το HCl που απελευθερώνεται. Η προσθήκη πραγματοποιείται αργά υπό ισχυρή ανάδευση ώστε να διαλυθεί όλη η ποσότητα της άνυδρης πυριδίνης. Η ανάδευση συνεχίζεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια απομακρύνονται οι ανακλαστήρες και ξεπλένονται με διάλυμα ακετόνης, με διάλυμα 30:70, 50:50, 70:30 mM HCl : ακετόνης και τέλος με διάλυμα mM HCl.

Στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή:

Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20ml ρυθμιστικού διαλύματος CaCO_3 0.25M pH=9.5 διαλύεται κατάλληλη ποσότητα συμπλοκοποιητή. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ρυθμιστικά και άλλα διαλύματα. Όμως αποφεύγονται διαλύματα που περιέχουν αμινομάδες γιατί θα δράσουν ανταγωνιστικά με τις αμινομάδες των συμπλοκοποιητών ως προς την αντίδραση με τις ενεργές ομάδες του υποστρώματος. Ως συμπλοκοποιητές χρησιμοποιήθηκαν η αιθυλοδιαμίνη και η θειουρία. Στο πρώτο ποτήρι διαλύονται 3ml αιθυλοδιαμίνη σε 20ml CaCO_3 , τοποθετούνται δύο ενεργοποιημένοι ανακλαστήρες και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Στο δεύτερο ποτήρι διαλύονται 0,371gr θειουρίας, τοποθετούνται άλλοι δύο ενεργοποιημένοι ανακλαστήρες και μεταφέρονται στη συσκευή ανάδευσης. Η ακινητοποίηση των συμπλοκοποιητών στα ενεργά υποστρώματα επιτυγχάνεται ικανοποιητικά σε pH 8.5-9.5. Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίζεται για 20 ώρες στους 4 °C. Μετά το τέλος των 20 ωρών οι ανακλαστήρες αφαιρούνται από το διάλυμα και πραγματοποιείται εκτενής πλύση με διάλυμα CaCO_3 0.25M, NaCl 1.0 M και νερό για να απομακρυνθεί η ποσότητα του συμπλοκοποιητή που δεν αντέδρασε.

1.2 Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με διβυνιλοσουλφόνη .

Στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος:

Παρασκευάζεται διάλυμα HCl $\text{pH} = 1.3$ σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 500ml . Σε 30ml του διαλύματος βυθίζονται δυο ανακλαστήρες για περίπου 1ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος .Αυτή η διαδικασία έχει ως σκοπό την αντικατάσταση των ιόντων Na^+ από τα ιόντα H^+ . Προσεχτικά απομακρύνονται με πλαστική λαβίδα από το ποτήρι ζέσεως και πραγματοποιείται πλύση με απιονισμένο νερό μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του HCl.

Οι ανακλαστήρες βυθίζονται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100ml που περιέχει 20 ml Na_2CO_3 0,5M και το ποτήρι τοποθετείται σε συσκευή ανάδευσης . Προστίθεται αργά ,σταγόνα-σταγόνα 6ml διβυνιλοσουλφόνης σε περίοδο 15 λεπτών υπό ισχυρή ανάδευση. Λόγω της μέτριας διαλυτότητας της ουσίας στο διάλυμα Na_2CO_3 0.5M αρχικά ο ρυθμός ανάδευσης ρυθμίζεται σε υψηλή ταχύτητα . Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης μειώνεται ο ρυθμός ανάδευσης και το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα ο ανακλαστήρας αφαιρείται από το διάλυμα και ξεπλένεται με αρκετή ποσότητα νερού ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των H^+ που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του υποστρώματος με τη διβυνιλοσουλφόνη.

Στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή:

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20ml διάλυμα Na_2CO_3 0.5M διαλύονται 0,371 gr θειουρίας .Στο διάλυμα τοποθετούνται οι δύο ανακλαστήρες και το ποτήρι μεταφέρεται στη συσκευή ανάδευσης. Η αντίδραση του ενεργοποιημένου υποστρώματος με το συμπλοκοποιητή παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση σε pH 10- 11. Η ανάδευση συνεχίζεται για 20 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα απομακρύνονται από το διάλυμα οι ανακλαστήρες και ακολουθεί εκτενής πλύση με διάλυμα Na_2CO_3 0.5M και νερό.

Σημείωση: Το στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος με διβυνιλοσουλφόνη πραγματοποιείται σε ποτήρι ζέσεως καλυμμένο με ύαλο ωρολογίου διότι η ουσία είναι τοξική.

2.Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη (CDI).

2.1. Στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος:

Πριν την εκτέλεση της διαδικασίας ενεργοποίησης είναι πολύ σημαντικό να ελεγχθεί η ποιότητα της N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη (CDI). Η ουσία πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας και κατά τη διάλυση της σε κατάλληλο διαλύτη να δημιουργείται διαυγές διάλυμα. Ένας αξιόλογος έλεγχος της ενεργότητας του CDI είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας της ουσίας σε μερικά ml νερού. Αν το διάλυμα αφρίσει βίαια, η N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι αρκετά ενεργή να χρησιμοποιηθεί ως μέσο ενεργοποίησης. Είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η χρήση CDI που είναι κίτρινη διότι κάποια ποσότητα από χρωματισμένες ανεπιθύμητες προσμίξεις μπορεί να προσκολληθεί στο υπόστρωμα κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται πρέπει να ανήκει στην κατηγορία των αναλυτικώς καθαρών αντιδραστηρίων και να έχει χαμηλή περιεκτικότητα νερού ($\leq 0,1\%$). Κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης εκτελούνται τα εξής στάδια:

Ο ανακλαστήρας βυθίζεται σε 30ml υδατικού διαλύματος HCl pH= 1.3 για περίπου 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με πλαστική λαβίδα απομακρύνεται προσεχτικά από το ποτήρι ζέσεως και πραγματοποιείται πλύση με απιονισμένο νερό μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του HCl.

Ακολουθεί πλύση του ανακλαστήρα με μίγμα 30%ακετόνης-70%ύδατος, έπειτα μίγμα 70%ακετόνης-30%ύδατος και τέλος με 100% ακετόνη. Ο ανακλαστήρας πλένεται με ακετόνη μέχρι να απομακρυνθεί το υπολειπόμενο νερό που έχει παγιδευτεί στους πόρους. Μετά το τέλος της πλύσης δεν πρέπει να παραμείνει στην ατμόσφαιρα ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση της ακετόνης.

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100ml που περιέχει 20ml ακετόνης προστίθενται 0,5 gr N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος ώστε να παραχθεί ομοιογενές διάλυμα N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Η ποσότητα του διαλύματος πρέπει να είναι τόση ώστε να καλύπτονται οι δύο ανακλαστήρες από το διάλυμα της N,N –καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Οι δύο ανακλαστήρες βυθίζονται στο διάλυμα με προσοχή διότι υπάρχει κίνδυνος να αλλοιωθεί η επιφάνεια τους αν βυθιστούν με δύναμη μέσα στο γυάλινο ποτήρι. Το ποτήρι σκεπάζεται με παραφίνη για την αποφυγή εναπόθεσης ξένων αιωρημάτων πάνω στους ανακλαστήρες και εξάτμισης της ακετόνης.

Στη συνέχεια μεταφέρεται σε ειδική συσκευή ανάδευσης όπου τοποθετείται και αφήνεται για 1 ώρα και 15 λεπτά. Ξεπλένουμε τους ανακλαστήρες με ακετόνη για να απομακρυνθεί η ποσότητα της ιμιδαζόλης που παράγεται στο στάδιο της ενεργοποίησης. Στη συνέχεια τοποθετούνται σε διηθητικό χαρτί και σκεπάζονται με μεμβράνη ώστε να μην πέσουν πάνω τους ανεπιθύμητες ουσίες. Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα μπορεί να φυλαχθεί σε άνυδρη ακετόνη για αρκετούς μήνες.

2.2. Στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή:

Στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης το νερό ή κάποιος οργανικός διαλύτης. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από το συμπλοκοποιητή. Αν ο συμπλοκοποιητής είναι σταθερός και διαλύεται σε οργανικό διαλύτη η διαδικασία ενεργοποίησης πραγματοποιείται σε μη υδάτινο περιβάλλον για την απόκτηση υψηλής πυκνότητας ακινητοποιημένων ομάδων. Οι συμπλοκοποιητές που επιλέχθηκαν βάση βιβλιογραφίας είναι διαλυτοί σε οργανικούς διαλύτες και χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η ακετόνη (πίνακας 4).

Παρασκευάζεται το διάλυμα ακινητοποίησης με τη προσθήκη κατάλληλης ποσότητας συμπλοκοποιητή σε 20ml ακετόνης. Προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα ώστε να καταστεί το διάλυμα κορεσμένο. Οι ανακλαστήρες βυθίζονται σε ποτήρι ζέσεως των 100ml που περιέχει 20ml διαλύματος για 20 ώρες σε θερμοκρασία 4° C. Έπειτα απομακρύνονται από το διάλυμα και ξεπλένονται με αρκετή ποσότητα ακετόνης για να απομακρυνθεί η ποσότητα του συμπλοκοποιητή που δεν αντέδρασε.

Σημείωση : Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιούνται 3 ανακλαστήρες για συγκεκριμένες συνθήκες του πειράματος για να έχουμε καλή επαναληψιμότητα και ακρίβεια.

Πίνακας συμπλοκοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν

Συμπλοκοποιητής	Μοριακός τύπος	Product Number
4- (2-pyridylazo-Resorcinol)	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂	Fl:82970
4-Dimethylamine-benzalrhodanine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS ₂	Fl:39090
1-Nitrocatechol	C ₆ H ₃ NO ₂	Ald:N15553
Dianicidin	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	Fl:33430
Dithizone	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S	Fl:43820
4-Methyl catechol	C ₉ H ₁₃ NO ₂ HCl	Ald:M3,420-0
Antipyrin	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	Ald:9,135-3
4-Aminosalicylic acid	C ₇ H ₇ NO ₃	Ald:A79604
Thiourea	CH ₄ N ₂ S	Fl:33717
HEDTA	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₇	Fl:54215
Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	MCW:0627

Fl : Fluka Chemika

Ald : Aldrich

2.3 . Διαδικασία δέσμευσης υδραργύρου

Παρασκευή Διαλύματος υδραργύρου

Διαλύματα υδραργύρου συγκεκριμένης συγκέντρωσης παρασκευάζονται με τη διάλυση προτύπου διαλύματος υδραργύρου (Mercury Reagecon solution in molar HNO_3) σε ορισμένο όγκο απιονισμένου νερού .Οι συγκεντρώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι 500ppb όπου προέρχονται από τη διάλυση 500μl πρότυπου διαλύματος Hg σε 1000ml νερού. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος έτσι ώστε στο διάλυμα να υπάρχει καλή διάχυση των ιόντων υδραργύρου σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιείται πλαστικό ποτήρι ζέσεως για να αποφευχθεί η ανταλλαγή ιόντων. Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζονται τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων στο πείραμα της γραμμικότητας . Εκτός από το πόσιμο νερό χρησιμοποιήθηκε εμφιαλωμένο νερό και θαλασσινό.

Πειραματική διαδικασία

Σε πλαστικό ποτήρι των 100ml προσθέτουμε 30ml διαλύματος Υδραργύρου συγκέντρωσης 500ppb και τοποθετούμε με προσοχή τον ανακλαστήρα στον οποίο έχει ακινητοποιηθεί ο συμπλοκοποιητής. Το ποτήρι ζέσεως πρέπει να επιλεγεί αναλογικά με το μέγεθος του ανακλαστήρα .Συνήθως επιλέγεται ποτήρι ζέσεως μικρής διαμέτρου ώστε ο ανακλαστήρας να καλύπτεται από μικρή ποσότητα διαλύματος Υδραργύρου ώστε να μην παρουσιάζονται προβλήματα κορεσμού κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου. Το ποτήρι στη συνέχεια σκεπάζεται για την αποφυγή εναπόθεσης ξένων ουσιών πάνω στον ανακλαστήρα που θα είχε σαν αποτέλεσμα τη δέσμευση των ουσιών αυτών (π.χ σκόνης,) οι οποίες θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα της ανάλυσης , τόσο δίνοντας εσφαλμένα αποτελέσματα όσο και δυσκολεύοντας την ανάλυση από το όργανο. Στη συνέχεια το ποτήρι τοποθετείται σε ειδικό χώρο όπου παραμένει για 10 λεπτά ,μακριά από συσκευές θέρμανσης διότι ο Υδραργύρος είναι πτητικός. Μετά το πέρας της χρονικής διάρκειας ο ανακλαστήρας αφαιρείται από το διάλυμα προσεκτικά με τη χρήση πλαστικής τσιμπίδας. Στη συνέχεια ακολουθεί πλύση με αρκετή ποσότητα νερού για να απομακρυνθεί η ποσότητα του Υδραργύρου που είχε επικολλήσει στον ανακλαστήρα αλλά που δεν αντέδρασε με το συμπλοκοποιητή. Για να εξατμιστεί το νερό

τοποθετείται πάνω σε διηθητικό χαρτί όπου αφήνεται μέχρι να στεγνώσει καλά και όταν διαπιστωθεί η πλήρης απομάκρυνση της υγρασίας τότε ο ανακλαστήρας είναι έτοιμος για ανάλυση στην TXRF.

3. Ανάλυση των ανακλαστήρων με Τεχνική TXRF

Μετά την εξάτμιση του νερού ο ανακλαστήρας μεταφέρεται για ανάλυση στην TXRF. Ανοίγουμε το διακόπτη του οργάνου ελέγχουμε την πίεση του νερού, ρυθμίζουμε την τάση και την ένταση του ρεύματος και αφήνουμε να προθερμαθεί η λυχνία. Όταν τελειώσει η προθέρμανση τοποθετούμε τον ανακλαστήρα με προσοχή στην υποδοχή του οργάνου με την επεξεργασμένη πλευρά να ακουμπάει πάνω στο ‘μάτι’ του οργάνου. Κατά την τοποθέτηση του ανακλαστήρα δεν πρέπει να ακουμπήσουμε την μεριά του ανακλαστήρα που έχει δεσμευτεί ο Υδράργυρος. Στη συνέχεια πατώντας το κουμπί εκκίνησης της ακτινοβολήσης και αφού ορίσουμε σαν χρόνο ακτινοβολήσης τα 100sec, στην οθόνη του υπολογιστή παίρνουμε το φάσμα ακτινοβολήσης του συγκεκριμένου ανακλαστήρα. Μετά το τέλος της ανάλυσης ο ανακλαστήρας απομακρύνεται από την υποδοχή και τοποθετείται σε κατάλληλο διάλυμα για να επανέλθει στην αρχική του μορφή.

4. Οργανολογία

Στη συγκεκριμένη συσκευή 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 τάση 55kV και ρεύματος 20mA. Η ολική ανάκλαση των ακτινών X έγινε με μία μονάδα η οποία δημιουργήθηκε στο Wien Atom Institute. Η ανίχνευση των παραγόμενων ακτίνων X πραγματοποιήθηκε από ένα Oxford Si (Li) ημιαγωγό ανιχνευτή με μία επιφάνεια 80mm² 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 – Π Nucleus). Ένα σύνολο από 2048

κανάλια χρησιμοποιήθηκε 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 IAEA (International Atomic Energy Agency)

2.4. Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή.

Για την επαναφορά των ανακλαστήρων στην αρχική τους μορφή οι ανακλαστήρες βυθίστηκαν σε διάλυμα NaOH για τρεις μέρες . Η ανάλυση του ανακλαστήρα έδειξε ότι παρέμεινε μικρή ποσότητα του συμπλοκοποιητή. Εξαιτίας του ελλιπούς καθαρισμού οι ανακλαστήρες βυθίστηκαν σε διάλυμα RSB 50 για 24 ώρες, το οποίο είναι καθαριστικό διάλυμα που περιέχει 5% υδροξείδιο του νατρίου. Μετά το πέρας των 24 ωρών απομακρύνονται με πλαστικές τσιμπίδες από το διάλυμα και ακολούθησε πλύση των ανακλαστήρων με απιονισμένο νερό. Με τη χρήση του διαλύματος RSB 50 ο ανακλαστήρας επανέρχεται στην αρχική του μορφή και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί στη πειραματική διαδικασία χωρίς να εμφανίσει κανένα πρόβλημα.

Οι ανακλαστήρες που έχουν βυθιστεί σε δείγματα από θαλασσινό νερό, μετά το τέλος της ανάλυσης πρέπει να ξεπλένονται με αποσταγμένο νερό για να φύγει το αλάτι που προέρχεται από τη θάλασσα και που δρα παρεμποδιστικά στην ανάλυση. Έπειτα βυθίζονται στο διάλυμα RSB 50 για παραπέρα καθαρισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1.1 Επιλογή μεθόδου ενεργοποίησης

Πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία και των τριών μεθοδολογιών: ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη, ενεργοποίησης με π-τολουολο-σουλφονύλο χλωρίδιο και ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με διβυνιλοσουλφόνη. Το αποτέλεσμα των πειραμάτων επιβεβαίωσαν τη χαμηλή απόδοση των δύο τελευταίων μεθοδολογιών.

Κατά την αντίδραση της διβυνιλοσουλφόνη με τις υδροξυλομάδες του ανακλαστήρα σχηματίζεται αιθερικός δεσμός μεταξύ της διβυνιλοσουλφόνη και του υποστρώματος. Ο σχηματισμός του αιθερικού δεσμού ακολουθεί μηχανισμό S_N2 . Η υδροξυλομάδα αντιδρά με τον άνθρακα της βινυλομάδας της διβυνιλοσουλφόνη που είναι λιγότερο παρεμποδισμένος.

Ο δεσμός του ενεργοποιημένου υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή είναι ασταθής σε αλκαλικό περιβάλλον. Η αστάθεια αυτής της μεθόδου οφείλεται στον ασθενή αιθερικό δεσμό που σχηματίζεται μεταξύ της διβυνιλοσουλφόνη και του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης. Παρόλο που το οξυγόνο των αιθέρων δεν αποτελεί συνήθως καλή αποχωρούσα ομάδα σε βασικό διάλυμα και σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αντιδράσει με το ανιόν του υδροξειδίου της βάσης και να σπάσει ο αιθερικός δεσμός. Η αστάθεια του αιθερικού δεσμού αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην επιλογή της μεθόδου αυτής έναντι των άλλων μεθόδων.

Η διαδικασία ενεργοποίησης με π-τολουολο-σουλφονύλο χλωρίδιο δεν έχει υψηλή απόδοση και η αντίδραση του συμπλοκοποιητή εξαρτάται από την τιμή του pH. Αν το διάλυμα είναι όξινο η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται. Η αντίδραση του συμπλοκοποιητή με το ενεργοποιημένο υπόστρωμα ακολουθεί μηχανισμό S_N2 και η π-τολουολο-σουλφονυλική ομάδα είναι καλή αποχωρούσα ομάδα. Κατά την αντίδραση του συμπλοκοποιητή με το ενεργοποιημένο υπόστρωμα χρησιμοποιείται ως διαλύτης βασικό διάλυμα. Συγκεκριμένα η διαδικασία δέσμευσης του συμπλοκοποιητή σε ενεργοποιημένο υπόστρωμα με π-τολουολο-σουλφονύλο χλωρίδιο πραγματοποιείται με αποτελεσματικότητα σε pH=8.5-9.5.

Όπως έχει αποδειχθεί και πειραματικά η διαδικασία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση. Κατά την αντίδραση της N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη με τις σιλανολικές ομάδες σχηματίζεται καρβαμιδική ιμιδαζόλη σε καλές αποδόσεις και με ενεργή αποχωρούσα ομάδα την ιμιδαζόλη. Εν συνεχεία ο συμπλοκοποιητής που περιέχει αμίνη αντιδρά με την καρβαμιδική ιμιδαζόλη και η ομάδα της ιμιδαζόλης αντικαθίσταται για να σχηματιστεί σταθερός χημικός δεσμός ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο συμπλοκοποιητή. Η ένωση που παράγεται κατά την αντίδραση του ενεργοποιημένου υποστρώματος και συμπλοκοποιητή είναι μη φορτισμένο παράγωγο ουρεθάνης με εξαιρετική χημική σταθερότητα.

1.2 Επιλογή συμπλοκοποιητή

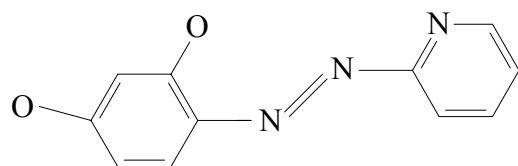
Ένα από τα βασικά κριτήρια επιλογής των συμπλοκοποιητών είναι οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν. Για την ισχυρότερη δέσμευση του συμπλοκοποιητή με το δισθενές κατιόν υδραργύρου επιλέχθηκαν ενώσεις που περιέχουν δότες ηλεκτρονίων. Εξίσου σημαντικό κριτήριο είναι οι συμπλοκοποιητές να περιέχουν εκτός από δότες ηλεκτρονίων και αμινομάδα επειδή στο στάδιο ενεργοποίησης του ανακλαστήρα ο συμπλοκοποιητής δεσμεύεται στο υπόστρωμα μέσω της αμινομάδας. Μέσω βιβλιογραφία βρέθηκαν οι συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στη δέσμευση δισθενών κατιόντων από τις οποίες οι περισσότερες που επιλέχθηκαν πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις. Παρακάτω αναφέρονται κάποια στοιχεία για τους 11 συμπλοκοποιητές που επιλέχθηκαν και περιγράφεται η δομή τους:

Ονομασία –Χημική δομή

Μοριακός τύπος

4- (2- pyridylazo) resorcinol

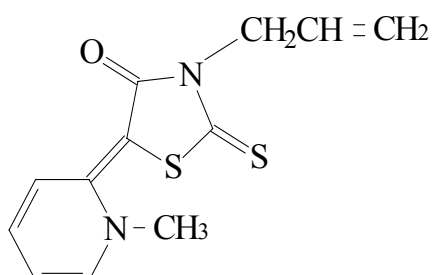
$C_{11}H_9N_3O_2$



Η 4- (2- pyridylazo) resorcinol χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό υδραργύρου διότι σχηματίζει σταθερό σύμπλοκο με τον υδράργυρο. Επίσης χρησιμοποιείται στην εκχύλιση και τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό πολλών μεταβατικών μετάλλων. Όπως φαίνεται και από το παραπάνω σχήμα αποτελείται από ένα αρωματικό δακτύλιο υποκατεστημένο με δύο άτομα οξυγόνου ,ένα δακτύλιο πυριδίνης και σαν μέσο σύνδεσης των δύο δακτυλίων χρησιμοποιούνται δύο άτομα αζώτου ενωμένα με διπλό δεσμό .

5- (4- Dimethylaminobenzylidene)- rhodanine

$C_{12}H_{12}N_2OS_2$

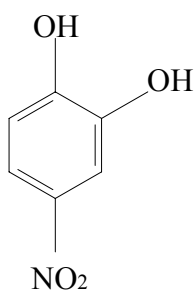


Η 5- (4- Dimethylaminobenzylidene)- rhodanine χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των Ag ,Au , Cu , Pd , Pt , αλκαλοειδών και οργανικών ενώσεων που περιέχουν την ομάδα $-SO_2NH_2$. Είναι μια ένωση που περιέχει ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο με άτομο αζώτου , ο οποίος συνδέεται με άλλο ετεροκυκλικό δακτύλιο μέσω διπλού δεσμού. Ο δεύτερος ετεροκυκλικός δακτύλιος περιέχει δύο άτομα θείου, το ένα βρίσκεται μέσα στο δακτύλιο και με το άλλο ενώνεται μέσω διπλού δεσμού , ένα άτομο αζώτου και ένα καρβονυλικό οξυγόνο.

4-Nitrocatechol

$C_6H_3NO_2$

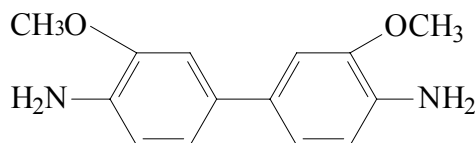
(1,2-Dihydroxy-4-nitrobenzene)



Η 4-Nitrocatechol περιέχει ένα αρωματικό δακτύλιο υποκατεστημένος με δύο υδροξυλικές ομάδες και μια νιτροομάδα.

o'-Dianicidin (3,3' - Dimethoxybenzidine)

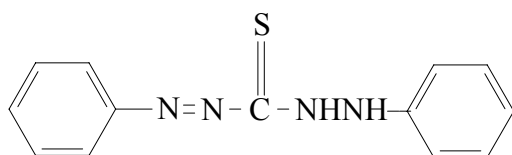
$C_{14}H_{16}N_2O_2$



Η ο'-Dianicidin βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό πολλών στοιχείων όπως του Au, NO_2^- , Ce (IV)(φασματοφωτομετρικά) και για την ανίχνευση του Co, Cu, SCN- και V. Αποτελείται από δύο αρυλαμίνες ενωμένες με απλό δεσμό, υποκατεστημένες και οι δύο με ένα άτομο μεθοξειδίου .

Dithizone

$C_{13}H_{12}N_4S$

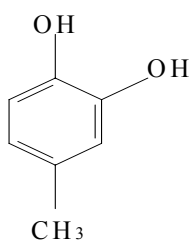


Η διθειζόνη αποτελείται από δύο υποκατεστημένους αρωματικούς δακτύλιους. Οι δύο δακτύλιοι ενώνονται μέσω ατόμων αζώτου. Από την μία μεριά τα αζώτου είναι με τη μορφή αμινών και από την άλλη σαν διάζωτο ενώσεις , σαν μέσο σύνδεσης των ομάδων του αζώτου είναι ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με διπλό δεσμό με ένα άτομο θείου. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση του Cd, Cu, Hg, Pd, Zn με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας.

4-Methyl catechol

$C_7H_8O_2$

3,4-Dihydroxytoluene

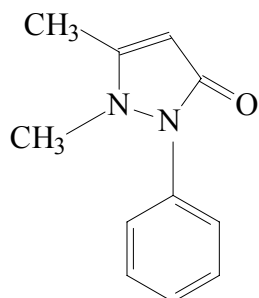


Η 4-Methyl catechol αποτελείται από ένα βενζολικό δακτύλιο , υποκατεστημένο με δύο υδροξυλομάδες και ένα μεθύλιο.

Antipyrin

$C_{11}H_{12}N_2O$

(2,3-Dimethyl-1-phenyl-9-pyrazolin-5-one)

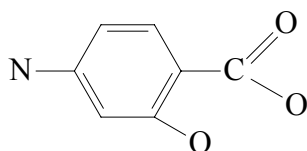


Η ένωση αυτή περιέχει ένα αρωματικό δακτύλιο συνδεδεμένο μέσω ενός ατόμου αζώτου με ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο που περιέχει δύο άτομα αζώτου, ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με διπλό δεσμό και δύο μεθυλομάδες.

4- Aminosalicylic acid

$C_7H_7NO_3$

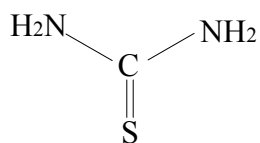
4- Amino-2-hydroxybenzoic acid



Η 4- Aminosalicylic acid είναι ένας αρωματικός δακτύλιος υποκατεστημένος με μια αμινομάδα, μια υδροξυλομάδα και ένα καρβοξυλικό δεσμό.

Thiourea

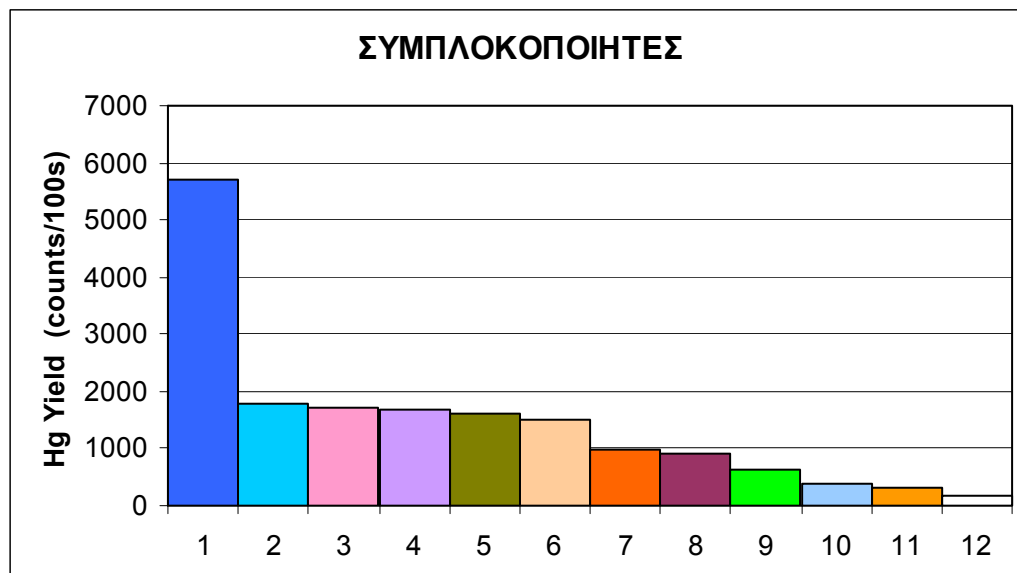
CH_4N_2S



Πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία χρησιμοποιώντας κάθε φορά διαφορετικό συμπλοκοποιητή. Μετά την ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή οι ανακλαστήρες βυθίστηκαν σε διάλυμα υδραργύρου 500ppb για 10 λεπτά .Τα αποτελέσματα της απόδοσης των συμπλοκοποιητών , δηλαδή η ικανότητα δέσμευσης του Υδραργύρου δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

α/α	Όνομα	Απόδοση (counts / 100s)
1	4- (2-pyridylazo- Resorcinol)	5722
2	4-Dimethylamino- benzalrhodanin	1781
3	4-Nitrocatechol	1702
4	o-Dianicidin	1675
5	Dithizone	1619
6	4-Methyl catechol	1503
7	Antipyrin	980
8	4-Aminosalicylic acid	900
9	Thiourea	615
10	Citric acid	387
11	HEDTA	300
12	blank	186

Στο γράφημα που ακολουθεί δίνεται η απόδοση κάθε συμπλοκοποιητή:



Βάση των αποτελεσμάτων είναι φανερό ότι η 4- (2- pyridylazo) resorcinol παρουσιάζει πολύ μεγάλη τάση δέσμευσης του υδραργύρου σε σχέση με τους άλλους συμπλοκοποιητές . Οι αποδόσεις των υπόλοιπων συμπλοκοποιητών είναι αρκετά χαμηλότερες από την 4- (2- pyridylazo) resorcinol. Συγκεκριμένα η 4-Dimethylamino- benzalrhodanine , η 4-Nitrocatechol, o-Dianicidin , Dithizone και η 4-Methyl catechol εμφανίζουν το ένα τρίτο της απόδοσης της 4- (2- pyridylazo) resorcinol. Οι τελευταίοι πέντε συμπλοκοποιητές έχουν αρκετά χαμηλή τάση δέσμευσης του υδραργύρου. Παρατηρούμε πως δεν πραγματοποιείται δέσμευση από τον μη ενεργοποιημένο ανακλαστήρα. Ως βασικός συμπλοκοποιητής κατά την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας βάση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκε η 4- (2- pyridylazo) resorcinol .

1.2.1 Κατάταξη των συμπλοκοποιητών βάση δραστικών λειτουργικών ομάδων και ατόμων:

Για την καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων μπορούμε να κατατάξουμε τους συμπλοκοποιητές βάση των δραστικών τους ομάδων και την ύπαρξη ή μη κυκλικού δακτυλίου. Οι δραστικές ομάδες είναι δότες ηλεκτρονίων που συμβάλουν στη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ του υδραργύρου και των συμπλοκοποιητών. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των ομάδων αυτών είναι η μεγάλη ηλεκτρονική πυκνότητα. Επίσης εξίσου σημαντικό είναι η ευκολία προσέγγισης των ηλεκτρονίων τους από τα ηλεκτροθετικά στοιχεία. Κάποιες από τις πιο ενεργές ομάδες είναι η αμινομάδα NH_2 , η σουλφυδρυλομάδα SH και η υδροξυλομάδα OH . Τα σημαντικότερα ενεργά άτομα είναι το οξυγόνο O , το άζωτο N , και το θείο S . Εκτός από τις ομάδες που αναφέρθηκαν πιο πάνω σημαντικό ρόλο παίζει στην ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή και η ύπαρξη κυκλικού δακτυλίου. Σε μεγάλο αριθμό συμπλοκοποιητών παρατηρούμε ετεροκυκλικούς δακτυλίους και υποκατεστημένους βενζολικούς δακτυλίους οι οποίοι συμπεριφέρονται ως ενεργές ομάδες. Το βενζόλιο θεωρείται πολύ σταθερή ένωση που οφείλεται στα έξι ηλεκτρόνια π του βενζολίου που είναι απεντοπισμένα γύρω από το δακτύλιο. Όμως η υποκατάσταση των υδρογόνων του βενζολίου με υδροξυλομάδες, αλκυλομάδες, αμινομάδες και γενικότερα δότες ηλεκτρονίων ενεργοποιεί το δακτύλιο, καθιστώντας το αρκετά δραστικό.

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται ο διαχωρισμός των συμπλοκοποιητών βάση των ενεργών ομάδων και την ύπαρξη κυκλικού δακτυλίου και οι αντίστοιχες τιμές της απόδοσης των ενώσεων:

Ύπαρξη κυκλικού δακτυλίου	Ενεργές Ομάδες	Απόδοση Υδραργύρου (counts /100s)
4- (2- pyridylazo) resorcinol	3 N ,2 O (3 άζωτα – οξυγόνα)	5722
Antipyrin	2 N , O (2 άζωτα – οξυγόνο)	980
o- dianicidin	2 NH ₂ , 2 OCH ₃ (2 αμινομάδες -2 μέθοξυ ομάδες)	1675
4- Aminosalicylic acid	NH ₂ , O, COOH (αμινομάδα– οξυγόνο- καρβοξυλομάδα)	900
Dithizone	S, 4 N (θείο – 4 άζωτα)	1619
4-Dimethylamino- benzalrhodanine	2 S, 2 N ,O (2 θεία –2 άζωτα-οξυγόνο)	1781
4-Methyl catechol	2 OH , CH ₃ (2 υδροξυλομάδες -μεθυλομάδα)	1503
4-Nitrocatechol	NO ₂ , 2 OH (Νιτρομάδα-2 υδροξυλομάδες)	1702
Απουσία κυκλικού δακτυλίου		
Thiourea	2 NH ₂ ,S (2 αμινομάδες- θείο)	615
Citric acid	OH, 3 COOH (υδροξυλομάδα- 3 καρβοξυλομάδες)	387
HEDTA	2 N , 3 COOH, OH (2 άζωτα-3 καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδα)	300

Λαμβάνοντας υπόψη μας την κατάταξη των συμπλοκοποιητών βάση την ύπαρξη δακτυλίου και των δραστικών ομάδων μπορούμε καταλήξουμε σε κάποια γενικά συμπεράσματα. Παρατηρούμε πως οι συμπλοκοποιητές που δεν περιέχουν στο μόριο τους αρωματικό δακτύλιο έχουν ελάχιστη απόδοση. Πιθανόν η ύπαρξη αρωματικού δακτυλίου να ευνοεί την ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή στο ενεργοποιημένο υπόστρωμα. Όμως δεν μπορούμε να υποστηρίξουμε πως ο αριθμός των κυκλικών δακτυλίων παίζει σημαντικό ρόλο διότι η ικανότητας δέσμευσης του Υδραργύρου της o- dianicidin και της 4-Methyl catechol είναι ίδια παρόλο που η πρώτη περιέχει δύο κυκλικούς δακτύλιους και η δεύτερη ένα.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι τιμές της απόδοσης των συμπλοκοποιητών που έχουν στο μόριο τους κυκλικό δακτύλιο και τις ίδιες δραστικές ομάδες αποκλίνουν πάρα πολύ. Πιθανόν να παίζει καθοριστικό ρόλο ο αριθμός των δραστικών ομάδων και κυρίως της αμινομάδας μέσω της οποίας ο συμπλοκοποιητής σχηματίζει δεσμό με το ενεργοποιημένο υπόστρωμα. Η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) εμφανίζει πολύ υψηλή τάση δέσμευσης του υδραργύρου σε σχέση με τους άλλους συμπλοκοποιητές που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη των κυκλικών δακτυλίων, των 3 αμινομάδων και των δύο ατόμων οξυγόνου. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως η μια αμινομάδα δεσμεύεται από το ενεργοποιημένο υπόστρωμα και η ακινητοποίηση της ευνοείται από την ύπαρξη των δακτυλίων. Τα δύο άζωτα και τα δύο οξυγόνα που απομένουν δεσμεύουν τον υδράργυρο.

1.2.2 Σταθερά σχηματισμού των συμπλοκοποιητών και ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Πριν αναλύσουμε λεπτομερώς την επίδραση της δομής της 4- (2-pyridylazo-Resorcinol) στην δέσμευση του υδραργύρου θα γίνει μια μικρή αναφορά στη σταθερά σχηματισμού κάποιων συμπλοκοποιητών ως προς τον Υδράργυρο. Λόγο της έλλειψης πληρότητα στη βάση δεδομένων της IUPAC δεν υπήρξε η δυνατότητα εύρεσης τιμών σταθεράς σχηματισμού πολλών συμπλοκοποιητών .

Η σχέση που συνδέει τις σταθερές σχηματισμού με την ελεύθερη ενέργεια είναι η εξής: $\Delta G = -RT \ln K$. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι σταθερές σχηματισμού των συμπλοκοποιητών και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs :

Συμπλοκοποιητές	Απόδοση (counts / s)	Σταθερά Σχηματισμού	Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs
4- (2-pyridylazo-Resorcinol)	5722	*	*
4-Dimethylamine-benzalhdanine	1781	*	*
4-Nitrocatechol	1702	*	*
o-Dianicidin	1675	*	*
Dithizone	1619	20,64	-117,82
4-Methyl catechol	1503	*	*
Thiourea	615	12,07	-68,90
Antipyrin	980	*	*
4- Aminosalicylic acid	900	*	*
Citric acid	387	13,3	-75,92
HEDTA	300	19,35	-113,99

Οι τιμές των σταθερών σχηματισμού είναι ικανοποιητικές γεγονός που επιβεβαιώνει τη σωστή επιλογή των συγκεκριμένων συμπλοκοποιητών. Λόγο ελλειπών στοιχείων δεν μας δίνεται η δυνατότητα να έχουμε μια σαφή εικόνα συσχέτισης των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις θεωρητικές τιμές.

Με μια πρώτη ματιά οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας για τη HEDTA έρχονται σε αντίθεση με την απόδοση της, δηλαδή με την τάση που έχει να δεσμεύει τον Υδράργυρο. Βασιζόμενη στην σταθερά συμπλοκοποίησης θα αναμενόταν η HEDTA να έχει υψηλή απόδοση. Η απόκλιση των τιμών πολύ πιθανόν να οφείλεται στην απουσία του κυκλικού δακτυλίου που βοηθάει στην ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή στο ενεργοποιημένο ανακλαστήρα. Η ακινητοποίηση μικρής ποσότητας HEDTA είχε ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται ελάχιστη δέσμευση του Υδραργύρου.

1.2.3 Ικανότητα δέσμευση Υδραργύρου κατά την χρήση των επιλεγμένων συμπλοκοποιητών

Λαμβάνοντας υπόψη τις ενεργές ομάδες, την ύπαρξη κυκλικού δακτυλίου και τη δομή των συμπλοκοποιητών θα δοθεί μια πιθανή εξήγηση της υψηλής ικανότητας δέσμευσης του Υδραργύρου από την 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) σε σχέση με τους άλλους συμπλοκοποιητές. Η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) περιέχει μια φαινόλη υποκατεστημένη με μια υδροξυομάδα σε μέτα θέση που ενώνεται με ένα δακτύλιο πυριδίνης μέσω δύο ατόμων αζώτου τα οποία είναι ενωμένα με διπλό δεσμό. Παρακάτω αναλύεται η δραστικότητα των ενεργών ομάδων της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol):

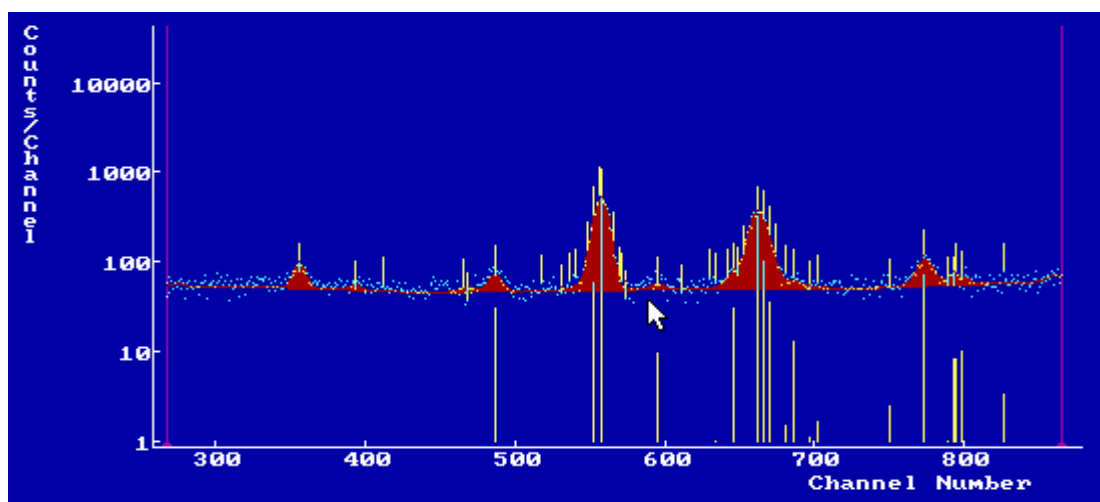
Οι φαινόλες κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται σε μικρό βαθμό, σχηματίζοντας H_3O^+ και ένα ανιόν φαινοξειδίου, ArO^- . Οι φαινόλες είναι πιο όξινες από τις αλκοόλες, επειδή το ανιόν φαινοξειδίου παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα λόγω συντονισμού. Ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου στις πάρα και όρθο θέσεις του αρωματικού δακτυλίου οδηγεί σε αυξημένη σταθερότητα του ανιόντος φαινοξειδίου, σε σχέση με την αδιάστατη φαινόλη. Η υποκατάσταση της φαινόλης με μια υδροξυομάδα έχει ως αποτέλεσμα το φορτίο να είναι πλέον εντοπισμένο στα δύο άτομα Ο και όχι απεντοπισμένο. Τα μονήρη ζεύγη των ηλεκτρονίων των ατόμων του οξυγόνου ευνοούν το σχηματισμό δεσμού μεταξύ των ατόμων οξυγόνου με ηλεκτροθετικό άτομο του Υδραργύρου.

Η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) εκτός της υποκατεστημένη φαινόλη περιέχει ένα μόριο πυριδίνης. Η πυριδίνη μοιάζει πολύ με το βενζόλιο ως προς την π 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 π . 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 π . Τα ηλεκτρόνια του μονήρους ζεύγους του αζώτου βρίσκονται σε ένα τροχιακό sp^2 , στο επίπεδο του δακτυλίου, κάθετα προς το π αρωματικό σύστημα, με αποτέλεσμα να μη συμμετέχουν σε αυτό, επειδή δεν διαθέτουν την ορθή διάταξη για αλληλεπικάλυψη.

Η πυριδίνη είναι το αζωτούχο ετεροκυκλικό ανάλογο του βενζολίου. Το άτομο του αζώτου στην πυριδίνη συμμετέχει σε ένα διπλό δεσμό το οποίο συνεισφέρει ένα μόνο ηλεκτρόνιο π στην αρωματική εξάδα, ακριβώς όπως και ένα άτομο άνθρακα στο βενζόλιο. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της πυριδίνης επειδή βρίσκεται κάθετα στο π αρωματικό σύστημα δε συμμετέχει σε αυτό, οπότε μπορεί να σχηματίσει δεσμό με ένα οξύ κατά Lewis.

Τα δύο άτομα αζώτου που συνδέουν τους δύο κυκλικούς δακτυλίους ενώνονται με διπλό δεσμό. Η ύπαρξη διπλού δεσμού ανάμεσα στα άτομα αζώτου αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αυτό ισχύει γιατί τα ηλεκτρόνια του π δεσμού είναι ευπρόσιτα επειδή βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο του διπλού δεσμού και δεν είναι προστατευμένα ανάμεσα σε πυρήνες. Η ύπαρξη ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο αζώτου και ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων αζώτου καθιστούν την ένωση ισχυρά πυρηνόφιλη.

Η υψηλή απόδοση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη των κυκλικών δακτυλίων και των δραστικών ομάδων που περιέχει και στη δομή της ένωσης. Ενδεχομένως καθοριστικό ρόλο να διαδραματίζει και η ύπαρξη των τριών αμινομάδων διότι ο συμπλοκοποιητής μπορεί να αντιδράσει με το ενεργοποιημένο υπόστρωμα μέσω μιας αμινομάδας αφήνοντας τις άλλες δύο ελεύθερες να δεσμεύσουν τον Υδράργυρο. Παρακάτω απεικονίζεται το φάσμα της ακτινοβολήσης του ενεργοποιημένου ανακλαστήρα στον οποίο έχει ακινητοποιηθεί η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol). Στην περιοχή των καναλιών 550-770 βρίσκονται οι κορυφές La και L β του Υδραργύρου. Είναι εμφανές η ικανότητα δέσμευσης του Υδραργύρου από την 4- (2-pyridylazo- Resorcinol).



Η 4-dimethylamino- benzalrhodanine , η o-dianicidin και η 4-nitrocatechol, παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση σε σχέση με την 4- (2-pyridylazo- resorcinol). Πιθανότατα η δομή και η έλλειψη κάποιων ενεργών ομάδων προκαλεί την μείωση στην απόδοση αυτών των συμπλοκοποιητών. Στη συνέχεια θα εξεταστεί η πιθανή συμπεριφορά κάθε ένωσης.

Η 4-dimethylamino- benzalrhodanin έχει δύο ομάδες θείου. Το θείο παρουσιάζει μεγάλη τάση πόλωσης και σχηματίζει ενώσεις που αποτελούν ισχυρές πυρηνόφιλες ενώσεις. Έχει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων γεγονός που του δίνει τη δυνατότητα δημιουργία ισχυρού δεσμού με τα ηλεκτροθετικά ιόντα. Σύμφωνα με τον εμπειρικό κανόνα του Pearson γνωστό ως κανόνα των σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων η ύπαρξη θείου σε κυκλικό δακτύλιο τον καθιστά μαλακή βάση. Ο Υδράργυρος ανήκει στην κατηγορία των μαλακών οξέων και σύμφωνα με τον κανόνα του Pearson σχηματίζεται σταθερό σύμπλοκο με συμπλοκοποιητή που περιέχει ομάδα θείου. Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι τα άτομα αζώτου της 4-dimethylamino- benzalrhodanin παρεμποδίζονται από μεθυλικές ομάδες με αποτέλεσμα να δεσμεύεται μικρή ποσότητα του συμπλοκοποιητή από το υπόστρωμα. Ο λόγος αυτός πιθανόν να δικαιολογεί την μικρή απόδοση του συμπλοκοποιητή.

Η o-dianicidin αποτελείται από δύο αρυλαμίνες που κάθε μια είναι υποκατεστημένη με ένα μεθοξείδιο. Οι αρυλαμίνες έχουν βασικό χαρακτήρα εξαιτίας του μονήρου αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου. Η ισχύς των αρυλαμινών ως βάσεων, είναι γενικά ασθενέστερη από την ισχύ των αλειφατικών αμινών. Η μειωμένη ισχύ των αρυλαμινών οφείλεται στο γεγονός ότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου απεντοπίζεται λόγω αλληλεπίδρασης με το αρωματικό π ηλεκτρονικό σύστημα και έτσι είναι λιγότερο διαθέσιμο για τη δημιουργία δεσμών. Με βάση τη θεωρία συντονισμού , οι αρυλαμίνες είναι σταθεροποιημένες, συγκριτικά με τις αλκυλαμίνες

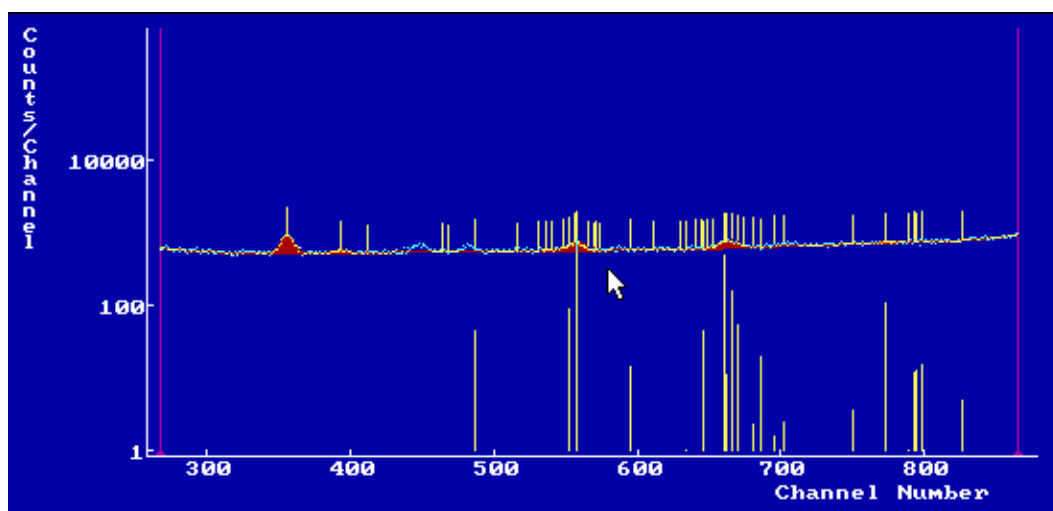
Οι υποκατεστημένες αρυλαμίνες μπορεί να είναι είτε περισσότερο είτε λιγότερο βασικές από τις απλές αρυλαμίνες ανάλογα με τον υποκαταστάτη. Οι υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων όπως π.χ. - CH₃-NH₂ και OCH₃ αυξάνουν τη βασικότητα των αντίστοιχων αρυλαμινών. Ενώ θα περιμέναμε να παρουσιάσει ικανοποιητική απόδοση δεν συνέβη πιθανόν λόγο της δέσμευσης της μια από τις δύο

αμινομάδες στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να παραμένει ελεύθερη μόνο μια ενεργή ομάδα.

Η 4-Nitrocatechol είναι μια υποκατεστημένη με νιτρομάδα, κατεχόλη. Οι υποκατεστημένες φαινόλες με ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα από τις μη υποκατεστημένες. Όμως δεν παρατηρήθηκε υψηλή απόδοση που οφείλεται στην έλλειψη αμινομάδας, που είναι απαραίτητη στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Πιθανόν το άζωτο της νιτρομάδας να αντέδρασε μερικώς με το υπόστρωμα και εκεί οφείλεται η απόδοση της 4-Nitrocatechol.

Η antipyrine περιέχει δύο άτομα αζώτου σε στερεοχημικά παρεμποδισμένες θέσεις γεγονός που έχει ως συνέπεια να καθίσταται αδύνατη η ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή στο υπόστρωμα. Το 4-Aminosalicylic acid περιέχει μια αμινομάδα η οποία δεσμεύεται στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Τα άτομα του οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας και της υδροξυλομάδας δεν παρουσιάζουν υψηλή τάση δέσμευσης του Υδραργύρου.

Η θειουρία, το HEDTA και το κιτρικό οξύ δεν δεσμεύονται ικανοποιητικά στον ενεργοποιημένο ανακλαστήρα λόγω έλλειψης κυκλικού δακτυλίου. Η ελλιπής δέσμευση έχει ως αποτέλεσμα την ελάχιστη δέσμευση του Υδραργύρου. Κατά τη βύθιση του blank ανακλαστήρα, που δεν έχει ενεργοποιηθεί με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη, στο διάλυμα του Υδραργύρου δεσμεύει μηδαμινή ποσότητα του Υδραργύρου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

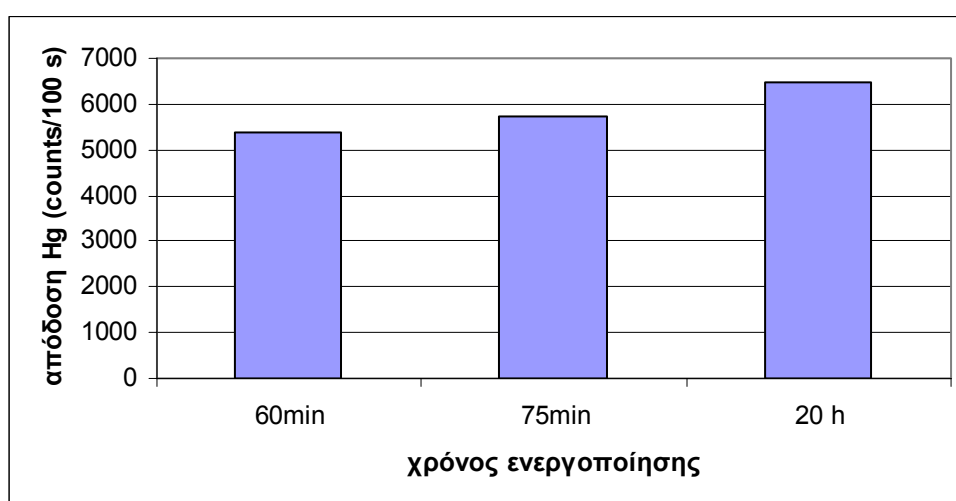


Στα πειράματα που ακολουθούν στα οποία μεταβάλλονται οι συνθήκες του σταδίου ενεργοποίησης του υποστρώματος και του σταδίου ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή χρησιμοποιείται ως συμπλοκοποιητής η 4-(2-pyridylazo-Resorcinol). Κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου χρησιμοποιείται διάλυμα Υδραργύρου 500ppb και οι ανακλαστήρες παραμένουν στο διάλυμα για 10 λεπτά.

2.1 Μεταβολή των συνθηκών ενεργοποίησης του υποστρώματος.

2.1.1 Επίδραση της αύξησης του χρόνου ενεργοποίησης του υποστρώματος στην απόδοση .

Στο στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος ο ανακλαστήρας παραμένει στο διάλυμα ενεργοποίησης για 75 λεπτά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία θεωρείται ικανοποιητικός χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα. Για να διαπιστωθεί αν διατηρείται η απόδοση σε μικρότερο χρόνο επιλέγεται ως χρόνος ενεργοποίησης τα 60 λεπτά. Στη συνέχεια επιλέγεται ως χρόνος ενεργοποίησης οι 20 ώρες για να παρατηρηθεί τυχόν σημαντική αύξηση της απόδοσης. Το στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή παραμένει το ίδιο. Η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων δίδεται παρακάτω.



Όπως διαπιστώνεται κατά την μείωση του χρόνου ενεργοποίησης αρχίζει να μειώνεται ελάχιστα η απόδοση του συμπλοκοποιητή. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος στις 20 ώρες παρατηρείται κάποια αύξηση. Όμως η αύξηση αυτή δεν θεωρείται τόσο σημαντική ώστε να αυξηθεί ο χρόνος του σταδίου ενεργοποίησης σε 20 ώρες. Ουσιαστικά μετά τα 75 λεπτά αρχίζει ο κορεσμός του υποστρώματος, οι περισσότερες υδροξυλικές ομάδες έχουν αντιδράσει με τη N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη και αρχίζει η απόδοση της αντίδρασης να σταθεροποιείται.

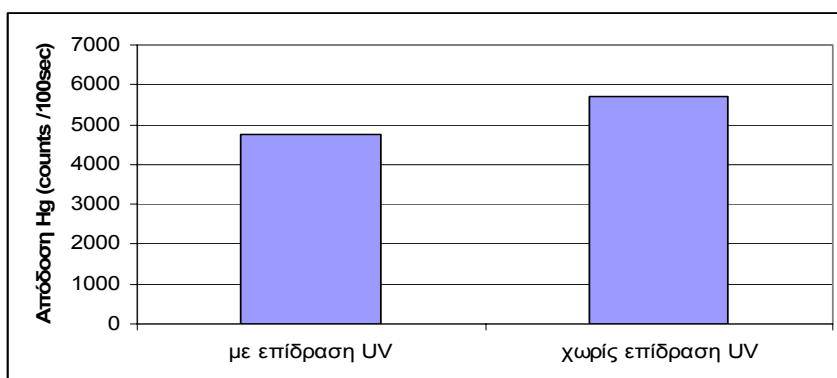
2.1.2 Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ενεργοποίησης του υποστρώματος στην απόδοση .

Η ενεργοποίηση του υποστρώματος πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25° C) σε διαλύτη ακετόνη. Για να διαπιστωθεί η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της ενεργοποίησης η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 25 °C στους 40 °C διατηρώντας το χρόνο σταθερό στα 75 λεπτά . Η απόδοση δέσμευσης του Υδραργύρου με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδιπλασιάστηκε .

Όπως είναι γνωστό το σημείο ζέσεως της ακετόνης είναι 56°C αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 40°C η κινητικότητα των μορίων προς όλες τις κατευθύνσεις αυξάνεται. Η ακαθόριστη και συνεχή κίνηση των μορίων της ακετόνης πιθανόν να παρεμποδίζει την αντίδραση των μορίων της N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη με τα ακινητοποιημένα μόρια του υποστρώματος .Επίσης η ακετόνη είναι πτητικός διαλύτης και η θερμοκρασία της θερμοκρασίας στους 40°C είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η εξάτμιση των μορίων της ακετόνης δημιουργώντας πρόβλημα στην αντίδραση.

2.1.3 Έκθεση του διαλύματος ενεργοποίησης σε ακτινοβολία UV.

Ο σκοπός του πειράματος είναι να μελετηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολία στο διάλυμα ενεργοποίησης. Μετά την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης και αφού βυθιστεί ο ανακλαστήρας το διάλυμα εκτίθεται σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 365nm για 75 λεπτά. Το στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή παραμένει το ίδιο. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος.



Η χρήση της ακτινοβολίας UV έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται λίγο η απόδοση της αντίδρασης ενεργοποίησης του υποστρώματος. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας διεγείρονται και μετακινούνται σε τροχιακά υψηλότερης ενεργειακής στάθμης ευνοώντας τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ δύο ενώσεων. Όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση η χρήση UV δεν ευνόησε την απόδοση της αντίδρασης πιθανότατα λόγω της απόσταση της συσκευής παραγωγής ακτινοβολίας UV από τον ανακλαστήρα. Επίσης ο υπερκείμενος διαλύτης που σκέπαζε τον ανακλαστήρα μπορεί να απορρόφησε μεγάλη ποσότητα της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα της ακτινοβολίας και να εξατμίζεται ο διαλύτης.

2.2. Μεταβολή των συνθηκών ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή.

2.1.1 Επίδραση του χρόνου ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή στην απόδοση .

Στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή αρχικά μειώνουμε το χρόνο αντίδρασης από 20 ώρες σε 1 ώρα για να ελεγχθεί η επίδραση της μείωσης του χρόνου στην απόδοση της αντίδρασης ενώ η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Πράγματι με τη μείωση του χρόνου από 20 ώρες σε 1 ώρα παρατηρείται μείωση στην απόδοση της ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Στη συνέχεια για να διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη πρόσδεση του συμπλοκοποιητή στο υπόστρωμα, ο ανακλαστήρας παραμένει πενταπλάσιο χρόνο (4 μέρες) στο διάλυμα συμπλοκοποίησης διπλάσιας συγκέντρωσης. Η ανάλυση των ανακλαστήρα έδειξε ότι δεν παρατηρήθηκε αύξηση της πρόσδεσης του συμπλοκοποιητή γεγονός που αποδεικνύει ότι μετά τις 20 ώρες παρουσιάζεται κορεσμός του των ενεργών ομάδων του ανακλαστήρα.

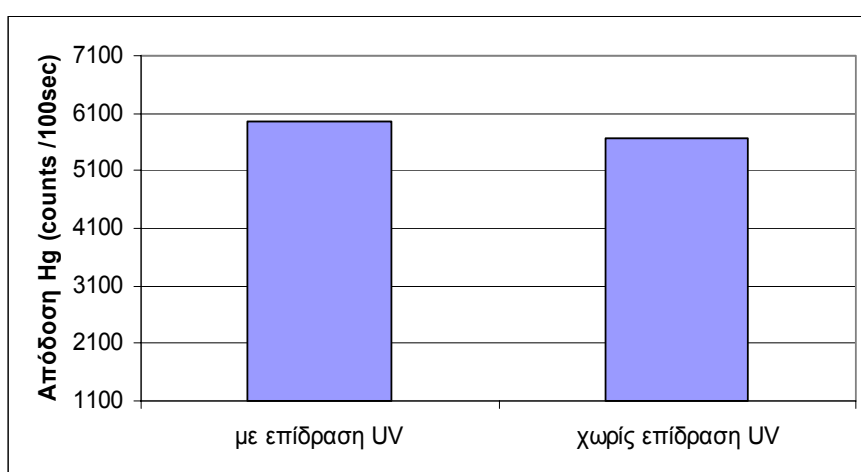
2.1.2 Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή στην απόδοση .

Η ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή πραγματοποιείται στους 4°C σε διαλύτη ακετόνη . Για να διαπιστωθεί η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της ακινητοποίησης η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 4 °C στους 25 °C διατηρώντας το χρόνο σταθερό στις 20 ώρες. Η ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή από τις ενεργές ομάδες του ανακλαστήρα μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η κίνηση των μορίων του διαλύτη και του συμπλοκοποιητή. Η ακαθόριστη και συνεχή κίνηση των μορίων του συμπλοκοποιητή παρεμποδίζει την πρόσδεση του συμπλοκοποιητή στις ενεργές ομάδες του υποστρώματος. Αυτός είναι πιθανόν ο λόγος που τα στάδια ακινητοποίησης των συμπλοκοποιητών πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης η ακετόνη είναι πτητικός διαλύτης και η αύξηση της θερμοκρασίας στους 25°C πιθανόν να δημιουργήσει πρόβλημα στην ακινητοποίηση.

2.2.4 Έκθεση του διαλύματος του συμπλοκοποιητή σε ακτινοβολία UV.

Αφού προηγηθεί το στάδιο ενεργοποίησης παρασκευάζεται το διάλυμα του συμπλοκοποιητή και ο ανακλαστήρας βυθίζεται στο διάλυμα. Στη συνέχεια το διάλυμα εκτίθεται σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 365nm για 20 ώρες. Ο σκοπός του πειράματος είναι να μελετηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολία στο διάλυμα ενεργοποίησης. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος.



Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV διεγείρονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας σχηματίζοντας ενώσεις υψηλής ενέργειας. Η διέγερση των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός δεσμού μεταξύ πυρηνόφιλων και ηλεκτρονιόφιλων ενεργών ομάδων. Ενώ θα αναμενόταν μεγάλη αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή, όπως φαίνεται και στο γράφημα εμφανίζεται μικρή βελτίωση της απόδοσης. Ο πιο πιθανός λόγος είναι η απορρόφηση αρκετής ποσότητας της ακτινοβολίας από το διαλύτη (ακετόνη) με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα της ακτινοβολίας και παράλληλα η εξάτμιση του διαλύτη. Καθώς εξατμίζεται ο διαλύτης αρκετή ποσότητα του συμπλοκοποιητή επικάθεται στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως.

2.3.1 Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Υδραργύρου .

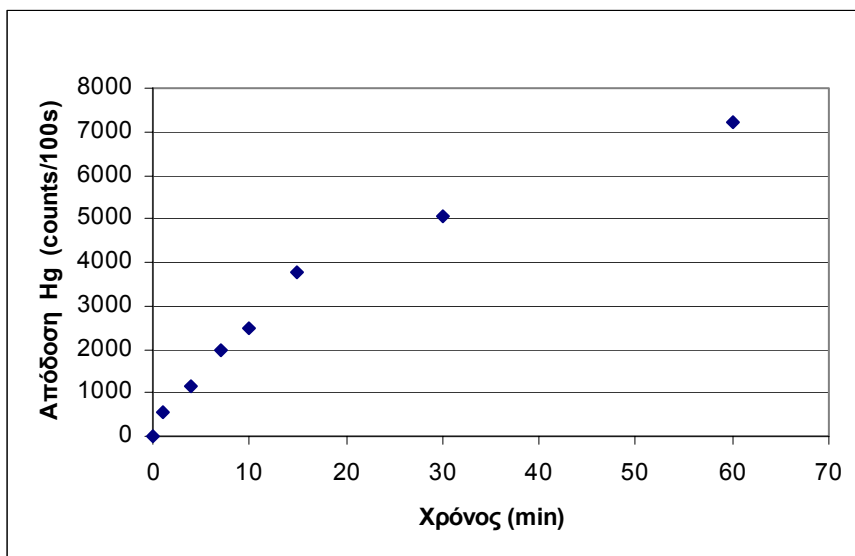
Διατηρώντας το στάδιο ενεργοποίησης του ανακλαστήρα και το στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή ίδια μεταβάλλεται ο χρόνος ισορροπίας του ανακλαστήρα στο διάλυμα Υδραργύρου. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Υδραργύρου χρησιμοποιώντας 3 διαφορετικούς συμπλοκοποιητές . Οι συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) dithizone και 4-Dimethylamine- benzalrhodanine .

Κατά τη διαδικασία δέσμευσης του Υδραργύρου επιλέγονται ως χρόνοι αντίδρασης του ακινητοποιημένου συμπλοκοποιητή με τον Υδραργύρο τα 1, 4, 7, 10 , 15 λεπτά. Ο ανακλαστήρας όταν βυθιστεί στο διάλυμα του Υδραργύρου 200ppb πρέπει να παραμείνει εκεί μέχρι το τέλος του χρόνου διότι αν απομακρυνθεί και βυθιστεί ξανά μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης.

Κατά τη χρήση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) ως συμπλοκοποιητή παρασκευάστηκαν δύο είδη διαλύματος υδραργύρου, ένα ουδέτερο με pH= 7 και ένα βασικό διάλυμα με pH= 9 . Οι ανακλαστήρες παρέμειναν στο διάλυμα του Υδραργύρου 200ppb σύμφωνα με τους χρόνους που προαναφέρθηκαν. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου στο ουδέτερο διάλυμα :

Χρόνος δέσμευσης Hg (min)	Απόδοση (counts/100sec)
1	532
4	1172
7	1991
10	2479
15	3751
30	5061
60	7213

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων:

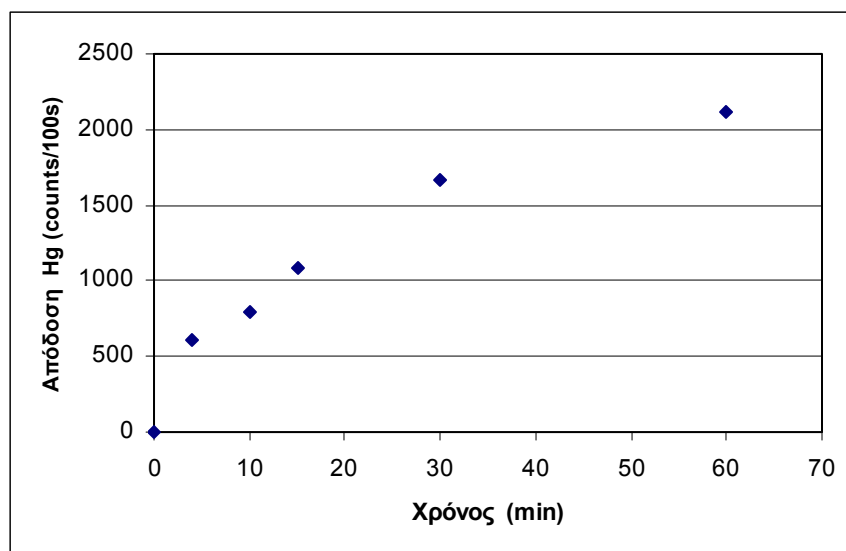


Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα του Υδραργύρου αυξάνεται η δέσμευση του Υδραργύρου. Μάλιστα μέχρι τα 15 λεπτά παρατηρείται γραμμικότητα στις τιμές. Μετά τα 15 και μέχρι τα 60 λεπτά παρατηρείται αύξηση της δέσμευσης του Υδραργύρου όχι όμως τόσο ώστε να συνεχίζεται η γραμμικότητα. Αιτία της έλλειψη γραμμικότητας είναι ο κορεσμός που εμφανίζεται στις ενεργές ομάδες του συμπλοκοποιητή που είναι ακινητοποιημένος στον ανακλαστήρα.

Πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα μόνο που αντί διάλυμα Υδραργύρου pH =7 χρησιμοποιήθηκε βασικό διάλυμα Hg 100ppb. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας δίδονται στον παρακάτω πίνακα:

Χρόνος δέσμευσης Hg (min)	Απόδοση (counts/100sec)
4	612
10	789
15	1087
30	1666
60	2119

Γραφική παράσταση της συνάρτησης της απόδοσης σε σχέση με το χρόνο:



Η βασικότητα του διαλύματος του Υδραργύρου δεν επηρεάζει τη δέσμευση του Υδραργύρου από το συμπλοκοποιητή . Όπως φαίνεται από το διάγραμμα με την αύξηση του χρόνου αυξάνεται η δέσμευση του Υδραργύρου. Μετά τα 15 λεπτά αρχίζουν και παρουσιάζονται φαινόμενα κορεσμού.

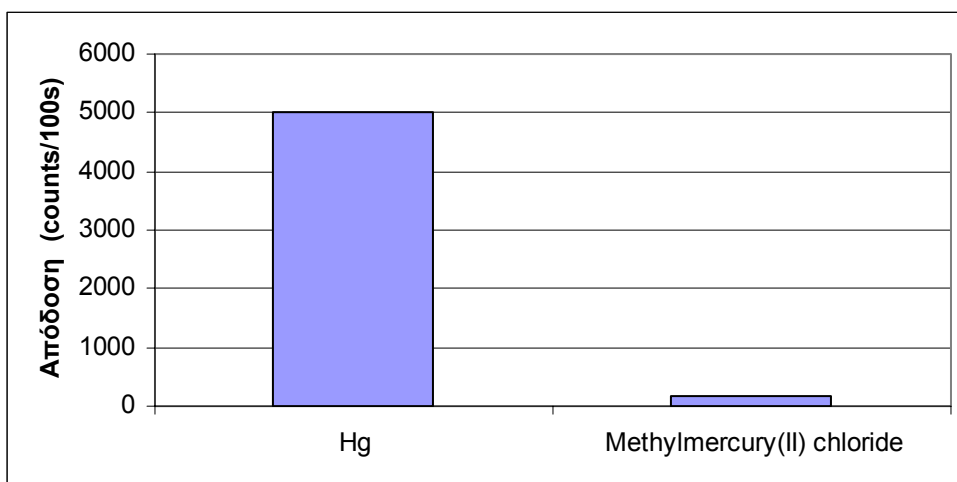
Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην δέσμευση του Υδραργύρου χρησιμοποιώντας dithizone και dimethylamine- benzalrhodanine σε παραπλήσιους χρόνους . Κατά τη χρήση dithizone τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια με τα αποτελέσματα που δόθηκαν με τη χρήση 4- (2-pyridylazo- Resorcinol). Όμως με τη χρήση της 4-Dimethylamine- benzalrhodanine ως συμπλοκοποιητή παρατηρείται σταθεροποίηση της απόδοσης σε χρόνο από 4-10 λεπτά και μετά παρουσιάζεται μια αύξηση. Βάση των παραπάνω αποτελεσμάτων θεωρείται ικανοποιητικός χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα Hg 500ppb τα 10 λεπτά.

2.3.2 Ανάλυση κατά είδος (Speciation)

Με τη μέθοδο ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με την N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι δυνατή η διάκριση του ανόργανου υδραργύρου από τον χλωριούχο μεθυλικό υδράργυρο. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την επίτευξη του διαχωρισμού των δύο μορφών Υδραργύρου είναι η εξής: Μετά την ενεργοποίηση του ανακλαστήρα και την ακινητοποίηση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) στον ανακλαστήρα παρασκευάζεται ένα διάλυμα ανόργανου υδραργύρου 500ppb και ένα διάλυμα χλωριούχου μεθυλικού υδράργυρος 500ppb .Στη συνέχεια βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στα δυο υδατικά διαλύματα υδραργύρου για δέκα λεπτά. Απομακρύνονται οι ανακλαστήρες από το διάλυμα , αφήνονται να στεγνώσουν χωρίς την παροχή θερμού αέρα και ακτινοβολούνται. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος βυθίζονται στα δύο διαλύματα και μη ενεργοποιημένοι ανακλαστήρες (blank) για να διαπιστωθεί η προσρόφησης του Υδραργύρου στα blank. Τα αποτελέσματα του πειράματος δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Είδος Hg	Απόδοση (counts/100sec)
Ανόργανος Hg	5025
Methylmercury(II) chloride	172
blank Ανόργανος Hg	186
blank Methylmercury(II) chloride	100

Γραφική απεικόνιση της απόδοσης των ενεργοποιημένων ανακλαστήρων:



Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για τον χλωριούχο μεθυλικό υδράργυρος αλλά αντί για διάλυμα χλωριούχο μεθυλικό υδράργυρος 500ppb παρασκευάζεται διάλυμα 5ppm. Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα για δέκα λεπτά και παρατηρούμε ότι δεσμεύεται ελάχιστη ποσότητα οργανικού υδραργύρου .

(απόδοση οργανικού: 1040counts/100sec)

Βάση των παραπάνω αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής υπολογισμοί:

Πείραμα 1

Στα **500ppb** διαλύματος οργανικού Hg η απόδοση είναι **1,72counts/sec**

- **1,0counts/sec** που είναι η απόδοση blank

Συνεπάγεται ότι στα **500ppb** οργανικού Hg η απόδοση είναι **0,72 counts/sec**

Πείραμα 2

Στα **5000ppb** διαλύματος οργανικού Hg η απόδοση είναι **10,40counts/sec**

- **1,0counts/sec** που είναι η απόδοση blank

Συνεπάγεται ότι στα **5000ppb** οργανικού Hg η απόδοση είναι **9,40 counts/sec**

Αν τα ανάγουμε στα **500ppb** έχουμε **0,94 counts/sec**

Ο μέσος όρος απόδοσης του χλωριούχου μεθυλικού Hg είναι 0,8 **counts/sec** ενώ του ανόργανου Hg είναι 50 **counts/sec**. Επομένως η σχέση οργανικού-ανόργανου είναι 1,5%.

Η διαφορά στην απόδοση δικαιολογείται βάση των διαφορετικών χημικών ιδιοτήτων τους. Αφού η τοξικότητα του ανόργανου και του χλωριούχου μεθυλικού υδραργύρου διαφέρουν πολύ πιθανόν να διαφέρουν και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν τα δύο είδη Υδραργύρου. Πράγματι ο ανόργανος Υδράργυρος σχηματίζει συνήθως πολικά και πολυμερή σύμπλοκα σε αντίθεση με τον χλωριούχου μεθυλικό υδράργυρο που σχηματίζει μονομερή και μη πολικά. Η μεθυλομάδα του χλωριούχου μεθυλικού υδραργύρου όπως γνωρίζουμε είναι ασθενής δότης ηλεκτρονίων. Η παρουσία της μεθυλομάδα μειώνει τη ηλεκτροθετικότητα του Υδραργύρου με αποτέλεσμα να μειώνεται η τάση συμπλοκοποίησης του μεθυλικού υδραργύρου.

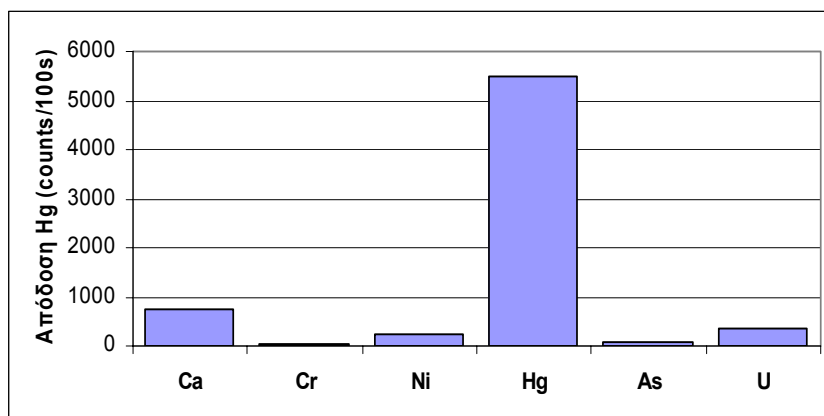
2.3.3 Εκλεκτικότητα δέσμευσης Hg

Εκτελείται η διαδικασία ενεργοποίησης και η ακινητοποίηση της 4- (2-pyridylazo-Resorcinol). Κατά το στάδιο δέσμευσης παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει Ca, Cr, Ni, Hg, As και U συγκέντρωσης 500ppb. Σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως

προσθέτουμε 30ml του διαλύματος και αφήνουμε τον ανακλαστήρα στο διάλυμα για 10 λεπτά. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρούμε ότι δεσμεύεται ο Hg και δεν δεσμεύεται κανένα από τα άλλα μέταλλα. Πραγματοποιείται το ίδιο πείραμα με συμπλοκοποιητή 4-Dimethylamine- benzalrhodanine και καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα.

Στοιχεία	Απόδοση (counts/100sec)
Ca	758
Cr	54
Ni	234
Hg	5503
As	84
U	356

Γραφικά απεικόνιση των αποτελεσμάτων.

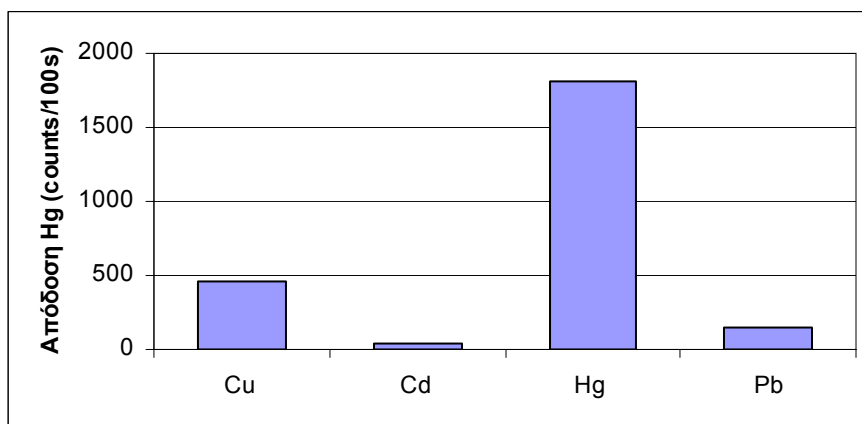


Επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα μόνο που αντί 4- (2-pyridylazo-Resorcinol) χρησιμοποιείται dithizone και στο στάδιο δέσμευσης παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει Hg, Cu, Cd και Pb. Αφήνουμε δύο ανακλαστήρες σε 30ml του διαλύματος για 10 λεπτά μετά αφαιρούνται από το διάλυμα προσεκτικά με τη χρήση πλαστικής τσιμπίδας. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας αποτελεσμάτων της εκλεκτικότητας της μεθόδου:

Στοιχεία	Απόδοση (counts/100sec)
Cu	453
Cd	43
Hg	1817
Pb	155

Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων:



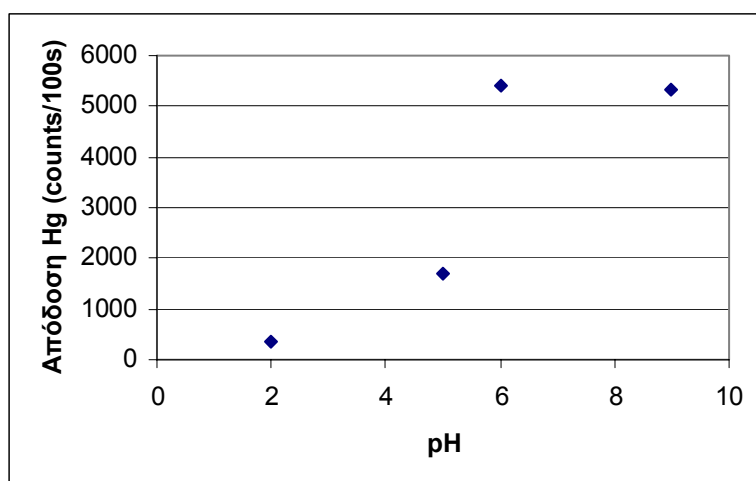
Παρατηρούμε ότι ο Hg δεσμεύεται από τη dithizone ενώ τα άλλα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο δέσμευσης δεν δεσμεύονται από τη dithizone. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι ο χαλκός δεσμεύεται λίγο από τις ενεργές ομάδες του συμπλοκοποιητή, ο μόλυβδος ακόμα πιο λίγο και το κάδμιο σχεδόν καθόλου.

2.3.4 Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου .

Για να διαπιστωθεί η επίδραση του pH στην απόδοση ακολουθούνται τα εξής στάδια. Αρχικά ενεργοποιείται ο ανακλαστήρας και ακινητοποιείται η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) στην επιφάνεια του. Έπειτα παρασκευάζονται διαλύματα Υδραργύρου 500ppb στα οποία προστίθενται κατάλληλη ποσότητα HCl ώστε να σχηματιστούν διαλύματα με pH=2 , pH=5, pH=6 και pH=9 .Σε 30 ml κάθε διαλύματος βυθίζονται δύο ανακλαστήρες για 10 λεπτά. Στη συνέχεια απομακρύνονται και ακολουθεί πλύση με νερό. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται στον πίνακα.

pH	Απόδοση (counts/100sec)
2	358
5	1706
6	5410
9	5339

Το γράφημα του συγκεκριμένου πίνακα είναι το εξής:



Στην περιοχή $pH=6$ - $pH=9$ η απόδοση παραμένει σταθερή ενώ σε $pH=2$ παρουσιάζονται προβλήματα δέσμευσης του Υδραργύρου. Το στάδιο δέσμευσης του Υδραργύρου σε όξινο περιβάλλον παρεμποδίζεται από την ύπαρξη υδρογονοκατιόντων. Το υδρογόνο έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα και έχει την τάση να προσφέρει τι ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας ισχυρά ηλεκτροθετικό ιόν. Το H^+ εμφανίζει αυξημένο ηλεκτροθετικό χαρακτήρα σε σχέση με το δισθενές ιόν του Υδραργύρου με αποτέλεσμα ένα μέρος των ενεργών θέσεων του συμπλοκοποιητή καλύπτονται από τα υδρογονοκατιόντα.

Το στάδιο δέσμευσης του Υδραργύρου παρεμποδίζεται και σε βασικό περιβάλλον σε $pH >9$. Η ύπαρξη υδροξυλίων στο διάλυμα του Υδραργύρου δημιουργεί πρόβλημα στη δέσμευση του Υδραργύρου στις ενεργές θέσεις. Οι υδροξυλομάδες λόγω του αρνητικού τους φορτίων έλκουν και δεσμεύουν τα ιόντα του Υδραργύρου σχηματίζοντας υδροξείδιο του υδραργύρου, $Hg(OH)_2$, το οποίο αφυδατώνεται άμεσα προς HgO . Η μείωση του αριθμού του Υδραργύρου και ο σχηματισμός των μορίων του HgO έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης.

2.3.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του Υδραργύρου

Για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του Υδραργύρου επιλέχθηκαν οι εξής θερμοκρασίες: $12^\circ C$, $21^\circ C$, $37^\circ C$ και $48^\circ C$. Ο συμπλοκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε είναι η 4- (2-pyridylazo- Resorcinol). Το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στους $21^\circ C$. Για να αποκτήσει το διάλυμα $12^\circ C$ τοποθετείται στο ψυγείο για μισή ώρα ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες τοποθετείται στο φούρνο. Διάλυμα Υδραργύρου 30 ml θερμαίνεται σε φούρνο που έχει αποκτήσει την κατάλληλη θερμοκρασία μετά από προθέρμανση του φούρνου για αρκετή ώρα. Παραμένει στο φούρνο για 10 λεπτά ώστε να αποκατασταθεί χημική ισορροπία και έπειτα απομακρύνεται. Το διάλυμα πρέπει να είναι πολύ καλά κλεισμένο διότι ο Υδράργυρος είναι πτητικός και εξατμίζεται σχετικά εύκολα. Στη συνέχεια

βυθίζουμε δύο ανακλαστήρες για 4 λεπτά και μετά το πέρασμα των 4 λεπτών αφαιρούνται από το διάλυμα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται παρεμπόδιση της δέσμευσης του Υδραργύρου. Είναι πιθανόν κατά τη θέρμανση των διαλυμάτων του Υδραργύρου παρόλο που το ποτήρι ζέσεως είναι σκεπασμένο με παραφίνη να απομακρύνεται κάποια ποσότητα του πτητικού υδραργύρου και σε αυτό οφείλεται η μειωμένη απόδοση.

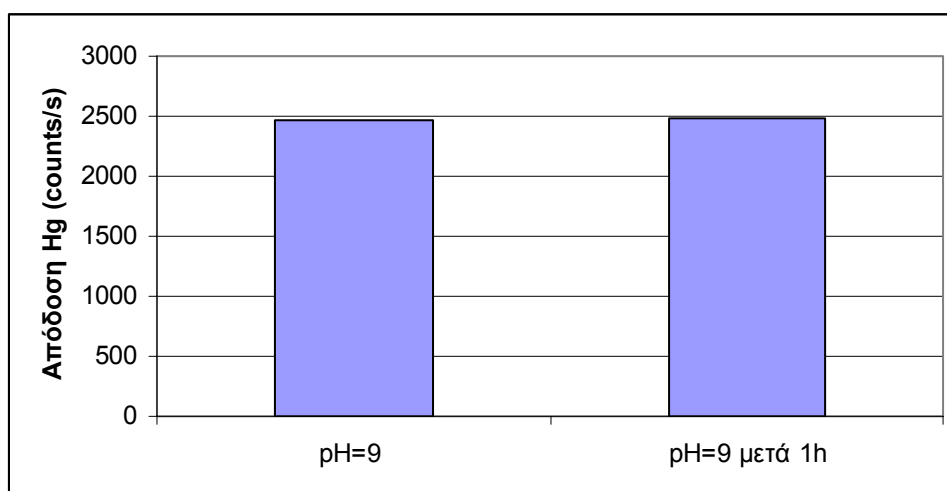
2.3.6 Επιρροή της βασικότητας του διαλύματος στην απώλεια του υδραργύρου

Η συγκέντρωση του διαλύματος του Υδραργύρου κατά την παραμονή του σε ποτήρι ζέσεως περισσότερο από 20 λεπτά αρχίζει να μεταβάλλεται. Η απώλεια του υδραργύρου οφείλεται στην πτητικότητα του και στην προσρόφηση των ιόντων Υδραργύρου από τα τοιχώματα του ποτηριού. Τα ποτήρια ζέσεως είναι κατασκευασμένα από τεφλόν το οποίο παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό του τετραφθοροαιθυλενίου, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ παρουσία Fe^{2+} , H_2O_2 και H_2O . Η ύπαρξη των φθοριούχων ιόντων συντελεί στην προσρόφηση των ιόντων υδραργύρου. Τα ηλεκτροθετικά ιόντα του Υδραργύρου έλκονται ασθενώς από τα άτομα του φθορίου με αποτέλεσμα να συγκρατούνται στα τοιχώματα με ασθενείς δυνάμεις.

Για να μειωθεί η απώλεια του Υδραργύρου κατά την παραμονή του σε ποτήρι ζέσεως περισσότερο από 20 λεπτά πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία: Μετά την ενεργοποίηση του ανακλαστήρα και την ακινητοποίηση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol)παρασκευάστηκε το διάλυμα του Υδραργύρου 200ppb. Στο διάλυμα του Υδραργύρου προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα καυστικού νατρίου ώστε να δημιουργηθεί βασικό διάλυμα $\text{pH}=9$. Το βασικό διάλυμα του Υδραργύρου 60ml μοιράστηκε σε δύο ποτήρια ζέσεως. Στο πρώτο ποτήρι ζέσεως βυθίστηκαν κατευθείαν δύο ανακλαστήρες ενώ το άλλος μέρος του διαλύματος παρέμεινε για 1 ώρα φυλαγμένο. Μετά το πέρας της μίας ώρας βυθίστηκαν δύο ανακλαστήρες και παρέμειναν για 10 λεπτά. Τα αποτελέσματα του πειράματος φαίνονται στον πίνακα.

pH=9 χρόνος παραμονή (λεπτά)	Απόδοση (counts/100sec)
0	2466
60	2490

Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων:

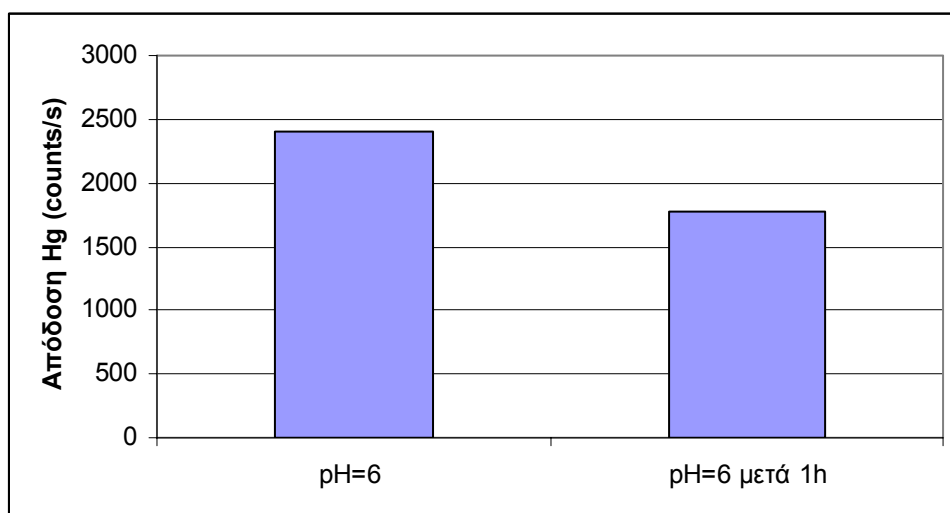


Όπως φαίνεται από τη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων η αύξηση του pH του διαλύματος του Υδραργύρου έχει ως αποτέλεσμα να μην παρουσιάζεται απώλεια του Υδραργύρου. Η ύπαρξη των ιόντων του υδροξυλίου αμβλύνει την προσρόφηση των ιόντων του Υδραργύρου.

Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε αλλά αντί να αυξηθεί η βασικότητα του διαλύματος του Υδραργύρου το διάλυμα οξινίστηκε. Στο διάλυμα του Υδραργύρου προστέθηκε μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος ώστε να δημιουργηθεί όξινο διάλυμα pH= 6. Τα αποτελέσματα της επίδρασης των υδρογονοκατιόντων στην απώλεια του Υδραργύρου δίνονται στον πίνακα :

pH=6 χρόνος παραμονή (λεπτά)	Απόδοση (counts/100sec)
0	2400
60	1780

Γραφικά απεικόνιση των αποτελεσμάτων:



Κατά την οξίνιση του διαλύματος του Υδραργύρου παρατηρούμε ότι η απώλεια του Υδραργύρου μειώνεται ελάχιστα. Πιθανόν η απώλεια του Υδραργύρου να μειώνεται περισσότερο από ότι φαίνεται βάση των αποτελεσμάτων. Η ύπαρξη των υδρογονοκατιόντων αμβλύνει την προσρόφηση των ιόντων του Υδραργύρου από τα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως. Κατά συνέπεια θα περιμέναμε τα αποτελέσματα να εμφάνιζαν κάποια μείωση της απώλειας. Όμως ενώ όπως γνωρίζουμε η δέσμευση του Υδραργύρου δεν επηρεάζεται σε pH =6, πιθανόν μετά το πέρασμα μιας ώρας η μικρή ποσότητα των υδρογονοκατιόντων να δεσμεύει της ενεργές θέσεις του συμπλοκοποιητή. Ο συνδυασμός των δύο αυτών αποτελεσμάτων έχουν ως συνέπεια να μην μπορούμε να διαπιστώσουμε την πραγματική μείωση της απώλειας του

Υδραργύρου. Και στις δύο πειραματικές διαδικασίες τα διαλύματα του Υδραργύρου ήταν σκεπασμένα με παραφίνη.

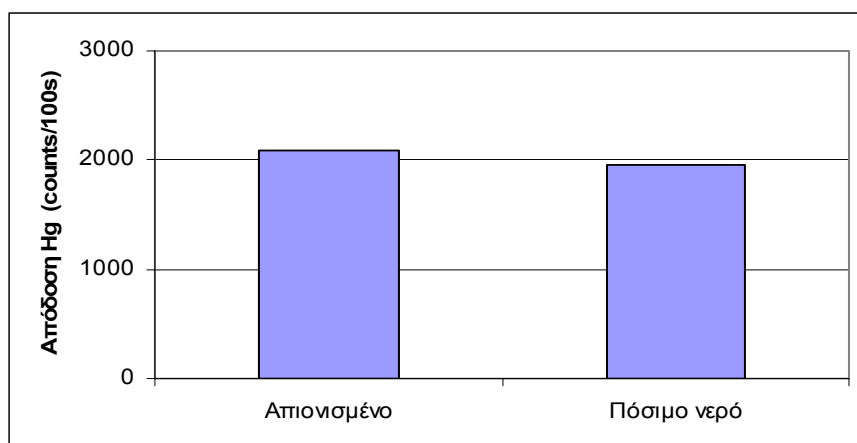
3.3.7 Χρήση πόσιμου νερού

Στο στάδιο δέσμευσης του Υδραργύρου από τον συμπλοκοποιητή, το διάλυμα του Υδραργύρου παρασκευάζεται από απιονισμένο νερό. Για να μελετηθεί η επίδραση των ιόντων του πόσιμου νερού κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του διαλύματος Υδραργύρου πόσιμο νερό αντί απιονισμένο.

Αφού πραγματοποιήθηκαν το στάδιο ενεργοποίησης του ανακλαστήρα και η ακινητοποίηση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) παρασκευάστηκε το διάλυμα Υδραργύρου. Οι ανακλαστήρες βυθίστηκαν για 3 και 10 λεπτά στο διάλυμα του Υδραργύρου με πόσιμο και παρέμειναν για τους ίδιους χρόνους στο διάλυμα του Υδραργύρου με απιονισμένο. Η δέσμευση του Υδραργύρου κατά τη βύθιση των ανακλαστήρων για 3 λεπτά, χρησιμοποιώντας τα δύο είδη διαλύματος δίνονται στον πίνακα:

Είδος νερού	Απόδοση (counts/100sec)
Απιονισμένο	2094
Πόσιμο	1960

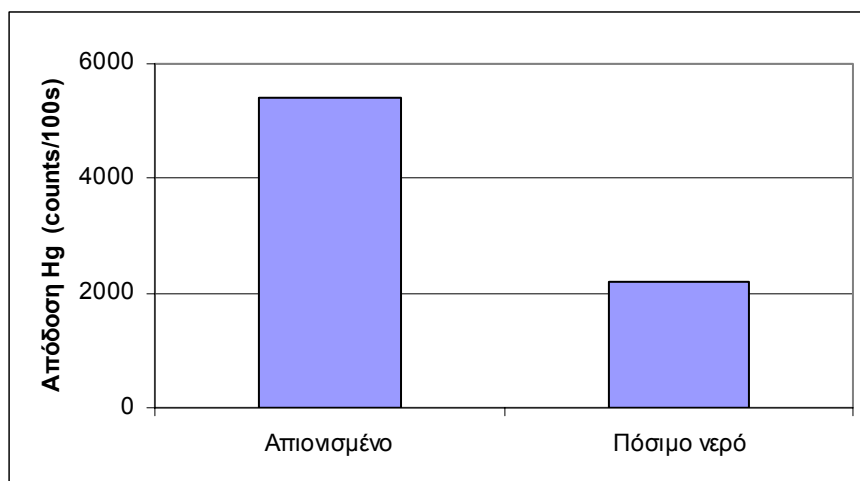
Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων της χρήσης απιονισμένου και πόσιμου νερού (χρόνος παραμονής των ανακλαστήρων 3 λεπτά):



Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα της χρήσης απιονισμένου και πόσιμου νερού (χρόνος παραμονής των ανακλαστήρων 10 λεπτά):

Είδος νερού	Απόδοση (counts/100sec)
Απιονισμένο	5410
Πόσιμο	2201

Γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων :



Κατά τη βύθιση των ανακλαστήρων για 3 λεπτά στο διάλυμα Υδραργύρου 500ppb παρασκευασμένο με πόσιμο νερό δεν παρατηρείται μείωση στην απόδοση . Αντίθετα όταν οι ανακλαστήρες βυθιστούν για 10 λεπτά στο διάλυμα Υδραργύρου παρατηρείται μείωση της απόδοσης πάνω από το $\frac{1}{2}$.

Το πόσιμο νερό περιέχει πολλά ιόντα μερικά από τα οποία είναι τα εξής : ασβέστιο , μαγνήσιο, νάτριο , κάλιο αμμώνιο, μαγγάνιο ,οξυανθρακικά, χλωριούχα, θειικά και νιτρικά. Η ύπαρξη των ιόντων στο διάλυμα του Υδραργύρου στα πρώτα λεπτά δεν επηρεάζουν τη δέσμευση του Υδραργύρου. Όμως μετά το πέρασμα κάποιων λεπτών αρχίζουν να καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του ενεργοποιημένου υποστρώματος .

Η μείωση στη δέσμευση του Υδραργύρου μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Τα ιόντα ασβέστιο , μαγνήσιο, νάτριο , κάλιο που περιέχονται στο πόσιμο νερό είναι σκληρά οξέα σύμφωνα με τον εμπειρικό κανόνα του Pearson. Τα ιόντα αυτά εμφανίζουν μεγάλη τάση να συμπλοκοποιηθούν με τις αμινομάδες και τα άτομα του οξυγόνου του συμπλοκοποιητή ο οποίος έχει ακινητοποιηθεί στο ενεργοποιημένο υπόστρωμα. Επίσης ο Υδράργυρος είναι ένα στοιχείο που έχει μεγάλο μέγεθος λόγω των μεγάλου ατομικού αριθμού $Z=80$.Είναι γνωστό ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων τόσο προστίθενται στιβάδες στο άτομο, οπότε μεγαλώνει η απόσταση των ηλεκτρονίων σθένους από τον πυρήνα , η έλξη μειώνεται και αυξάνεται το μέγεθος του ατόμου. Λόγο του μεγάλου μεγέθους του Υδραργύρου πιθανόν να δημιουργείται πρόβλημα στην πρόσδεση του σε ενεργές θέσεις λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Σε αντίθεση τα ιόντα καλίου, μαγνησίου, νατρίου και ασβεστίου λόγω του μεγέθους , της υψηλής ικανότητας συμπλοκοποίησης

και της κινητικότητας τους καταλαμβάνουν τις θέσεις συμπλοκοποίησης με μεγαλύτερη ευκολία. Όμως πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι λόγω του υψηλού πυρηνικού φορτίου του Υδραργύρου δημιουργούνται ισχυρές ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ του Υδραργύρου και των άλλων ιόντων με αποτέλεσμα να απομακρύνονται κάποια από τα ιόντα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που έχουν καταλάβει τις ενεργές θέσεις και να δεσμεύονται ιόντα Υδραργύρου.

Επίσης ένας άλλος πιθανός λόγος μείωσης της απόδοσης κατά την παραμονή του ενεργοποιημένου ανακλαστήρα σε διάλυμα Υδραργύρου για 10 λεπτά είναι η ύπαρξη ηλεκτροαρνητικών ιόντων. Το πόσιμο νερό περιέχει χλωριούχα, θειικά ανθρακικά και άλλα ιόντα τα οποία σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς με τα ιόντα του Υδραργύρου με αποτέλεσμα να δρουν παρεμποδιστικά και να δυσχεραίνουν τη δέσμευση του στις ενεργές θέσεις.

2.3.10 Χρήση θαλασσινού νερού

Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της επίδραση των ιόντων του θαλασσινού νερού κατά τη δέσμευση του Υδραργύρου. Τα δύο πρώτα στάδια της πειραματικής διαδικασίας παραμένουν ίδια. Στο στάδιο δέσμευσης του Υδραργύρου παρασκευάζεται διάλυμα Υδραργύρου 500ppb από θαλασσινό νερό. Οι ανακλαστήρες παραμένουν στο διάλυμα Υδραργύρου για 4 και 10 λεπτά. Βάση των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε ελάχιστη δέσμευση του Υδραργύρου από την ακινητοποιημένη 4- (2-pyridylazo-Resorcinol). Η μείωση της απόδοσης οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε NaCl και στην ύπαρξη διάφορων ιόντων τα οποία δρουν παρεμποδιστικά σε σχέση με τα ιόντα του Υδραργύρου.

Πρέπει να αναφερθεί ότι τα διαλύματα τα οποία περιέχουν θαλασσινό νερό πριν χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία διηθούνται (με διηθητικό χαρτί) για την απομάκρυνση στερεών δυσδιάλυτων υπολειμμάτων τα οποία θα δυσχέραιναν την ανάλυση. Με απλή διήθηση απομακρύνονται τα στερεά υπολείμματα αλλά δεν απομακρύνονται τα ιόντα που περιέχει το θαλασσινό νερό π.χ ιόντα Ca, Na, Mg, Cl.

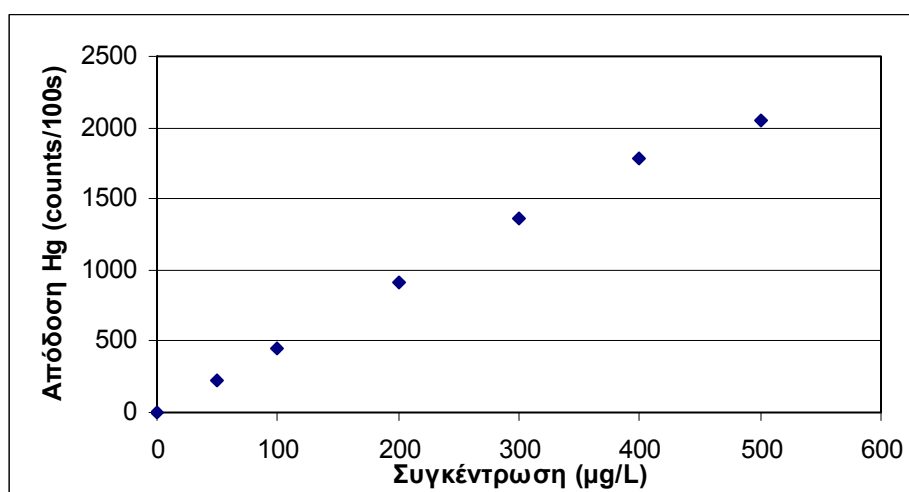
2.3.11 Γραμμικότητα

Για να διαπιστωθεί η γραμμικότητα της μεθοδολογίας ελέγχθηκε η γραμμικότητα σε δύο διαφορετικά είδη διαλυμάτος του Υδραργύρου. Τα είδη των διαλυμάτων είναι τα εξής: διάλυμα Υδραργύρου που είχε παρασκευαστεί από απιονισμένο νερό και διάλυμα από πόσιμο νερό. Και στις δύο περιπτώσεις οι ανακλαστήρες ενεργοποιήθηκαν και ακολούθησε η ακινητοποίηση της 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) στο υπόστρωμα .

Στην πρώτη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα υδραργύρου με απιονισμένο νερό συγκέντρωσης 50ppb, 100ppb, 200ppb, 300ppb, 400ppb και 500ppb . Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα για τέσσερα λεπτά .Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων :

Συγκέντρωση Hg (ppb)	Απόδοση (counts/100sec)
50	219
100	456
200	909
300	1361
400	1788
500	2052

Διάγραμμα γραμμικότητας σε διάλυμα Υδραργύρου (χρήση απιονισμένου):

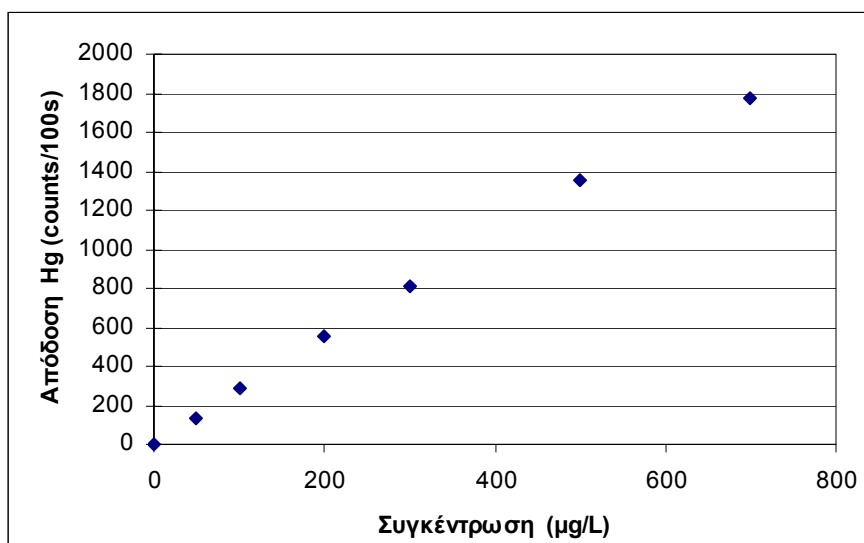


Κατά τη χρήση απιονισμένου νερού η μεθοδολογία παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 1-500 ppb. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης είναι $R=0,9949$.

Στην δεύτερη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα υδραργύρου με τη χρήση πόσιμου νερού συγκεντρώσεως 50ppb, 100ppb, 200ppb, 300ppb, 500ppb και 700ppb. Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα για τέσσερα λεπτά και στη συνέχεια ακτινοβολούμε τους ανακλαστήρες. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

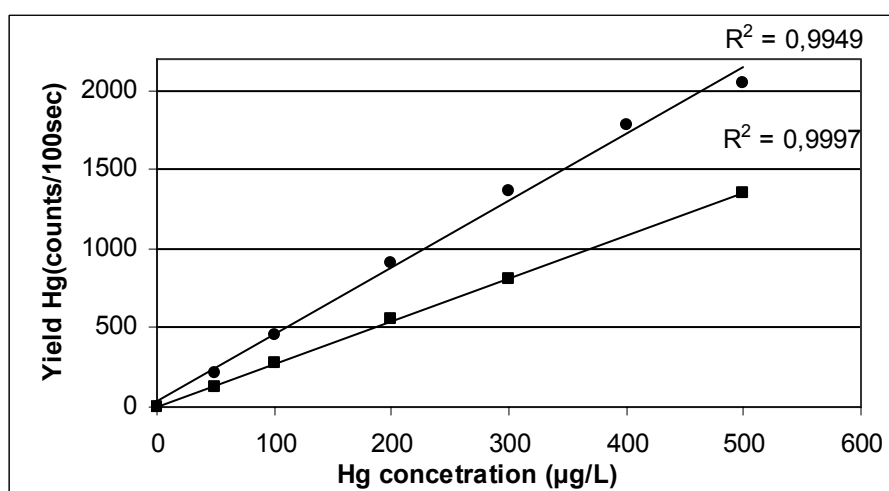
Συγκέντρωση Hg (ppb)	Απόδοση (counts/100sec)
50	130
100	284
200	555
300	814
500	1350
700	1779

Διάγραμμα γραμμικότητας σε διάλυμα Υδραργύρου (χρήση πόσιμου):



Η γραμμικότητα που εμφανίζεται στο πόσιμο νερό είναι πολύ ικανοποιητική. Η μεθοδολογία παρουσιάζει γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 1-700 ppb. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης είναι $R = 0,998$. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε οι αποδόσεις είναι ελάχιστα μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες αποδόσεις στο απιονισμένο νερό. Η μικρή μείωση που παρατηρείται πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία των ιόντων του ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία έχουν μεγάλη τάση να σχηματίζουν σύμπλοκα.

Συγκρινόμενα τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιούνται σε απιονισμένο και πόσιμο νερό παίρνουμε το εξής διάγραμμα:

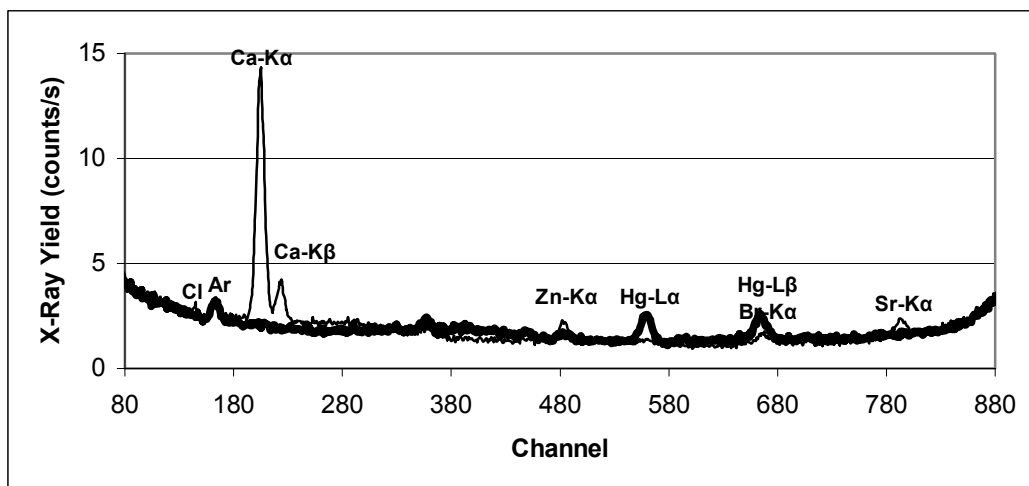


Οι στρογγυλλές κουκίδες αντιστοιχούν στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση απιονισμένου νερού και οι τετράγωνες κουκίδες αντιστοιχούν στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση πόσιμου νερού. Είναι εμφανές ότι οι γραφικές παραστάσεις εμφανίζουν πολύ καλή γραμμικότητα και οι τιμές της απόδοσης κατά τη χρήση πόσιμου νερού παρουσιάζει κάποια μείωση.

2.3.10 Χρήση μη ενεργοποιημένου ανακλαστήρα.

Μελετήθηκε η δυνατότητα δέσμευσης του Υδραργύρου από μη ενεργοποιημένο ανακλαστήρα . Κατά την πειραματική διαδικασία δεν πραγματοποιήθηκε το στάδιο ενεργοποίησης ούτε η ακινητοποίηση του συμπλοκοποιητή .Ο ανακλαστήρας τοποθετήθηκε σε ειδικό χαρτί και με μικροπιπέτα ρίχνουμε στο κέντρο του ανακλαστήρα 10 μ l από το διάλυμα Υδραργύρου 100ppb .Αφήνουμε τον ανακλαστήρα να στεγνώσει και ακολουθεί ακτινοβολήση με την τεχνική της TXRF .Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας έδειξαν πως πραγματοποιείται ελάχιστη δέσμευση του Υδραργύρου από μη ενεργοποιημένο ανακλαστήρα . Οι σιλανολικές ομάδες (-SiOH) του ανακλαστήρα σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς με τον Υδράργυρο με αποτέλεσμα να μη δεσμεύεται ικανοποιητικά ο Υδράργυρος.

Παρακάτω δίνεται ένα χαρακτηριστικό φάσμα στο οποίο απεικονίζεται με έντονη γραμμή η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης την οποία παίρνουμε με ενεργοποιημένο ανακλαστήρα και με λεπτή γραμμή η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης του μη ενεργοποιημένου ανακλαστήρα . Οι κορυφές La και L β του Υδραργύρου είναι μεταξύ των καναλιών 540-680. Είναι φανερό ότι ο μη ενεργοποιημένος ανακλαστήρας δεν δεσμεύει Υδράργυρο. Η κορυφή που εμφανίζεται μεταξύ των καναλιών 180-280 αντιστοιχεί στο ιόν του ασβεστίου και η κορυφή που εμφανίζεται μεταξύ των καναλιών 780-800 αντιστοιχεί στο στρόντιο. Με τη χρήση ενεργοποιημένου ανακλαστήρα δεν δεσμεύονται τα ιόντα ασβεστίου και του στρόντιου με αποτέλεσμα να μην παρεμποδίζεται η δέσμευση του Υδραργύρου .



2.3.11 Σταθερότητα του δεσμευμένου Υδραργύρου.

Ο υδράργυρος όπως είναι ήδη γνωστό είναι πτητικό στοιχείο. Όμως δεσμεύεται ισχυρά από τον συμπλοκοποιητή και σχηματίζει σύμπλοκο. Ο ανακλαστήρας με το δεσμευμένο Υδράργυρο σκεπάστηκε με mylar για 4 μέρες για να διαπιστωθεί η σταθερότητα του Υδραργύρου. Μετά το πέρασμα των 4 μερών ακολούθησε ακτινοβολήση με την τεχνική της TXRF. Διαπιστώθηκε πως η απόδοση μειώθηκε λίγο (20%) επιβεβαιώνοντας τη σταθερότητα του Υδραργύρου. Επίσης οι ανακλαστήρες ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και παρατηρήθηκε ότι δεν επηρεάστηκε η δέσμευση του Υδραργύρου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του Υδραργύρου σε υγρά δείγματα. Είναι μια μέθοδο που επιτυγχάνει ισχυρή δέσμευση του Υδραργύρου στον ακινητοποιημένο συμπλοκοποιητή. Μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου δίνονται παρακάτω:

- Η ενεργοποίηση του υποστρώματος πραγματοποιήθηκε με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη διότι είναι υψηλής ενεργότητας αντιδραστήριο και σχηματίζει ισχυρούς αμιδικούς δεσμούς με τους συμπλοκοποιητές.
- Στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή στο ενεργοποιημένο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός από συμπλοκοποιητές από τους οποίους η 4-(2-pyridylazo-resorcinol) παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα.
- Ως ικανοποιητικός χρόνος ισορροπίας του ενεργοποιημένου ανακλαστήρα στο διάλυμα του Υδραργύρου προσδιορίστηκαν τα 10 λεπτά.
- Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ του υποστρώματος και του συμπλοκοποιητή έχει υψηλή σταθερότητα ανεξάρτητα το pH του διαλύματος
- Με τη μέθοδο αυτή δεσμεύεται ο ανόργανος Υδράργυρος στις ενεργές θέσεις του συμπλοκοποιητή ενώ δεν δεσμεύεται ο χλωριούχος μεθυλικός Υδράργυρος. Επομένως επιτυγχάνεται εκλεκτικός διαχωρισμός (speciation) των δύο μορφών του Υδραργύρου
- Παρατηρείται πολύ καλή εκλεκτικότητα της μεθόδου ως προς τον Υδράργυρο σε σχέση με τα ιόντα του Ca, Cr, Ni, As and U
- Εμφανίζεται πολύ καλή γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων 1-500 $\mu\text{g/L}$ σε απιονισμένο και πόσιμο νερό.

- Η πλύση του ενεργοποιημένου ανακλαστήρα πραγματοποιείται με διάλυμα RBS που περιέχει 5% υδροξείδιο του νατρίου και οι ανακλαστήρες μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν σε νέα πειραματική διαδικασία.
- Το όριο ανίχνευσης για το απιονισμένο νερό είναι 2.5 ppb και για το πόσιμο είναι 5 ppb για χρόνο ακτινοβολίας 900 sec

Εν κατακλείδι η μέθοδος προσδιορισμού του Υδραργύρου με τη χρήση ακινητοποιημένου συμπλοκοποιητή δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και μπορεί να προσδιορίσει με καλή επαναληψιμότητα πολύ μικρές συγκεντρώσεις Υδραργύρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Πέτρος Π. Καραγιαννίδης Ειδική Ανόργανη Χημεία (1999) 245
2. Θ.Κουϊμτζή Κ.Φυτιάνου Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου Χημεία Περιβάλλοντος (1998) 236, 244
3. Κ.Φυτιάνος Η Ρύπανση Των Θαλασσών (1996) 97
4. Πέτρος Π. Καραγιαννίδης Ανόργανη Χημεία (1999) 293,299
5. Ι. ΣΤΡΑΤΗΣ Δ.ΘΕΜΕΛΗΣ Γ.ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ Γ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ Σημειώσεις Φασματοσκοπικών Μεθόδων Ανάλυσης (2001) 138,171
6. Κονσολάκης Σύγχρονες Τεχνικές Επιφανειακής και Δομικής Ανάλυσης (Surface and Structure Analysis). (2004) 87
7. John Mc Murry Οργανική Χημεία Τόμος II (1999) 1191, 1207
8. F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson Advanced inorganic chemistry : a comprehensive text (1980) 604
9. **Greg T.Hermanson , A.Krishna Mallia Paul K.Smith**
Immobilized Affinity Ligand Techniques. 1992
- 10.**Milton T. W. Hearn**
Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1986, Volume 376, Pages 235-243
Application of 1,1'-carbonyldiimidazole-activated matrices for the purification of proteins : IX. Dynamic multizoning effects in biospecific affinity chromatography on porous supports: Evaluation of activation and ligand coupling effects with different support materials
- 11.**M.C.Millot**
Journal of Chromatography B (2003) 797, Pages 131-159
Separation of drug enantiomers by liquid chromatography and capillary electrophoresis, using immobilized proteins as chiral selectors.
12. **Daniela Stöllner, Frieder W. Scheller and Axel Warsinke.**
Analytical Biochemistry, 2002, Volume 304, Issue 2, Pages 157-165
Activation of Cellulose Membranes with 1,1-Carbonyldiimidazole or 1-Cyano-4-dimethylaminopyridinium tetrafluoroborate as a Basis for the Development of Immunosensors

13.Jordi Alsina, Francesc Rabanal, Cristina Chiva, Ernest Giralt and Fernando Albericio

Tetrahedron, 1998, Volume 54, Issue 34, Pages 10125-10152

Active carbonate resins: Application to the solid-phase synthesis of alcohol, carbamate and cyclic peptides

14.Geun Sig Cha and Mark E. Meyerhoff

Talanta, 1989, Volume 36, Issues 1-2, Pages 271-278

Potentiometric ion- and bio-selective electrodes based on asymmetric cellulose acetate membranes

15.M. G. McConway and R. S. Chapman

Journal of Immunological Methods, 1986, Volume 95, Issue 2, Pages 259-266

Application of solid-phase antibodies to radioimmunoassay Evaluation of two polymeric microparticles, Dynospheres and nylon, activated by carbonyldiimidazole or tresyl chloride

16.T. Wessa, M. Rapp and H. J. Ache

Biosensors and Bioelectronics , 1999, Volume 14, Issue 1, Pages 93-98 New immobilization method for SAW-biosensors: covalent attachment of antibodies via CNBr

17.Luis A. Jurado and Harry W. Jarrett

Journal of Chromatography A, 2003, Volume 984, Issue 1, Pages 9-17

In flow activation of diol-silica with cyanogen bromide and triethylamine for preparing high-performance affinity chromatographic columns

18.Luis A. Jurado, James Mosley and Harry W. Jarrett

Journal of Chromatography A, 2002, Volume 971, Issues 1-2, Pages 95-104

Cyanogen bromide activation and coupling of ligands to diol-containing silica for high-performance affinity chromatography: Optimization of conditions

19.Steven C. March, Indu Parikh and Pedro Cuatrecasas

Analytical Biochemistry (1974) Volume 60, Issue 1, Pages 149-152

A simplified method for cyanogen bromide activation of agarose for affinity chromatography

20.Barbara Toll, Richard F. Schuman, Brett L. Nelson, James J. Mond and Andrew Lees

Vaccine, 2000, Volume 18, Issue 13, Pages 1273-1281 Douglas E. Shafer,

Activation of soluble polysaccharides with 1-cyano-4-dimethylaminopyridinium tetrafluoroborate (CDAP) for use in protein-polysaccharide conjugate vaccines and immunological reagents. II. Selective crosslinking of proteins to CDAP-activated polysaccharides

21. Andrew Lees, Brett L. Nelson and James J. Mond

Vaccine, 1996, Volume 14, Issue 3, Pages 190-198

Activation of soluble polysaccharides with 1-cyano-4-dimethylaminopyridinium tetrafluoroborate for use in protein—polysaccharide conjugate vaccines and immunological reagents

22. Joachim Kohn and Meir Wilchek

FEBS Lett. 154/1, 1983, Pages 209-210

1-Cyano-4-dimethylamino pyridinium tetrafluoroborate as a cyanylating agent for the covalent attachment of ligand to polysaccharide resins

23. K. Nilsson and K. Mosbach

Methods in Enzymology, 1987, Volume 135, Pages 30-65

[3] Tresyl chloride-activated supports for enzyme immobilization

24. M. G. McConway and R. S. Chapman

Journal of Immunological Methods, 1986, Volume 95, Issue 2, Pages 259-266

Application of solid-phase antibodies to radioimmunoassay Evaluation of two polymeric microparticles, Dynospheres and nylon, activated by carbonyldiimidazole or tresyl chloride

25. K. Nilsson and K. Mosbach

Biochemical and Biophysical Research Communications, 1981, Volume 102, Issue 1, Pages 449-457

Immobilization of enzymes and affinity ligands to various hydroxyl group carrying supports using highly reactive sulfonyl chlorides

26. Nadimpalli Siva Kumar

Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 1996, Volume 31, Issues 3-4, Pages 181-184

An affinity method for the purification of mannose 6-phosphate receptor proteins (MPR 215) from rat tissues and goat liver

27. N. Martin Young and Myron A. Leon

Carbohydrate Research, (1978) Volume 66, Issue 1, , Pages 299-302

Preparation of affinity-chromatography media from soluble polysaccharides by cross-linkage with divinyl sulfone

28. M. R. Sairam and Jerker Porath

Biochemical and Biophysical Research Communications, 1976, Volume 69, Issue 1, Pages 190-196

Isolation of antibodies to protein hormones by bioaffinity chromatography on divinylsulfonyl sepharose

29.Jerker Porath

Methods in Enzymology (1974) Volume 34 ,Pages 13-30 Part B: Affinity Techniques
[2] General methods and coupling procedures

30.G. S.Bethell and J.S.Ayers M.T.W.Hearn W.S.Hancock

Journal of Chromatography, 219(1981) 361-372

Investigation of the activation of various insoluble polysaccharides with 1,1 carbonyldiimidazole and the properties of the activated matrices

31.Tyllianakis P. E., Kakabakos S. E., Evangelatos G. P. and Ithakissios D. S.

Analytical Biochemistry, 1995, Volume 224, Issue 1, Pages 437-440

Determination of the Coupling Capacity of Cyanogen Bromide-, Epoxy-, and 1,1'-Carbonyldiimidazole-Activated Solid Supports

32.F. Birger Anspach

Journal of Chromatography A, 1994, Volume 676, Issue 2, Pages 249-266

Silica-based metal chelate affinity sorbents II. Adsorption and elution behaviour of proteins on iminodiacetic acid affinity sorbents prepared via different immobilization techniques

33.Samuel.C.Crowley, King C.Chan and Rodney R.Walters

Journal of Chromatography, (1986) 359 Pages359-368

Optimization of protein immobilization on 1,1 –Carbonyldiimidazole-activated diol-bonded silica

34.Milton T. W. Hearn and Eugenie L. HarrisG. S. Bethell, W. S. Hancock and J. A. Ayers

Journal of Chromatography, 1981, Volume 218, Pages 509-518

Application of 1,1'-carbonyldiimidazole-activated matrices for the purification of proteins: III. The use of 1,1'-carbonyldiimidazole-activated agaroses in the biospecific affinity chromatographic isolation of serum antibodies

35.Milton T. W. HearnGeoffrey S. Bethell, John S. Ayers and William S. Hancock

Journal of Chromatography A,(1979) Volume 185, Pages 463-470

Application of 1,1'-Carbonyldiimidazone-activated agarose for the purification of proteins : II. The use of an activated matrix devoid of additional charged groups for the purification of thyroid proteins

36.Milton T. W. Hearn

Methods in enzymology Methods in Enzymology ,1987 ,vol.135 page 102

1,1'-Carbonyldiimidazole-Mediated Immobilization of Enzymes and Affinity Ligands

37. G. S.Bethell and J.S.Ayers M.T.W. Hearn W.S.Hancock

Journal of Chromatography, 219 (1981) 353-359

Investigation of the activation of cross-linked agarose with carbonylating reagents and the preparation of matrices for affinity chromatography purifications.