



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

# **Επιλογή και αξιολόγηση συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων για περιβαλλοντικές αναλύσεις με φθορισμομετρία ακτίνων Χ**

---

## **Μεταπτυχιακή Εργασία**

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

**ΜΠΟΥΛΤΑΔΑΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ**

Επιβλέπων: Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ

Εξεταστική επιτροπή:

**Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος**, Επιβλέπων Καθηγητής

**Πεντάρη Δέσποινα**, Επίκουρη Καθηγήτρια

**Κονσολάκης Μιχαήλ**, Αναπληρωτής Καθηγητής

Χανιά, Φεβρουάριος 2018

## Περιεχόμενα

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	5
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	9
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	11
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	14
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	14
1.1 Ακτίνες Χ .....	14
1.2. X-RAY .....	16
1.3 Αρχή λειτουργίας.....	17
1.4 Αλληλεπίδραση ακτίνων Χ με την ύλη .....	19
1.4.1 Απορρόφηση ακτίνων Χ .....	19
1.4.2. Εκπομπή φθορισμού .....	20
1.4.3 Διάθλαση.....	21
1.4.4 Σκέδαση .....	21
1.4.5 Περίθλαση.....	23
1.5 Φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ.....	23
1.5.1 Γραμμικά Φάσματα Ακτίνων Χ .....	25
1.6 Φασματικές Παρεμβολές .....	27
1.7 Πηγές ακτίνων Χ .....	27
1.8 Ανιχνευτές ακτίνων Χ.....	29
1.9 Προετοιμασία δείγματος.....	30
1.10 Ποσοτική και ποσοτική ανάλυση .....	31
1.11 Μέθοδος Ολικής ανάκλασης (TXRF) .....	32
1.12 Πρακτικές εφαρμογές της XRF.....	33
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	34
ΒΙΒΛΙΑ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....	35
Υπερμοριακή χημεία .....	35
2.1 Σύμπλοκες ενώσεις.....	35
2.2 Ιστορική εξέλιξη.....	37
2.3 Θεωρίες δεσμών για τα σύμπλοκα .....	38

2.3.1 Θεωρία δεσμού-σθένους (Valence- Bond, VB) Pauling .....	38
2.3.2 Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου .....	38
2.3.3 Θεωρία των μοριακών τροχιακών .....	38
2.4 Υπερμοριακή Χημεία .....	39
2.4.1 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούν υπερμοριακές δομές.....	39
2.4.2 Ηλεκτροστατικές (ιοντικές, διπολικές) αλληλεπιδράσεις.....	40
2.4.3 π-δεσμοί .....	41
2.4.4 Αλληλεπιδράσεις van der Waals .....	41
2.4.5 Φαινόμενο υδροφοβικότητας .....	42
2.5 Χημική ειδοταυτοποίηση .....	42
2.6 Βαρέα μέταλλα .....	43
2.7 Τεχνική DGT για την ανάλυση ειδοταυτοποίησης στο νερό.....	45
2.8 Εφαρμογές συμπλόκων .....	46
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	47
BIBΛΙΑ .....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....	48
ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΡΕΥΝΗΘΕΝΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	48
3.1 Χημικά στοιχεία στο νερό.....	48
3.2 Σίδηρος (Fe) .....	49
3.3 Λανθάνιο (La) .....	51
3.4 Χρυσός (Au).....	52
3.5 Ψευδάργυρος (Zn) .....	54
3.6 Στρόντιο (Sr) .....	56
3.7 Ουράνιο (U) .....	57
3.8 Νικέλιο (Ni) .....	59
3.9 Χαλκός (Cu).....	60
3.10 Ασβέστιο (Ca) .....	61
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....	64
ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ MEMBRANES ΙΟΝΤΩΝ .....	64
4.1 Εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων (Ion-selective membrane) .....	64
4.2 Κατηγορίες εκλεκτικών μεμβρανών.....	65
4.3 Απαιτούμενα χαρακτηριστικά των εκλεκτικών μεμβρανών.....	70

4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανών .....	71
4.5 Χρήσεις μεμβρανών.....	71
4.6 Μεμβράνες PVC.....	72
4.7 Μεμβράνες Ethylene Vinyl Acetate (EVA).....	73
4.8 Μεμβράνη Cellulose Triacetate (CTA).....	73
4.9 Σύσταση Μεμβρανών .....	74
4.9.1 Πλαστικοποιητής.....	74
4.9.2 Ανιονανταλλάκτης.....	74
4.9.3 Ιονοφόρα .....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....	77
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ.....	77
5.1 Επιλογή μεμβρανών.....	77
5.2 Διαδικασία παρασκευής των μεμβρανών .....	79
5.3 Τρόπος ανάλυσης των μεμβρανών .....	81
5.4 Πειραματική διαδικασία .....	82
5.5 Δοκιμαστικά Πειράματα .....	84
5.6 Πείραμα χρόνου.....	92
5.7 Μεθοδολογία τελικού πειράματος-Συμπεράσματα .....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 .....	95
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ- ΤΕΛΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ .....	95
6.1 Σύστημα ανάλυσης δειγμάτων .....	95
6.2 Χημικά στοιχεία που προστεθήκαν στο διάλυμα .....	95
6.3 Συμπλοκοποιητικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν .....	96
6.4 Αποτελέσματα .....	99
6.5 Οι καλύτεροι συμπλοκοποιητές με μεμβράνη EVA για κάθε στοιχείο.....	106
6.7 Αποτελέσματα για το Calconcarbonsaure.....	116
6.8 Αποτελέσματα για το Eriochrome Black T.....	118
6.9 Αποτελέσματα για 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol .....	119
6.10 Αποτελέσματα για το 4-(2-pyridylazo) Resorcinol.....	121
6.11 Αποτελέσματα για το Arsenazo III.....	122
6.12 Αποτελέσματα για το Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate.....	124
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	126

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	129

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα .....	14
Εικόνα 2 Διάταξη φασματοσκοπίας XRF .....	17
Εικόνα 3: Απορρόφηση ακτινοβολίας και εκπομπή ακτινοβολίας.....	18
Εικόνα 4: Πιθανότητες αλληλεπίδρασης ακτίνων X με την ύλη.....	20
Εικόνα 5: Μετάπτωση Compton Εικόνα6:ΣκέδασηRayleigh .....	22
Εικόνα 7: Οι τρεις βασικές αλληλεπίδρασης την ύλης με τις ακτίνες .....	22
Εικόνα 8: Περίθλαση ακτίνων X κατά τον νόμο του Bragg .....	23
Εικόνα 9: Συνεχές φάσμα εκπομπών ακτίνων X .....	24
Εικόνα 10: Γραμμικό φάσμα ακτίνων X.....	25
Εικόνα 11: Κυριότερες φασματικές γραμμές και οι αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις .....	26
Εικόνα 12: Λυχνία Coolidge για την παραγωγή ακτίνων X.....	28
Εικόνα 13: Τήγματα σε μορφή δισκίων για την ανάλυση με XRF.....	31
Εικόνα 14: Διάταξη χηλικού συμπλόκου .....	35
Εικόνα 15: Οπτική ισομέρεια .....	36
Εικόνα 16: Ηλεκτροστατικές δυνάμεις .....	40
Εικόνα 17: Δημιουργία διπλού δεσμού στο μόριο του O <sub>2</sub> .....	41
Εικόνα 18: Δυνάμεις Van der Waals.....	42
Εικόνα 19: Φαινόμενο υδροφοβικότητας.....	42
Εικόνα 20: Βιοχημικός Κύκλος υδραργύρου .....	45
Εικόνα 21: Diffusive gradients in thin films.....	46
Εικόνα 22: Ο κύκλος του υδραργύρου .....	49
Εικόνα 23: Οξειδωση σιδήρου με το οξυγόνο.....	50
Εικόνα 24: Λανθάνιο.....	52
Εικόνα 25: Βιογεωλογικός κύκλος Χρυσού .....	53
Εικόνα 26: Ψευδάργυρος.....	55
Εικόνα 27: Οξειδωση ψευδαργύρου- Θερμοχημικός κύκλος.....	55
Εικόνα 28: Στρόντιο .....	57
Εικόνα 29 : Ουράνιο.....	58
Εικόνα 30: Νικέλιο.....	59
Εικόνα 31: Χαλκός.....	61
Εικόνα 32: Ασβέστιο.....	61
Εικόνα 33: Ιοντο-επιλεκτικές μεμβράνες ηλεκτροδίων .....	64
Εικόνα 34 Στερεά μεμβράνη ιοντο- επιλεκτικών ηλεκτροδίων.....	65
Εικόνα 35: Γυάλινη μεμβράνη ηλεκτροδίων .....	66
Εικόνα 36: Μεμβράνη ηλεκτροδίων υγρού ιόντος .....	67

Εικόνα 37: Πολυμερής μεμβράνική μήτρα .....	70
Εικόνα 38: Χημικός τύπος PVC .....	72
Εικόνα 39: Χημικός τύπος EVA.....	73
Εικόνα 40: Χημικός τύπος CTA.....	73
Εικόνα 41: Χημικός τύπος του aliquat-336.....	75
Εικόνα 42: Κυλινδρικός δίσκος Chemplex .....	80
Εικόνα 43: Film Chemplex.....	80
Εικόνα 44: Διαλύματα εκλεκτικών μεμβρανών και cups που περιέχουν τις μεμβράνες .....	80
Εικόνα 45: Σύστημα XRF που χρησιμοποιήθηκε.....	81
Εικόνα 46: Δειγματοφορέας Μηχανήματος ανάλυσης XRF.....	81
Εικόνα 47: Χημικός τύπος του Calconcarbonsaure.....	118
Εικόνα 48: Χημικός τύπος του Eriochrome Black T. και τα χρώματα του ανάλογα με το pH.....	120
Εικόνα 49: Χημικός τύπος του 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.....	121
Εικόνα 50: Χημικός τύπος του 4-(2-pyridylazo) Resorcinol.....	122
Εικόνα 51: Χημικός τύπος του Arsenazo III.....	124
Εικόνα 52: Χημικός τύπος του Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate.....	126

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύσταση της Μεμβράνης 1 (M1) .....	77
Πίνακας 2: Σύσταση της Μεμβράνης 2 (M2).....	77
Πίνακας 3: Σύσταση της Μεμβράνης 3 (M3).....	77
Πίνακας 4: Σύσταση της Μεμβράνης M2 με blowing (M2(bl)).....	78
Πίνακας 5: Σύσταση της Μεμβράνης M3 με blowing (M3(bl)).....	78
Πίνακας 6: Σύσταση της Μεμβράνης PVC_1 .....	78
Πίνακας 7: Σύσταση της Μεμβράνης CTA.....	79
Πίνακας 8: Σύσταση της Μεμβράνης EVA.....	79
Πίνακας 9: Απόδοση μεμβρανών M1 και M2 σε 250 mL απιονισμένο νερό .....	84
Πίνακας 11: Απόδοση μεμβράνης M1 και μεμβράνης M2(bl).....	86
Πίνακας 12: Σύγκριση απόδοσης μεμβράνης M2 δειγμάτων που βυθίστηκαν σε νερό βρύσης και απιονισμένο νερό. ....	87
Πίνακας 13: Απόδοση της μεμβράνης M2 σε δείγματα τοποθετημένα σε 1Lt και 500 mL νερού βρύσης. ....	88
Πίνακας 14: Σύγκριση απόδοσης μεμβρανών καινούργιων και παλιών. ....	89
Πίνακας 15: Σύγκριση απόδοσης των μεμβρανών κατά την μέτρη ση τους την δεύτερη μέρα παρασκευής και την 18 μέρα παρασκευής. ....	89
Πίνακας 16: Απόδοση μεμβρανών M2 που έχουν τοποθετηθεί πάνω σε 50μL και 20 μL silicone και μεμβρανών χωρίς silicone. ....	90
Πίνακας 17: Σύγκριση απόδοσης της μεμβράνης M2 με και χωρίς silicone. ....	91
Πίνακας 18: Αποτελέσματα του πειράματος χρόνου για 10', 1h, 1d, 5d, 12d. ....	92
Πίνακας 19: Χημικά στοιχεία τα οποία εξετάστηκαν και οι ποσότητες τους οι οποίες εμποτίστηκαν μέσα στα διαλύματα.....	95
Πίνακας 20: Συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν.....	96
Πίνακας 21: Αποτελέσματα των δειγμάτων blank με μεμβράνη EVAγια τα χημικά στοιχεία που εξετάστηκαν. ....	99
Πίνακας 22: Αποτελέσματα απόδοσης του κάθε συμπλοκοποιητή με μεμβράνης EVA για Ca, Fe, Ni, Zn, Sr.....	99
Πίνακας 23: Αποτελέσματα απόδοσης του κάθε συμπλοκοποιητή με μεμβράνη EVA για Au, U, La, Cu. ....	102
Πίνακας 24: Αποτελέσματα των συμπλοκοποιητών με EVA για Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.....	105
Πίνακας 25: Οι 10 συμπλοκοποιητές με την καλύτερη απόδοση για το Ca. ....	106
Πίνακας 26: Οι εννιά συμπλοκοποιητές με τις καλύτερες αποδόσεις για το Fe. ....	107
Πίνακας 27: Οι δέκα συμπλοκοποιητές με τις καλύτερες αποδόσεις για το Ni. ....	108
Πίνακας 28: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Zn. ....	109
Πίνακας 29: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Sr. ....	110
Πίνακας 30: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το La.....	111
Πίνακας 31: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Au.....	112
Πίνακας 32: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το U.....	113

Πίνακας 33: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Cu. ....	114
Πίνακας 34: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Calconcarbonsaure για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ....	116
Πίνακας 35: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή D12 για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ....	118
Πίνακας 36: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ....	119
Πίνακας 37: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή 4-(2-pyridylazo) Resorcinol για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ....	121
Πίνακας 38: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Arsenazo III για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ....	122
Πίνακας 39: Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu. ...	124



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

**Σχήμα 1:** Σύγκριση μεμβράνης M1 και M2 σε 250 mL απιονισμένο νερό

**Σχήμα 2:** Σύγκριση μεμβρανών M1 και M2 σε 1L νερό βρύσης

**Σχήμα 3:** Σύγκριση μεμβρανών M1 και M2 με blowing

**Σχήμα 2:** Σύγκριση αποτελεσμάτων με μεμβράνη M2 για νερό βρύσης και απιονισμένο

**Σχήμα 5:** Μεμβράνη M2 σε 1L και 500 mL νερού βρύσης

**Σχήμα 6:** Σύγκριση αποτελεσμάτων για μεμβράνη M2

**Σχήμα 7:** Σύγκριση απόδοσης των δύο μετρήσεων των ίδιων δειγμάτων

**Σχήμα 8:** Αποτελέσματα μεμβρανών με και χωρίς silicone

**Σχήμα 9:** Επαναληπτικά αποτελέσματα για μεμβράνες με και χωρίς silicone

**Σχήμα 10:** Απεικόνιση χρόνου ισορροπίας της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση των ιόντων.

**Σχήμα 11:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Ca

**Σχήμα 12:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 9 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Fe

**Σχήμα 13:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Ni

**Σχήμα 14:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Zn

**Σχήμα 15:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Sr

**Σχήμα 16:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το La

**Σχήμα 17:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Au

**Σχήμα 18:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το U

**Σχήμα 19:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Cu

**Σχήμα 20:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Calconcarbonsaure για τις μεμβράνες EVA και M2

**Σχήμα 21:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Eriochrome Black T. για τις μεμβράνες EVA και M2

**Σχήμα 22:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol για τις μεμβράνες EVA και M2

**Σχήμα 23:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή 4-(2-pyridylazo) Resorcinol για τις μεμβράνες EVA και M2

**Σχήμα 24:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Arsenazo III για τις μεμβράνες EVA και M2

**Σχήμα 25:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate για τις μεμβράνες EVA και M2

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Επιστημών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με στήριξαν καθόλη την διάρκεια και συνεισέφεραν ο καθένας με τον δικό του τρόπο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της παρούσας εργασίας Καθηγητή Νικόλαο Καλλίθρακα –Κόντο για όλη την βοήθεια που μου προσέφερε από την πρώτη στιγμή που ξεκίνησε η συνεργασία μας. Αισθάνομαι πολύ τυχερή που έχω συνεργαστεί με έναν τόσο σπουδαίο άνθρωπο που με τις επιστημονικές του συμβουλές και υποδείξεις καθώς και με τον εξαιρετικό του χαρακτήρα και ήθος μου προσέφερε πολύτιμη γνώσεις. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για την κατανόηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για τον αρκετό χρόνο που αφιέρωσε καθόλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας ώστε να ολοκληρωθεί με επιτυχία. Του εύχομαι ολόψυχα να έχει κάθε προσωπική και οικογενειακή επιτυχία και ευτυχία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τα μέλη της επιτροπής την Επίκουρη Καθηγήτρια Δ. Πεντάρη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Μ. Κονσολάκη για τον χρόνο που μου αφιέρωσαν να βρίσκονται στην παρουσίαση της εργασίας και για τις πολύτιμες συμβουλές τους για την βελτίωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω ολόψυχα τους γονείς μου, Ευτύχη και Ιωάννα και τα αδέρφια μου, Χριστίνα και Παύλο, καθώς και τον σύντροφο μου Οδυσσέα για την υπομονή, την κατανόηση και την πολύτιμη στήριξη τους που όλο αυτό το διάστημα μου προσέφεραν αμέριστα. Χωρίς εκείνους να με στηρίζουν και να με ενθαρρύνουν σε κάθε μου απόφαση δεν θα είχα καταφέρει να βρίσκομαι εδώ και τους οφείλω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη και αγάπη μου!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εφαρμόστηκε μια μέθοδος χημικής ανίχνευσης και ανάλυσης στοιχείων (καθώς και της ανιοντικής ή κατιοντικής χημικής τους μορφής) τα οποία έχουν ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία, με την χρήση ανιοντικών και κατιοντικών μεμβρανών, η ανάλυση των οποίων πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής φθορισμομετρίας ακτίνων X (XRF).

Συγκεκριμένα η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει την δημιουργία εκλεκτικών μεμβρανών ιόντων, οι οποίες επιτρέπουν την επιλεκτική πρόσδεση του επιθυμητού στοιχείου πάνω σε μια μεμβρανική μήτρα πολυμερούς υλικού. Η πολυμερής δομή που χρησιμοποιείται (PVC/ EVA/ CTA) δημιουργεί ένα φιλμ το οποίο τοποθετείται στον πυθμένα, από λεπτό Mylar, πλαστικών κυλινδρικών δισκίων και έχει εμπλουτιστεί με κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια που προσδίδουν στην μήτρα κατάλληλες ιδιότητες και εκλεκτικότητα ως προς την ικανότητα πρόσδεσης των διαφόρων στοιχείων (περιλαμβάνει πλαστικοποιητή, συμπλοκοποιητή, ιονοφόρο και ανιοανταλλάκτη). Αυτή η τεχνική που εφαρμόστηκε έχει την ικανότητα άμεσης δέσμευσης των ιόντων μέσα από ένα οποιοδήποτε υδάτινο διάλυμα, όπως απιονισμένο, πόσιμο και θαλασσινό νερό.

Η ανάλυση των παραπάνω μεμβρανών έλαβε χώρα μέσω της τεχνικής XRF, η οποία παρόλο που χρησιμοποιείται για στοιχειακές αναλύσεις μόνο, με την συγκεκριμένη μεθοδολογία επιτρέπεται η διάκριση ανάμεσα σε διαφορετικές μορφές του ίδιου στοιχείου. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου επίσης είναι ο μικρός χρόνος ανάλυσης του κάθε δείγματος (5λεπτά), η βελτίωση των ελάχιστων ορίων ανίχνευσης, όπως επίσης και η ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων πριν την ανάλυσή τους.

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο της εργασίας αναλύεται εκτενέστερα η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X, οι αρχές λειτουργίας της, τα μέρη από τα οποία εξαρτάται ένα σύστημα φθορισμού ακτίνων X, οι παρεμποδίσεις που υπάρχουν κατά την ανάλυση όπως και οι εφαρμογές οι οποίες έχει αυτή η μέθοδος. Επιπλέον, γίνεται αναφορά και στην μέθοδο XRF, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στην έννοια της υπερμοριακής χημείας, της χημικής ειδοταυτοποίησης καθώς και στην δημιουργία συμπλοκών ενώσεων. Ο κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η εύρεση αντιδραστηρίων τα οποία θα έχουν την ικανότητα να δημιουργούν συμπλοκές ενώσεις με τα επιλεγμένα προς εξέταση στοιχεία. Για την πραγματοποίηση αυτού του σκοπού εξετάστηκαν 121 διαφορετικά αντιδραστήρια τα οποία προστέθηκαν τόσο σε ανιοντικές όσο και σε κατιοντικές εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων. Με αυτόν τον τρόπο τα αντιδραστήρια εξετάστηκαν όχι μόνο ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύσουν στην επιφάνεια

της μεμβράνης ένα επιλεγμένο στοιχείο, αλλά ως προς την μορφή στην οποία θα το δεσμεύσουν (ανιοντική/ κατιοντική).

Έπειτα, αναλύθηκαν τα στοιχεία Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, U, Cu και Au που έχουν επιλεχθεί και χρησιμοποιηθεί στην έρευνα για την ανεύρεση συμπλοκοποιητών οι οποίοι παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς αυτά. Στο κεφάλαιο 3 αναφέρονται οι ιδιότητες του κάθε στοιχείου, όπως επίσης και οι χρήσεις του, η τοξικότητα τους και η επικινδυνότητα των στοιχείων αυτών ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Το επόμενο κεφάλαιο αναφέρεται στα είδη των εκλεκτικών μεμβρανών που υπάρχουν και στην εξέλιξη τους. Επίσης, παρουσιάζονται οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ποιότητα μιας εκλεκτικής μεμβράνης και τα χαρακτηριστικά τα οποία θα πρέπει να διαθέτει μια τέτοια μεμβράνη έτσι ώστε να είναι αποδοτική. Επίσης, έχει γίνει αναφορά στους τομείς στους οποίους λαμβάνουν εφαρμογή τέτοιου είδους μεμβράνες. Επιπλέον, το κεφάλαιο περιλαμβάνει τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι εκλεκτικές μεμβράνες και κυρίως οι πολυμερείς οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και τον ρόλο τον οποίο κατέχει κάθε συστατικό στην παρασκευή μιας εκλεκτικής μεμβράνης.

Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο της εργασίας καταγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση της έρευνας. Αναφέρονται όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα έτσι ώστε να καταλήξουμε στην τελική και πιο αποτελεσματική μεθοδολογία, εξετάζοντας τη σύσταση των μεμβρανών, το χρόνο ο οποίος πρέπει το μεμβρανικό διάλυμα μετά την παρασκευή του να μείνει πριν χρησιμοποιηθεί για την καλύτερη απόδοση της μεμβράνης κλπ. Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα από όλους τους παράγοντες οι οποίοι συνυπολογίστηκαν στα πειράματα για να ληφθεί η τελική απόφαση της μεθοδολογίας που θα χρησιμοποιηθεί, και έπειτα καταγράφεται εκτενώς η τελική μεθοδολογία.

Στο 6<sup>ο</sup> και τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Αναγράφονται πίνακες που περιλαμβάνουν όλους τους συμπλοκοποιητές οι οποίοι ερευνήθηκαν και τα αποτελέσματά τους, τόσο για τις ανιοντικές μεμβράνες, όσο και για τις κατιοντικές. Επιπλέον, εμφανίζονται τα δέκα πιο αποδοτικά αντιδραστήρια για κάθε χημικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε, όπως και σύγκριση των αποδόσεων των ανιοντικών και κατιοντικών μεμβρανών για το κάθε στοιχείο. Για όλα τα αποτελέσματα που αναφέρονται υπάρχουν και σχηματικές απεικονίσεις. Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε και από τα σχετικά αποτελέσματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

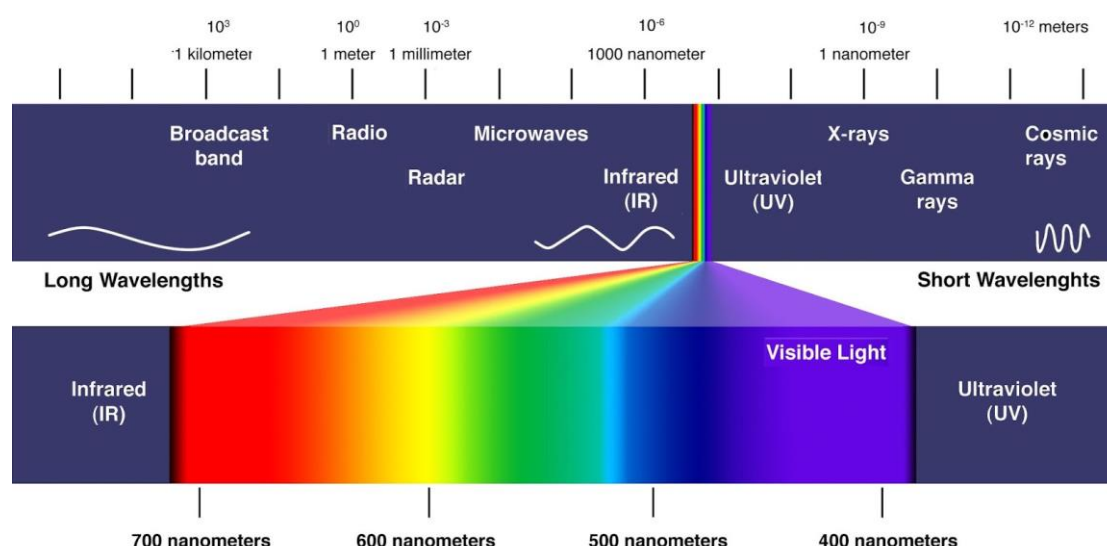
#### 1.1 Ακτίνες Χ

Οι ακτίνες-Χ παρατηρήθηκαν αρχικά από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm Röntgen το 1895, ο οποίος διαπίστωσε ότι όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας προσκρούει σ' ένα μεταλλικό στόχο μέσα σε κενό, μέρος της κινητικής ενέργειας μπορεί να μετατραπεί σε μια πολύ διεισδυτική μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αργότερα, το 1915 ο Max von Laue, οποίος ήταν επίσης φυσικός, ανακάλυψε ότι οι ακτίνες Χ περιθλώνται από περιοδικά διαταγμένα άτομα σ' έναν κρύσταλλο, με τον ίδιο τρόπο που περιθλάται και το φως από ένα γραμμικό φράγμα. Μετέπειτα, μελετήθηκαν οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ διαφόρων στοιχείων από τον Άγγλο φυσικό Henry Moseley, και βρέθηκε ότι τα εκπεμπόμενα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου.

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται από 0,1 – 25 Å. Τοποθετούνται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεταξύ των υπεριωδών (UV) και των ακτίνων γ. Η ενέργεια τους βρίσκεται στην περιοχή 1-50 keV και το μήκος κύματος λ υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση: [6], [11]

$$E_{\chi} = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad E_{\chi} \text{ (keV)} = \frac{1,24}{\lambda(\text{nm})}$$

Όπου  $E_{\chi}$ , η ενέργεια των ακτίνων –Χ σε keV,  $h$  η σταθερά του Planck και  $c$  η ταχύτητα του φωτός.



Εικόνα 1 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Υπάρχουν δυο τρόποι με τους οποίους μπορούν να δημιουργηθούν οι ακτίνες X, με τον ιονισμό των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων ( K ή L) ή με την απότομη επιβράδυνση ταχέως κινούμενων φορτισμένων σωματιδίων. Κατά την επιβράδυνση των σωματιδίων παράγεται ένα συνεχές φάσμα ακτίνων  $-X$ , το οποίο δίνει λίγες πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος. Αντίθετα, ο ιονισμός των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων ακολουθείται από την εκπομπή χαρακτηριστικής γραμμής ακτινοβολίας.

Οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X, λόγω του ότι τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Αυτό το φαινόμενο είναι η βάση της κρυσταλλογραφίας με ακτίνες X, μιας θεμελιώδους τεχνικής με την οποία παίρνουμε ολοκληρωμένη τρισδιάστατη πληροφορία για την ατομική δομή των μορίων. Ο βασικός όμως περιορισμός κατά την εφαρμογή αυτής της τεχνικής είναι η απαίτηση το υπό μελέτη δείγμα να βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή. [9]

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που έχει όμως διπλό χαρακτήρα. Πρώτον, έχουν τις ιδιότητες των κυμάτων, δηλαδή δείχνουν τυπικά χαρακτηριστικά κυμάτων όπως η περίθλαση και η διάθλαση και δεύτερον, έχουν τις ιδιότητες των σωματιδίων μπορώντας έτσι να συγκροτούν με άλλα σωματίδια και να αλληλεπιδρούν μαζί τους.

Η βασική τεχνική που χρησιμοποιούν οι ακτίνες X για αναλυτικούς σκοπούς στην χημική ανάλυση και σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF). Στην κρυσταλλογραφία η ανίχνευση γίνεται αφού έχουν διαχωριστεί οι παραγόμενες από το δείγμα ακτίνες X με βάση το μήκος κύματος, ενώ στην XRF ενεργειακής διασποράς ο διαχωρισμός των ακτίνων γίνεται μέσα στον ανιχνευτή με βάση την ενέργεια που έχουν. [11]

Η παραγωγή ακτίνων-X για αναλυτικούς σκοπούς γίνεται με τρεις βασικούς μεθόδους:

1. Βομβαρδισμό μεταλλικού στόχου με ηλεκτρόνια,
2. Ακτινοβολήση ενός στόχου (δείγμα) με πρωτογενή δέσμη ακτίνων-X υψηλής ενέργειας για την παραγωγή μιας δευτερογενούς δέσμης φθορισμού με ακτίνες X
3. Έκθεση του δείγματος σε μια ραδιενεργό πηγή που παράγει ακτίνες X.

Οι ακτίνες X έχουν πολλές ιδιότητες οι οποίες είναι οι εξής: [11]

- Προκαλούν φθορισμό ορισμένων σωμάτων
- Προσβάλουν τη φωτογραφική πλάκα
- Προκαλούν ισχυρό ιονισμό των αερίων
- Δεν μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο
- Προκαλούν το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Επιδρούν στα κύτταρα των οργανισμών
- Συνήθως έχουν μεγάλη διεισδυτική ικανότητα

- Η απορρόφηση των ακτίνων X αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων.

## 1.2. X-RAY

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X είναι μια όλο και πιο αποδεκτή μέθοδος κυρίως λόγω της ικανότητας της να προσδιορίζει ταυτόχρονα και γρήγορα στοιχεία από σχεδόν όλο τον περιοδικό πίνακα. ( $Z=14-92$ ). Επίσης, η μέθοδος έχει μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με όρια τα οποία κυμαίνονται στην περιοχή των  $\mu\text{g/g(ppm)}$ . [2]

Τα δείγματα τα οποία μπορούν να αναλυθούν με την XRF είναι υγρά όπως βιολογικά υγρά (αίμα, ούρα, κύτταρα, σάλιο), νερά (βρύσης, ποταμών, θαλασσινό νερό, λύματα, πόσιμο), καθώς επίσης και δείγματα πετρελαίου, και στερεά όπως, ζωικοί και φυτικοί ιστοί, μικροοργανισμοί, χώμα, ιζήματα, αερολύματα τοποθετημένα σε φίλτρα, φαρμακευτικές ενώσεις, συνθετικά υλικά και μέταλλα. Τα στερεά δείγματα θα πρέπει να βρίσκονται σε μορφή σκόνης για να μπορέσουν να αναλυθούν. [4], [2]

Η τεχνική αυτή έχει λάβει χώρα σε πολλούς τομείς όπως, στην ιατρική και την βιολογία (ακτινοδιαγνωστική, ακτινοθεραπεία) και στην βιομηχανία-κρυσταλλογραφία (στην εξέταση της τραχύτητας και ανομοιογένειας των σωμάτων και στην έρευνα της κρυσταλλικής δομής). Οι χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου όμως έχουν να κάνουν ως προς τον προσδιορισμό της σύστασης μεταλλικών κραμάτων και λεπτών υμενίων, ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα καθώς επίσης και την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης διότι είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης. [2], [11],[3]

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου που την ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες αναλυτικές μεθόδους είναι τα εξής: [2],[3]

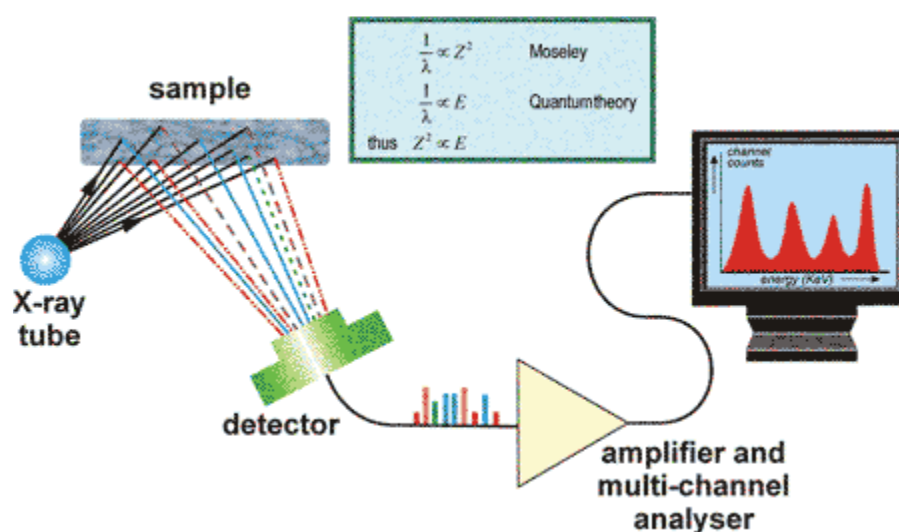
- Ικανότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων
- Μικρή κατανάλωση δείγματος
- Ικανότητα ανάλυσης μικροδειγμάτων ( $\mu\text{L}$  ή  $\text{mg}$ )
- Δεν απαιτείται καταστροφή ή μεταβολή της φάσης του δείγματος
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Ευρεία περιοχή ανάλυσης
- Απλή βαθμονόμηση με την χρήση εσωτερικών προτύπων
- Εύκολος χειρισμός
- Ικανότητα επί τόπου εκτέλεσης της ανάλυσης με κινητά όργανα



### 1.3 Αρχή λειτουργίας

Αρχικά στην φασματοσκοπία ακτίνων X χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόνια ως πηγή ενέργειας, αλλά οι απαιτήσεις υψηλού κενού, η απαίτηση για ηλεκτρικά αγώγιμα δείγματα και το πρόβλημα της πητικότητας ήταν σημαντικά εμπόδια, έτσι για να ξεπεραστούν το δείγμα τοποθετήθηκε έξω από την λυχνία παραγωγής ακτίνων X. Αυτή η διέγερση του δείγματος οδήγησε στην παραγωγή δευτερογενών ακτίνων X οι οποίες ονομάζονται Φθορίζουσες .[9], [6]

Η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτόμετρου XRF αποτελείται από τρία βασικά τμήματα: το τμήμα παραγωγής των ακτίνων X (Πηγή), τον Ανιχνευτή και το τμήμα καταγραφής δεδομένων.



Εικόνα 2 Διάταξη φασματοσκοπίας XRF

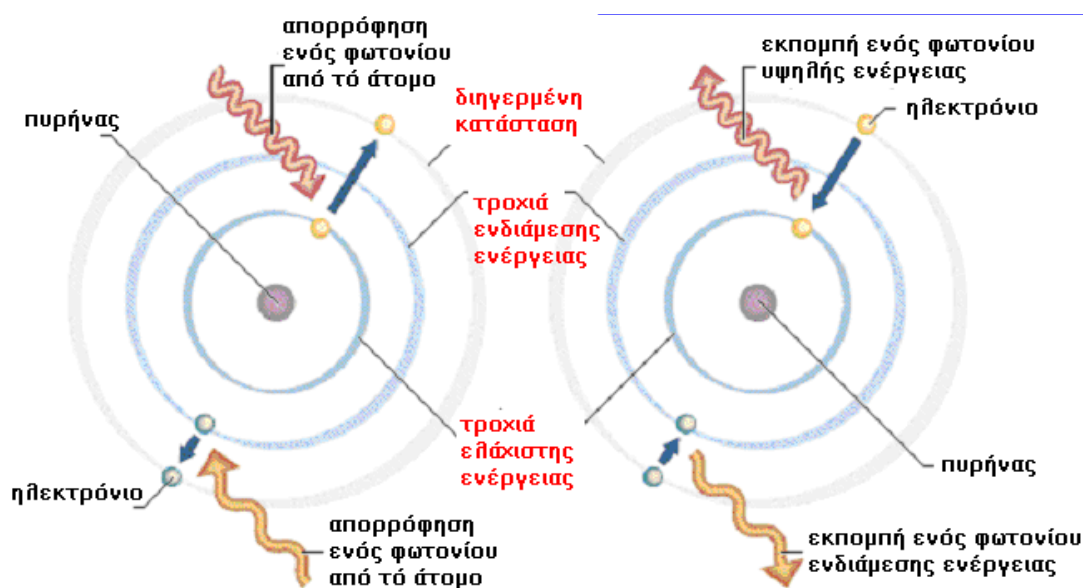
Το φασματοφωτόμετρο XRF εκμεταλλεύεται την ακτινοβολία που εκπέμπει το δείγμα και όχι αυτήν που απορροφά. Από τις πρωτογενείς ακτίνες που εκπέμπονται από την πηγή, εκπέμπονται χαρακτηριστικές δευτερογενείς ακτίνες από το δείγμα, ο λεγόμενος φθορισμός, των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων. Αυτές οι δευτερογενείς ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, στον οποίο μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο στην συνέχεια ανιχνεύεται στον ενισχυτή του σήματος όπου με την σειρά του μετατρέπεται σε αναλογικό σήμα για να καταγραφεί στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.[2], [11]

Κατά την ακτινοβόληση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορεί να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά, με την προϋπόθεση ότι η ενέργεια των φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα. Με αυτόν τον τρόπο το άτομο επέρχεται σε κατάσταση διέγερσης (ιονισμός). Έτσι, όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας παίρνει την θέση του και καλύπτει το κενό. [6],

Το κάθε άτομο αποτελείται από ηλεκτρόνια που κατανέμονται σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα. Η ενέργεια του κάθε ηλεκτρονίου εξαρτάται από τους κβαντικούς αριθμούς που το χαρακτηρίζουν. Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα L ή M μετακινούμενο στο κενό που έχει δημιουργηθεί στις εσωτερικές στοιβάδες K ή L θα επαναφέρει την σταθερότητα στο άτομο. Κατά την διαδικασία αποδιέγερσης το άτομο εκπέμπει την διαφορά ενέργειας μέσω δυο ανταγωνιστικών μηχανισμών, την εκπομπή ηλεκτρονίου Auger και την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας X. [2], [6]

Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger ή των χαρακτηριστικών ακτίνων X εξαρτώνται από τις στοιβάδες μεταξύ των οποίων παρατηρείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Κατά την διαδικασία της αποδιέγερσης, η προσπίπτουσα ενέργεια μεταφέρεται σε ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου του δείγματος, προκαλώντας την εκτίναξη του από το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). Καθώς επιτυγχάνεται αυτή η μετάβαση εκπέμπεται ένα φωτόνιο, γνωστό ως δευτερεύουσα ακτίνα X (φαινόμενο φθορισμού).[11], [12]

Η δευτερεύουσα ακτίνα X που παράγεται είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτίνας X καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο στοιβάδων μετάπτωσης όπως αναγράφεται και παραπάνω.



Εικόνα 3: Απορρόφηση ακτινοβολίας και εκπομπή ακτινοβολίας

Όπως αναφέρθηκε η αποδιέγερση συνοδεύεται από ακτινοβολία ή από το ηλεκτρόνιο Auger. Για κάθε στοιχείο και κάθε στοιβάδα μετρείται ένας χαρακτηριστικός λόγος  $\omega$  ο οποίος ονομάζεται απόδοση φθορισμού (fluorescence yield).

$$\omega = \frac{\text{αριθμός παραγόμενων ακτίνων } \chi}{\text{αριθμός ιοντισμών}}$$

ο λόγος  $\omega$  κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Υπάρχουν πίνακες οι οποίοι αναγράφουν τις αποδόσεις φθορισμού για τα διάφορα στοιχεία και οι τιμές τους ξεκινούν από πολύ μικρές για τα ελαφρά στοιχεία, φτάνοντας για τα στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού σχεδόν την μονάδα. Αυτό σημαίνει ότι όσο χαμηλότερο ατομικό αριθμό έχει ένα στοιχείο αποδιεγείρεται με τα ηλεκτρόνια Auger ενώ τα στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό με τις ακτίνες X.

#### 1.4 Αλληλεπίδραση ακτίνων X με την ύλη

Η ακτίνες X έχουν διάφορες αλληλεπιδράσεις με την ύλη όπως η απορρόφηση, η σκέδαση, η περίθλαση, η εκπομπή και η διάθλαση.

Όταν οι ακτίνες X διέρχονται από την ύλη μπορεί να συμβούν τα ακόλουθα:

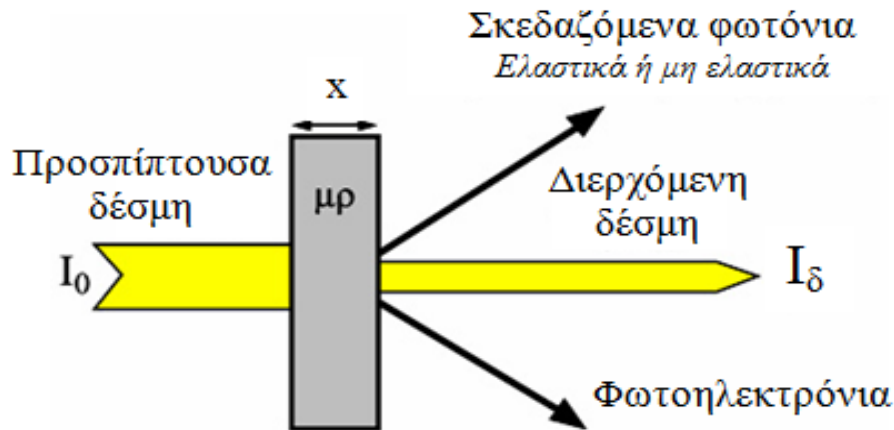
- Μη αλληλεπίδραση, κατά την οποία η ακτινοβολία διαπερνά την ύλη χωρίς καμία αλληλεπίδραση.
- Φωτοηλεκτρική απορρόφηση η οποία συνδέεται με την παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων, με την φθορισμό και με την παραγωγή ηλεκτρονίων Auger.
- Σκέδαση Compton, ένα φαινόμενο που συνδέεται με την παραγωγή φωτοηλεκτρονίων και δευτερογενών φωτονίων με μικρότερη.
- Ελαστική σκέδαση, κατά την οποία τα φωτόνια της πρωτογενούς ακτινοβολίας εκτρέπονται από την πορεία τους διατηρώντας την ενέργεια τους.

##### 1.4.1 Απορρόφηση ακτίνων X

Η απορρόφηση των ακτίνων X είναι ανάλογη με την απορρόφηση σε άλλες περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, με μόνη σημαντική διαφορά την περικλειόμενη ενέργεια. Στην διαδικασία απορρόφησης η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου μοιράζεται μεταξύ της κινητικής ενέργειας του διωγμένου ηλεκτρονίου και της δυναμικής ενέργειας που απόχτησε το διεγερμένο ιόν.

Η απορρόφηση των ακτίνων X από την ύλη οφείλεται σε τρία φαινόμενα:

1. Ελαστική σκέδαση η οποία είναι η αλλαγή της διεύθυνσης χωρίς όμως να υπάρξει απώλεια ενέργειας.
2. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο όπου είναι μια κβαντική διεργασία κατά την οποία απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από μια επιφάνεια όταν προσπέσει σε αυτή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τέτοια ώστε τα ηλεκτρόνια να καταφέρουν να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί.
3. Ανελαστική σκέδαση δηλαδή αλλαγή της διεύθυνσης με ασθενέστερη ενέργεια από τις ακτίνες X. [2], [12]



Εικόνα 4: Πιθανότητες αλληλεπίδρασης ακτίνων X με την ύλη

Κατά την διαδρομή την οποία πρέπει να διανύσουν οι ακτίνες X ώστε να φτάσουν στον ανιχνευτή, ένα μέρος τους απορροφάται σύμφωνα με την σχέση:

$$N = N_0 * e^{-\mu.d.x}$$

όπου  $N_0$  είναι ο αρχικός αριθμός ακτίνων X,  $N$  ο αριθμός των ακτίνων X που πέρασαν μέσα από το υλικό που απορροφά,  $\mu$  ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης,  $d$  η πυκνότητα του υλικού μέσα από το οποίο διέρχονται και  $x$  το μήκος που διανύουν. Το γινόμενο  $d*x$  έχει μονάδες μάζας ανά επιφάνεια και λέγεται επιφανειακή πυκνότητα. Ο συντελεστής μαζικής απορρόφησης συνήθως μετριέται σε  $\text{cm}^2/\text{g}$  και εξαρτάται τόσο από την ενέργεια της διερχόμενης ακτινοβολίας όσο και από το στοιχείο που απορροφά. Ο συντελεστής αυτός μειώνεται όσο αυξάνει η ενέργεια των ακτίνων X και όσο μειώνεται ο ατομικός αριθμός του απορροφητή.

Οι ακτίνες X υφίστανται απορρόφηση όχι μόνο κατά τη διαδρομή τους μέσα από τον αέρα, αλλά και πριν την έξοδο τους από το δείγμα και κατά την είσοδο τους στον ανιχνευτή. Σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση των ακτίνων X έχει το αναλυόμενο στοιχείο, καθώς ανάλογα με αυτό αλλάζει δραστικά και η απορρόφηση των ακτίνων X. [2], [11]

#### 1.4.2. Εκπομπή φθορισμού

Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης και την απορρόφηση από το υλικό. Αυτό όμως περιγράφει την παραγωγή ενός κενού σε μια εσωτερική ηλεκτρονιακή στοιβάδα και το κενό αυτό καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας. Επομένως, η ενεργειακή διαφορά της δέσμησης των δύο ηλεκτρονιακών στοιβάδων μπορεί να προκαλέσει

άμεση εκπομπή της ενέργειας ως ακτίνες X που είναι χαρακτηριστική ακτινοβολία.

Μια ακόμα δυνατότητα είναι η εκπομπή ως ηλεκτρόνια Auger, όπου σε αυτή την περίπτωση, η ενεργειακή διαφορά μεταφέρεται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο. Μπορεί να συμβεί μόνο μία από τις δύο διαδικασίες και η πιθανότητα εκπομπής ακτίνων X ονομάζεται απόδοση φθορισμού. [2], [10]

### 1.4.3 Διάθλαση

Ο δείκτης διάθλασης των ακτίνων X είναι ο εξής:

$$N = 1 - \delta - i\beta$$

Όπου  $\delta$  είναι η απόκλιση του συντελεστή διάθλασης από το 1,  $i\beta$  το φανταστικό μέρος του. Ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου 1 για όλα τα υλικά και εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα, άρα η διαφορά των δεικτών διάθλασης είναι πολύ μικρή.

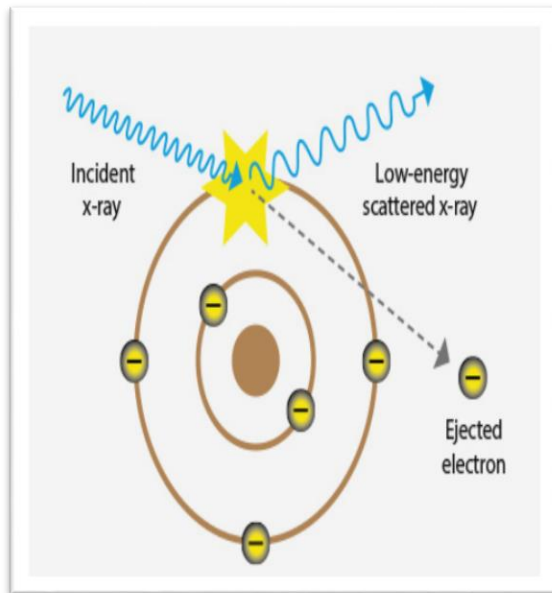
### 1.4.4 Σκέδαση

Οι ακτίνες X σκεδάζονται στα ηλεκτρόνια και η σκέδαση περιγράφεται από την ηλεκτρομαγνητική θεωρία και από το μοντέλο σωματιδίων των φωτονίων ακτίνων X. Η ηλεκτρομαγνητική θεωρία περιγράφει την ελαστική σκέδαση όπως την σκέδαση των ακτίνων X χωρίς όμως απώλεια ενέργειας και αυτή η σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Rayleigh. Επιπλέον, κατά την σύγκρουση, το φωτόνιο μεταφέρει ενέργεια και ορμή στο ηλεκτρόνιο και η απώλεια ενέργειας του φωτονίου εξαρτάται από την γωνία σκέδασης. Σε αυτή την περίπτωση όπου το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει χάσει ενέργεια, η σκέδαση ονομάζεται ανελαστική ή σκέδαση Compton.

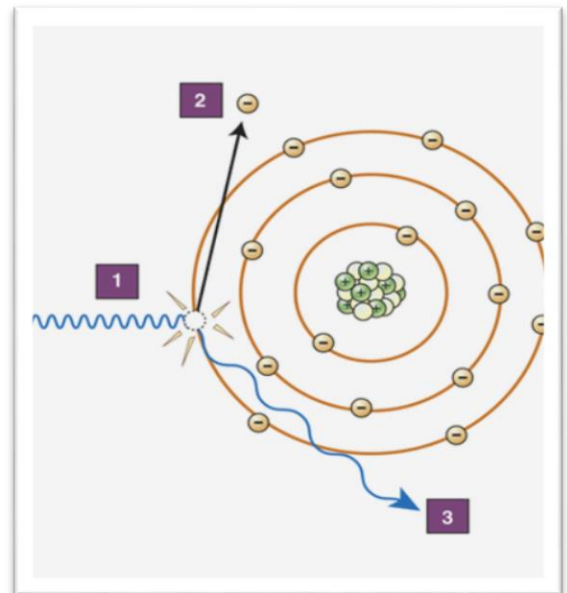
Η απώλεια ενέργειας των φωτονίων εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και τη γωνία σκέδασης και η ενεργειακή διαφορά παρουσιάζεται σε σχέση με την απόσταση από την πηγή σε κάθε διεύθυνση σκέδασης. Για γωνίες κοντά στο  $0^\circ$ , εάν το φωτόνιο δεν χτυπήσει το ηλεκτρόνιο τότε δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας. Ενώ στις μικρότερες γωνίες σκέδασης, ένα μικρό μέρος της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο. Επίσης, η μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας πραγματοποιείται με απευθείας σύγκρουση του φωτονίου με το ηλεκτρόνιο, όπως σε μια γωνία σκέδασης  $180^\circ$ . Σε αυτή την περίπτωση ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο και η μετάπτωση Compton έχει μεγάλη τιμή.

Όσο αφορά την ένταση της ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης, αυτή εξαρτάται από το υλικό και ειδικότερα από τον ατομικό αριθμό. Στην ελαστική σκέδαση δεν υπάρχει επιρροή από το υλικό, ενώ στην ανελαστική σκέδαση κύριο ρόλο έχει το υλικό. Σε ότι αφορά τον ατομικό αριθμό έχει φανεί ότι η ανελαστική

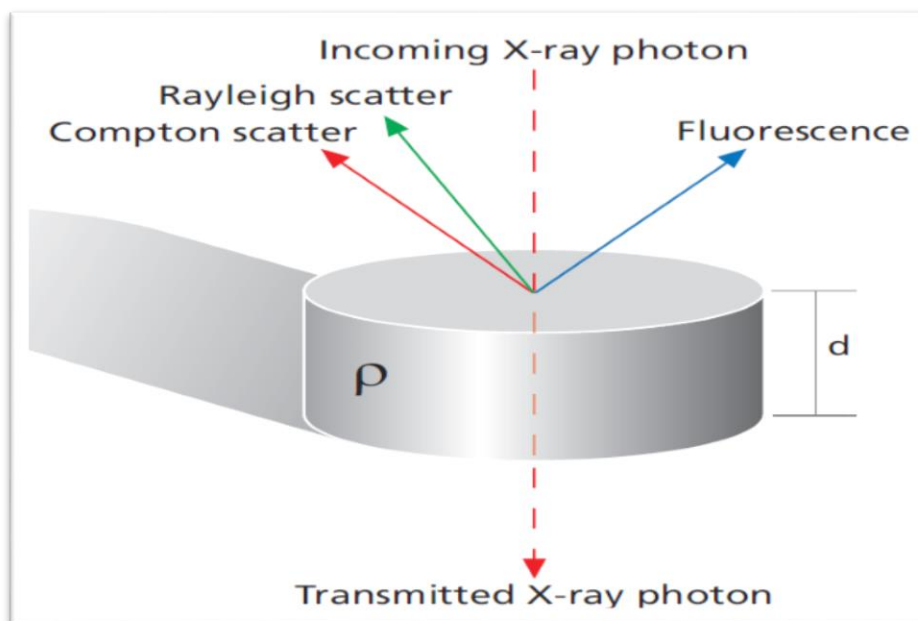
σκέδαση για τα ελαφρύτερα στοιχεία έχει μεγαλύτερη ένταση και μειώνεται με τη αύξηση του ατομικού αριθμού. [10]



Εικόνα 5: Μετάπτωση Compton



Εικόνα 6: Σκέδαση Rayleigh



Εικόνα 7: Οι τρεις βασικές αλληλεπίδρασης την ύλης με τις ακτίνες

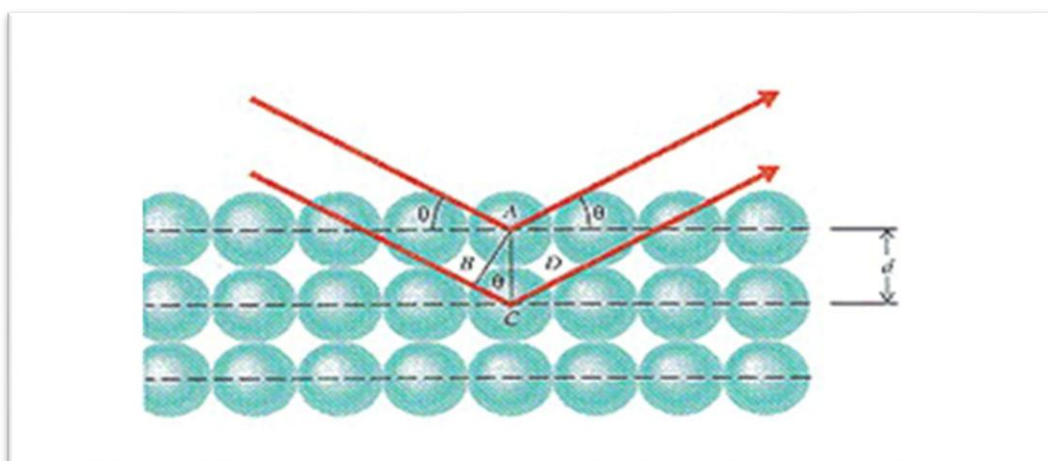
### 1.4.5 Περίθλαση

Η περίθλαση είναι μία διαδικασία κατά την οποία μια δέσμη παράλληλων ακτίνων κάμπτεται καθώς διέρχεται διαμέσου ενός λεπτού εμποδίου ή μικρής σχισμής.

Κατά την περίθλαση των ακτίνων X ερμηνεύτηκε η φύση των ακτίνων X και δόθηκε η δυνατότητα ανάλυσης της δομής των υλικών. Ο νόμος του Bragg έχει τρεις παραμέτρους, όπου, όταν ο ένας είναι σταθερός και ο άλλος μπορεί να μετρηθεί, τότε υπολογίζεται ο τρίτος. Ο νόμος του Bragg περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων και  $\theta$  η γωνία σκέδασης.



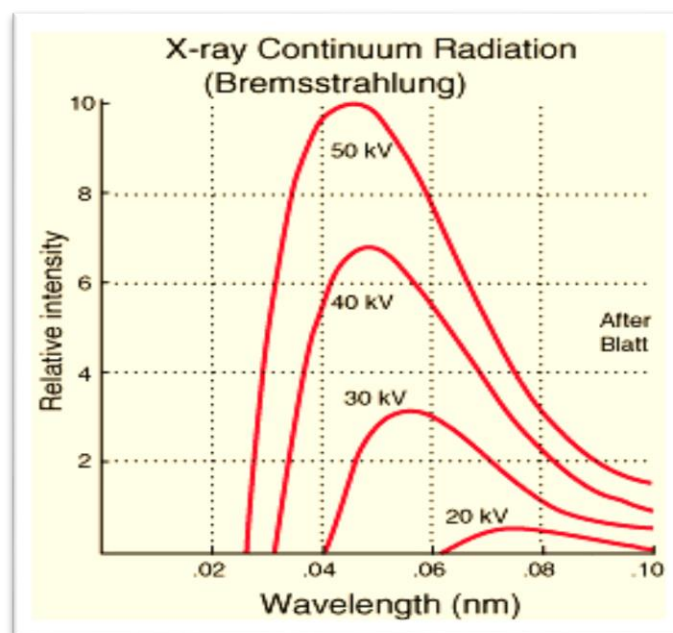
Εικόνα 8: Περίθλαση ακτίνων X κατά τον νόμο του Bragg

### 1.5 Φάσμα φθορισμού ακτίνων X

Σε ένα ενεργειακό φάσμα κατά την ανάλυση ενός δείγματος καταγράφονται οι ακτίνες X που προέρχονται από την πηγή, οι οποίες σκεδάζονται στο δείγμα ή σε άλλα υλικά του συστήματος και οι χαρακτηριστικές ακτίνες X, οι οποίες εκπέμπονται από το δείγμα ή από υλικά του συστήματος λόγω του φαινομένου του φθορισμού. Κατά την διαδικασία μέτρησης των φασμάτων φθορισμού παρατηρούνται όμως στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές του δείγματος οι οποίες είναι οι εξής:



- Γραμμές σκέδασης Rayleigh (ελαστική σκέδαση): προέρχονται από την πηγή ή τον στόχο και δεν προκαλούν φθορισμό, καθώς επίσης η ενέργεια τους δεν χάνεται κατά τη σύγκρουση, εμφανίζονται ως κορυφές μέσα στο φάσμα.
- Γραμμές σκέδασης Compton (ανελαστική σκέδαση): προέρχονται επίσης από την πηγή ή τον στόχο χωρίς να προκαλέσουν φθορισμό η ενέργεια τους όμως χάνεται κατά την σύγκρουση.
- Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks): Όταν μέρος του φθορισμού του πυριτίου του ανιχνευτή διαφύγει και εμφανίζεται σαν κορυφή στο φάσμα.
- Γραμμές Αθροίσματος (Sum Peaks): Όταν δύο φωτόνια χτυπήσουν τον ανιχνευτή ταυτόχρονα, τότε ο φθορισμός αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια.
- Συνεχές φάσμα εκπομπών ακτίνων X -Γραμμές πέδησης (Bremsstrahlung): Τα συνεχή φάσματα παράγονται από τον βομβαρδισμό με φορτισμένα σωματίδια μεταλλικών στόχων, δεν εμφανίζονται όταν οι ακτίνες X προέρχονται από δευτερογενώς ακτινοβολήση με ακτίνες X υψηλής ενέργειας και επιπλέον, όσο αυξάνει ο ατομικός αριθμός τόσο αυξάνει και η ένταση του συνεχούς φάσματος. Οφείλεται στην απότομη μεταβολή της ταχύτητας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση στο υλικό. Στην ουσία ένα κινούμενο ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με ηλεκτρικό ρεύμα και η απότομη μεταβολή της ταχύτητας του ηλεκτρονίου θα αντιστοιχεί σε απότομη μεταβολή της έντασης του ρεύματος, άρα η επιβράδυνση του ηλεκτρονίου συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας με συνεχές φάσμα. [12], [10]

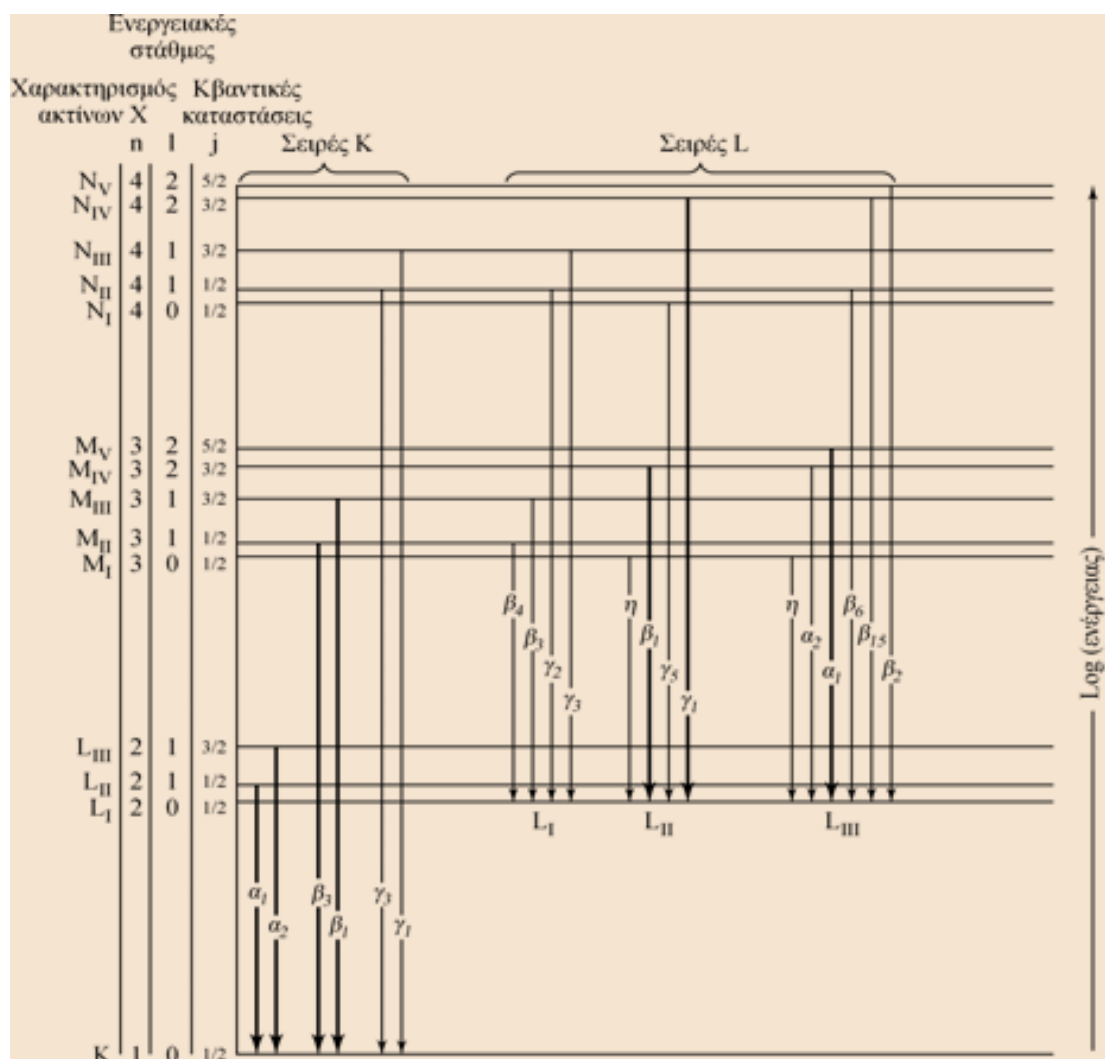


Εικόνα 9: Συνεχές φάσμα εκπομπών ακτίνων X





Η ονομασία κάθε φασματικής γραμμής δίνεται ανάλογα με την ενεργειακή στάθμη από την οποία προήλθε το ηλεκτρόνιο και έπειτα από την ενεργειακή στάθμη και τους δευτερεύοντες κβαντικούς αριθμούς της στοιβάδας από την οποία προέρχεται το ηλεκτρόνιο που συμπληρώνει την κενή θέση. Κάθε στοιβάδα έχει υποστοιβάδες, η διέγερση ενός στοιχείου με την μετακίνηση του ηλεκτρονίου από την στοιβάδα K, δίνει την σειρά στις υποστοιβάδες K και αντίστοιχα με την μετακίνηση από την L στοιβάδα έχουν σειρά οι υποστοιβάδες L.



Εικόνα 11: Κυριότερες φασματικές γραμμές και οι αντίστοιχες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις

## 1.6 Φασματικές Παρεμβολές

Κατά την μέτρηση των φασμάτων της XRF υπάρχουν πολλές παρεμβολές οι οποίες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

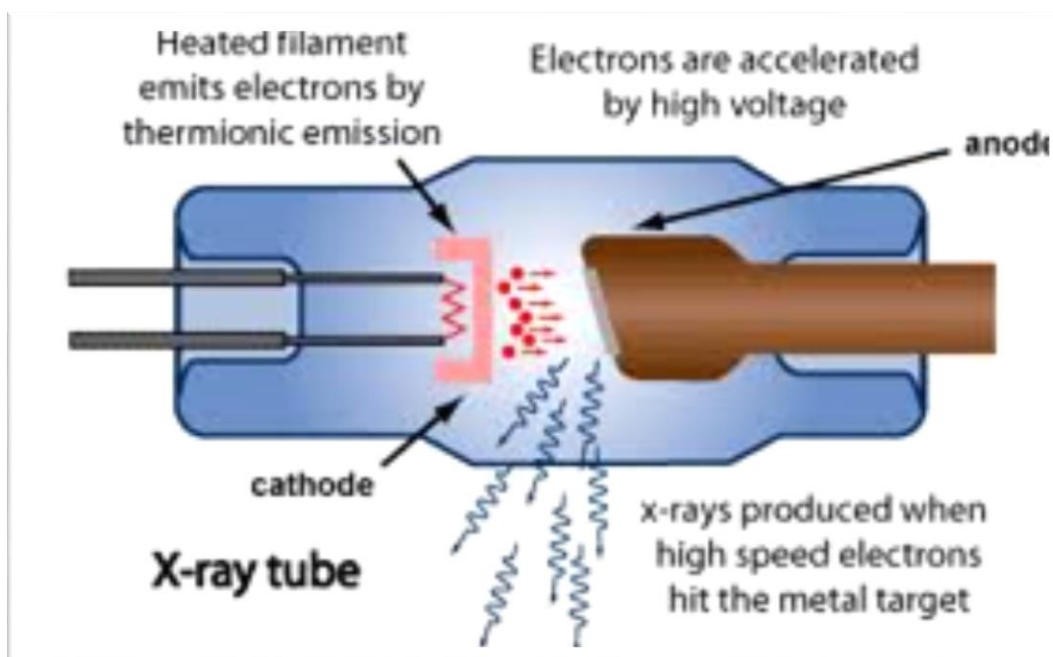
1. Στις Φασματικές παρεμβολές, όπου πρόκειται για κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα και επικαλύπτουν τις κορυφές του στόχου. Μπορεί δηλαδή να συμβεί αλληλοεπικάλυψη των γραμμών K και L για κάποια στοιχεία ή αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών. Συνήθως μπορεί όμως να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα με κατάλληλη ανάλυση από τον ανιχνευτή και να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των επικαλυπτόμενων φασματικών γραμμών.
2. Στις Περιβαλλοντικές παρεμβολές, πολλές φορές ο αέρας απορροφά τις ακτίνες X που είναι ασθενείς και έτσι δεν ανιχνεύονται οι κορυφές για τα κάποια ελαφρά στοιχεία τα οποία εκπέμπουν ασθενείς ακτίνες X. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος ο αέρας εμπλουτίζεται με He ή δημιουργείται κενό αέρος με κατάλληλη αντλία κενού.
3. Στις Παρεμβολές της μήτρας, στις παρεμβολές αυτής της κατηγορίας εμφανίζονται φαινόμενα απορρόφησης ή και ενίσχυσης. Η απορρόφηση συμβαίνει όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά ή σκεδάζει των φθορισμό του προς ανάλυση στοιχείου, ενώ η ενίσχυση συμβαίνει όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν ένα άλλο στοιχείο, ενισχύοντας το σήμα του. [2], [11], [10]

## 1.7 Πηγές ακτίνων X

Η παραγωγή των ακτίνων X πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους όπως με τη χρήση ραδιενεργών ισότοπων, διατάξεων σύγχροτρου ή μιας λυχνίας παραγωγής ακτίνων X. Ο πιο χρησιμοποιημένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η λυχνία η οποία προκαλεί την επιτάχυνση μιας δέσμης ηλεκτρονίων και την πρόσπτωση σε ένα μέταλλο. Η πιο χρησιμοποιημένη πηγή ακτίνων X είναι η λυχνία Coolidge, η οποία παράγει συνεχές φάσμα ακτίνων X από μια δέσμη ηλεκτρονίων.

Μια κάθοδος βολφραμίου (που χρειάζεται να ψύχεται) παράγει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται σε μεγάλες ταχύτητες από ένα ηλεκτρικό πεδίο 50 – 70 kV. Όταν τα ηλεκτρόνια προσκρούσουν στην άνοδο-στόχο (αντικάθοδος) 1-2% της κινητικής τους ενέργειας μετατρέπεται σε ακτίνες X σαν αποτέλεσμα την απότομης επιβράδυνσης τους. Το υπόλοιπο 98 με 99% της ενέργειας χάνεται σαν θερμότητα και γι' αυτό τον λόγο απαιτείται και η ψύξη της ανόδου-στόχου. Οι δε παραγόμενες ακτίνες X παρατηρούνται υπό γωνία. Τα φάσματα που παράγονται την εκπομπής ακτίνων X μπορεί να είναι συνεχή ή ασυνεχή ή ακόμα και συνδυασμός και των δύο.[6],[11],[13] Κάθε στερεό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν

αντικάθοδος, τα πιο χρησιμοποιημένα όμως είναι ο χαλκός, το μολυβδένιο και το βολφράμιο. .



Εικόνα 12: Λυχνία Coolidge για την παραγωγή ακτίνων X

Τα ραδιοϊσότοπα είναι είτε φυσικά είτε τεχνητά και τα χαρακτηριστικά που κυρίως ενδιαφέρουν στα ραδιοϊσότοπα είναι η ένταση της πηγής, ο χρόνος ημιζωής τους, οι χαρακτηριστικές ακτίνες που εκπέμπουν και το οικονομικό κόστος τους. Με αυτόν τον τρόπο παραγωγής ακτίνων X μπορούν να ιονιστούν μόνο εκείνα τα στοιχεία που έχουν ενέργεια ιονισμού μικρότερη από τις πρωτογενείς ακτίνες. [13]

Οι λυχνίες υπερτερούν ως προς τα ραδιοϊσότοπα λόγω των παρακάτω πλεονεκτημάτων τους:

- Εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση σε πρωτογενείς ακτίνες X
- Παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποικιλία ενεργειών ακτίνων X ανάλογα της επιλογής της ανόδου και της τάσης λειτουργίας.
- Παρέχουν την δυνατότητα διακοπής των ακτίνων X αν κλείσει η ηλεκτρική παροχή
- Έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε αντίθεση με τα ραδιοϊσότοπα τα οποία αποδιδέγονται συνεχώς και η ένταση τους μειώνεται στο μισό όταν περνάει χρόνος ίσος με τον χρόνο ημιζωής τους. [6]

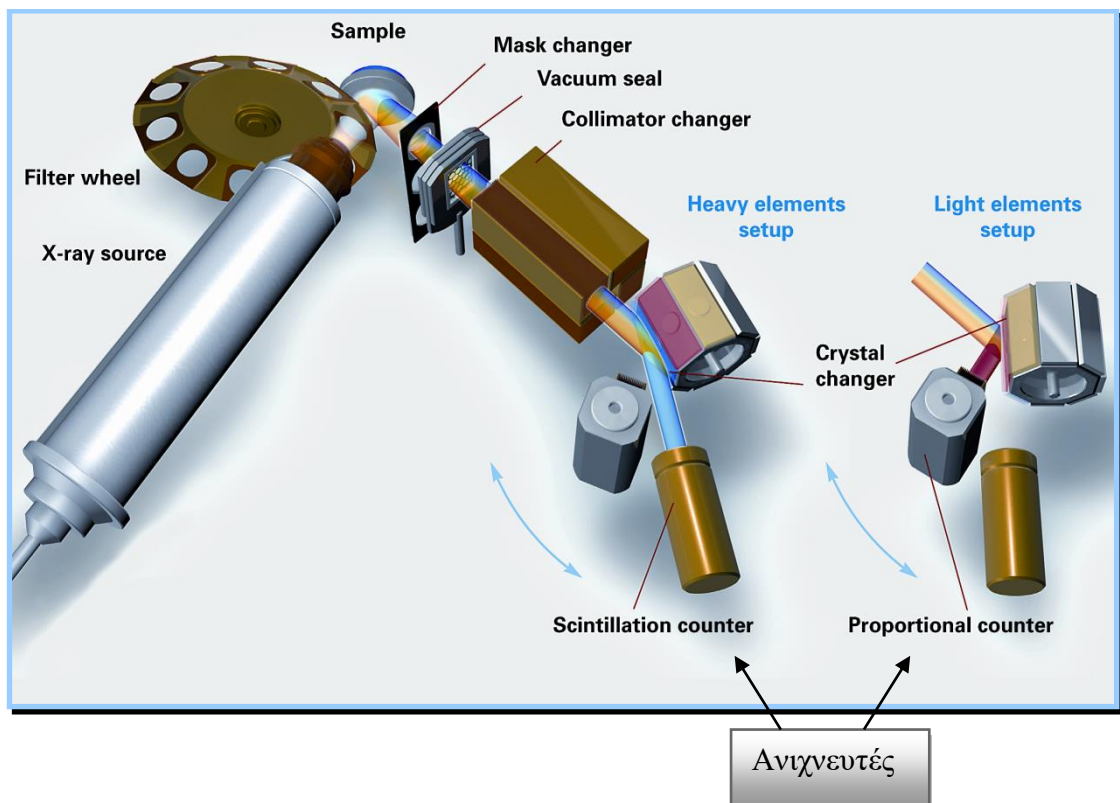
## 1.8 Ανιχνευτές ακτίνων X

Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X οι ανιχνευτές χαρακτηρίζονται από την ενεργειακή ικανότητα τους και από την απόδοσή τους. Στην ουσία ο ανιχνευτής μετατρέπει τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα σε ηλεκτρικά σήματα, από τα οποία μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια και η ένταση των ακτίνων X.

Η ανίχνευση των ακτίνων X γίνεται με την χρήση αναλογικών ανιχνευτών και ανιχνευτών σπινθηριστών, είτε με την χρήση ημιαγωγών ακτίνων X οι οποίοι είναι οι πιο διαδεδομένοι λόγω της καλύτερης διακριτικής ικανότητάς τους, δίνοντας τους την δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης των στοιχείων του δείγματος.

Οι ανιχνευτές ημιαγωγοί αποτελούνται από κρυστάλλους πυριτίου (Si(PIN)) που μπορεί να περιέχει και πρόσμιξη λιθίου (Si(Li)) ή από κρυστάλλους γερμανίου (Ge(in)). Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ως ημιαγωγικό υλικό στο οποίο έχει προστεθεί και λίθιο για την αύξηση της μετακίνησης των φορέων φορτίου. Η λειτουργία του βασίζεται στον ιονισμό του πυριτίου από τις προσπίπτουσες ακτίνες X. Οι μεταφορείς φορτίου είναι τα ηλεκτρόνια τα οποία φέρουν αρνητικό φορτίο και οι οπές με θετικό φορτίο που κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στον ανιχνευτή. Το ολικό φορτίο που συλλέγεται στον ανιχνευτή εμφανίζεται ως πτώση τάσης που ενισχύεται, ανιχνεύεται και είναι ανάλογη ως προς την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X.

Ένα μειονέκτημα το οποίο είχαν αυτοί οι ανιχνευτές ήταν ότι η απαίτηση πολύ υψηλών θερμοκρασιών και για την ψύξη τους χρησιμοποιούνταν υγρό άζωτο. Πλέον, όμως έχουν αναπτυχθεί ανιχνευτές που λειτουργούν με ηλεκτρική ψύξη και η παρουσία του υγρού αζώτου είναι περιττή. [11], [6]



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

**Πίνακας 1:** Χαρακτηριστικές επιδόσεις των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων Χ

## 1.9 Προετοιμασία δείγματος

Το δείγμα μπορεί να αναλυθεί απευθείας στην στερεή του κατάσταση είτε υπό μορφή σκόνης είτε υπό μορφή επίπεδης επιφάνειας.

Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων απαιτείται η προετοιμασία των δειγμάτων έτσι ώστε τα φυσικά τους χαρακτηριστικά να είναι συγκεκριμένα κάθε φορά.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος από μια κατεύθυνση, αλλά η εκπεμπόμενη από το δείγμα μετέπειτα ακτινοβολία γίνεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Το τελικό όμως φάσμα προέρχεται από την καταγραφή την εκπεμπόμενης ακτινοβολίας που μπορεί να εντοπίσει ο ανιχνευτής. Στον ανιχνευτή θα φτάσουν οι ακτίνες που απομακρύνονται από το δείγμα υπό συγκεκριμένη γωνία. Γι αυτό τον λόγο η μορφή του δείγματος έχει σημαντικό ρόλο στην ανάλυση.

Το πιο σημαντικό στην προετοιμασία του δείγματος είναι η μορφολογική ομοιογένεια του, διότι αυτό σημαίνει ότι η ακτινοβολία προσπίπτει και επανεκπέμπεται ομοιόμορφα, σε κοντινές γωνίες, έχοντας σαν αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας να εντοπίζεται από τον ανιχνευτή. Σε αντίθετη περίπτωση όπου το δείγμα είναι ανομοιογενές η ακτινοβολία προσπίπτει σε διάφορα σημεία της επιφάνειας και επανεκπέμπεται σε διαφορετικές γωνίες μέσα στον χώρο με αποτέλεσμα την αδυναμία του ανιχνευτή να τις εντοπίσει.

Σημαντικός παράγοντας για την ακρίβεια της μέτρησης είναι επίσης τα μήκη κύματος, διότι τα μεγαλύτερα μήκη κύματος διεισδύουν σε μικρότερη απόσταση από την επιφάνεια. Η απορρόφηση των ακτίνων Χ είναι αποδοτικότερη σε κοντινές αποστάσεις, με αποτέλεσμα τα μέρη του δείγματος τα οποία βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια έχουν σημαντικότερο ρόλο στην μετρούμενη εκπομπή. Για να είναι καλά ομογενοποιημένο ένα δείγμα γενικά πρέπει τα πρώτα μμ της επιφάνειας του δείγματος να είναι αντιπροσωπευτικά της συνολικής σύστασης του.

Για τα στερεά δείγματα απαιτείται η κοσπινοποίηση του δείγματος μέχρι τον σχηματισμό μικρών κόκκων < 50μm, και η συμπίεση του μέσα σε δειγματολήπτη από αλουμίνιο ή βορικό οξύ. Έπειτα, για την ανάλυση του το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δοχείο στον πυθμένα του οποίου υπάρχει ένα πλαστικό φιλμ, δημιουργώντας



ένα δισκίο λείας επιφάνειας διαμέτρου 1-3 cm. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται και η προσθήκη κάποιου συγκολλητικού (όπως πολυβινυλαλκοόλης, ουρίας, κυτταρίνης), για την καλύτερη σταθερότητα του δισκίου.

Στην περίπτωση ανάλυσης μεταλλικών δειγμάτων, τα δείγματα πρέπει να κοπούν έτσι ώστε να έχουν επίπεδη επιφάνεια, ενώ τα υγρά δείγματα αναλύονται απευθείας σε δοχεία έχοντας όμως υψηλές συγκεντρώσεις των αναλυόμενων στοιχείων. Επιπλέον, στην περίπτωση ανάλυσης λεπτών στερεών υπολειμμάτων ή βαφών χρησιμοποιούνται φίλτρα τα οποία αναλύονται απευθείας χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Ένας άλλος τρόπος ανάλυσης δειγμάτων είναι η δημιουργία τηγμάτων σε μορφή δίσκων κυρίως για τον προσδιορισμό Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe σε εδάφη και πυριτικά υλικά. Σε αυτή την περίπτωση το δείγμα τήκεται σε 950 °C σε συγκεκριμένες αναλογίες 0,28gr εδάφους : 1.5 gr μείγματος. [11],[6], [2], [8]



Εικόνα 13: Τήγματα σε μορφή δισκίων για την ανάλυση με XRF

### 1.10 Ποσοτική και ποσοτική ανάλυση

Για την ποσοτική ανάλυση πρέπει πρώτα να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που οφείλονται στα φαινόμενα της απορρόφησης ή της ενίσχυσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα συστατικά της μήτρας του δείγματος. Η τεχνικές με τις οποίες αντιμετωπίζεται αυτό το πρόβλημα είναι:

- ❖ Η βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα.
- ❖ Η χρήση εσωτερικών προτύπων.
- ❖ Η αραίωση των δειγμάτων και πρότυπων δειγμάτων.

Για να προσδιοριστεί ποσοτικά ένα δείγμα απαιτείται η βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας συγκεντρώσεων. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται από την μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει όσο το δυνατόν περισσότερο με εκείνη του πρότυπου δείγματος. Σημαντικό είναι επίσης για την ακρίβεια της βαθμονόμησης να υπάρχει μια σταθερή μορφολογία και γεωμετρία κατά την παρασκευή και την τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα φθορισμού ακτίνων X. [3]

Αυτό που μετριέται κατά την ποσοτική ανάλυση είναι η ένταση μιας ή περισσότερων χαρακτηριστικών γραμμών ενός στοιχείου. Γι' αυτό τον λόγο είναι

απαραίτητη η χρήση των πρότυπων δειγμάτων γνωστής περιεκτικότητας, διότι οι εντάσεις των γραμμών επηρεάζονται από τα κύρια στοιχεία του δείγματος, οπότε το δείγμα συγκρίνεται με ένα πρότυπο της ίδιας σύστασης.

Τα στάδια τα οποία περιλαμβάνονται κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό περιλαμβάνουν την προετοιμασία του δείγματος, τη διέγερση, εκπομπή και μέτρηση της έντασης των φασματικών γραμμών του στοιχείου και τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων με βάση την ένταση των φασματικών γραμμών.

Ενώ κατά την ποιοτική ανάλυση αυτό που καθορίζει το στοιχείο είναι η ενέργεια ή το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και μπορεί να προσδιορισθεί μέσα σε 1-10min για πολλά στοιχεία ταυτόχρονα. Στην ουσία αυτό που μας δίνει την ποιοτική ανάλυση ενός στοιχείου είναι οι φασματικές γραμμές που αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις  $K_{\alpha}$  ή  $L_{\alpha}$  όπου με την βοήθεια κατάλληλων πινάκων προκύπτει το αντίστοιχο στοιχείο. Για την πραγματοποίηση της ποιοτικής ανάλυσης απαιτούνται δυο κύριες φασματικές γραμμές του στοιχείου σε αυτή την αναλογία εντάσεων.

Δυσκολίες οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν κατά την ταυτοποίηση ενός στοιχείου αποτελούν η απορρόφηση της έντασης μιας γραμμής ενός στοιχείου από ένα άλλο στοιχείο του δείγματος ή η επικάλυψη γραμμών μεταξύ διαφορετικής τάξης ακτινοβολίας, οι οποίες όμως διαχωρίζονται με βάση το μήκος κύματος τους και με την βοήθεια ενός αναλυτή ύψους παλμών.

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οι οποίες μπορούν να προσδιοριστούν με την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF), καθορίζονται από τα όρια ανίχνευσης του συστήματος και από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου. Τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται μεταξύ 10 – 100 ppm. [11], [2], [9]

### **1.11 Μέθοδος Ολικής ανάκλασης (TXRF)**

Τα τελευταία χρόνια έχει μεγάλη εφαρμογή η μέθοδος ολικής ανάκλασης, η οποία σχετίζεται κυρίως με μικρές γωνίες πρόσπτωσης της διεγείρουσας δέσμης. Αυτή η τεχνική έχει καταφέρει πρώτον να μειώσει τον αριθμό των πρωτογενών ακτίνων X που καταφέρνουν να εισχωρούν στον ανιχνευτή με αποτέλεσμα να μειώνεται και ο θόρυβος που προξενούν και δεύτερον να βελτιώσει τα όρια ανίχνευσης που φτάνουν τα ppb.

Σε αυτή την μέθοδο το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ένα ειδικό ανακλαστήρα (γυαλί χαλαζία) και η ακτινοβολία πραγματοποιείται υπό γωνία μικρότερη της  $1^{\circ}$ . Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η ολική ανάκλαση των πρωτογενών ακτίνων X πάνω στον χαλαζία και οι οποίες έπειτα απομακρύνονται προς μια κατεύθυνση.

Η επιλογή του χαλαζία έχει γίνει με βάση το πλεονέκτημα της ακαμψίας που έχει και την ικανότητα του να αντιστέκεται στους οργανικούς διαλύτες όπως και στην αντοχή που έχει σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους  $300^{\circ}\text{C}$ . Επίσης, επιτρέπει την ταχεία μεταφορά των διαλυτών και των αντιδραστηρίων σε ολόκληρη την επιφάνειά του.

Η TXRF αποτελεί μια πολύ αποτελεσματική μέθοδο σε ότι αφορά



περιβαλλοντικά θέματα όπως στις αναλύσεις αποβλήτων σε θαλάσσια ή παραλίμνια περιβάλλοντα, στην ατμοσφαιρική ρύπανση, ωκεανογραφία και την ιατρική. [1], [3]

### 1.12 Πρακτικές εφαρμογές της XRF

Το μεγάλο εύρος εφαρμογών της μεθόδου οφείλεται στα πλεονεκτήματα που έχουν αναφερθεί και παραπάνω των οποίων τα σημαντικότερα είναι το μικρό κόστος της μεθόδου, η ελάχιστη προετοιμασία που χρειάζονται τα δείγματα καθώς και ο μικρός χρόνος που απαιτείται για την ανάλυση τους, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και φυσικά στον μη καταστρεπτικό χαρακτήρα της τεχνικής. Οι τομείς στους οποίους έχει εφαρμοστεί η XRF αναφέρονται παρακάτω:

- ❖ Οικολογία και διαχείριση περιβάλλοντος : προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα
- ❖ Μεταλλουργία και χημική βιομηχανία: έλεγχος ποιότητας πρώτων υλών
- ❖ Βιομηχανία χρωμάτων: έλεγχος συγκεντρώσεων μολύβδους σε προϊόντα επίχρισης κτιρίων
- ❖ Χρυσοχοΐα και κοσμηματοποιία: μέτρηση περιεκτικότητας σε πολύτιμα μέταλλα
- ❖ Χημεία τροφίμων: ανίχνευση βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τρόφιμα
- ❖ Βιομηχανία καυσίμων: προσδιορισμός καθαρότητας καύσιμων υλών
- ❖ Ιατρική και Βιολογία: ιχνοστοιχειακή μικροανάλυση με ηλεκτρικό μικροσκόπιο
- ❖ Γεωλογία και ορυκτολογία: ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών και πετρωμάτων
- ❖ Αρχαιομετρία: ανάλυση αρχαίων αντικειμένων και αρχαιολογικών χώρων με φορητά συστήματα ανάλυσης. [11], [7], [3]

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Aretaki, I., Koudouridakis, P., Kallithrakas-Kontos, N., 2006, Total reflection X-ray fluorescence mercury analysis after immobilization on quartz surfaces. *Analytica Chimica Acta* 562(2), 252-257.
- [2] Chusuei, C., Goodman, D., 2003, X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Third Edition), 921-938.
- [3] De La Calle, I., Cabaleiro, N., Romero, V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2013, Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy* 90, 23-54.
- [4] Hatzistavros, V., Kallithrakas-Kontos, N., 2014, X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels. *Analytica Chimica Acta* 809, 25-29.
- [5] Pati, S., Jat, R., Mukerjee, S.K., Parida, S.C., 2016, X-ray diffraction study of thermal parameters of Pd, Pd-Ag and Pd-Ag-Cu alloys as hydrogen purification membrane materials. *Physica B: Condensed Matter* 484, 42-47.
- [6] Kallithrakas-Kontos, N., 1996, X-ray chemical shift determination by energy dispersive detection. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy* 51(13 PART B), 1655-1659.
- [7] Sayers, Z., Avşar, B., Cholak, E., Karmous, I., 2017, Application of advanced X-ray methods on life sciences. *Biochimica et Biophysica Acta- General Subjects* 1861 (1), 3671-3685.
- [8] She, F. H., Gao, D., Gao, W. M., Wu, D. Y., Peng, Z., Hoang, M., Kong, L. X., 2009, Characterization of membranes with X-ray ultramicroscopy. *Desalination* 236 (1-3), 179-186.
- [9] Prange, A. and H. Schwenke, *Advances in X-Ray analysis*, 35 1992 899-923
- [10] Web Site : [www.learnXRF.com](http://www.learnXRF.com)

## **BIBΛΙΑ**

- [11] Δεληγιαννάκης, Ι., Χελά, Δ., Κωνσταντίνου, Ι., 2010, Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση. Εκδόσεις TZIOΛΑ.
- [12] *Introduction to X-Ray spectrometric Analysis* by Eugene P. Bertin : Plenum Press, New York, 1978
- [13] *Handbook of X Ray Spectrometry : Methods and Techniques*, edited by R.E. Van Grieken and A. A. Markowicz, *Practical Spectroscopy series Vol.14*, Marcel Dekker, Inc. (1993)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Υπερμοριακή χημεία

#### 2.1 Σύμπλοκες ενώσεις

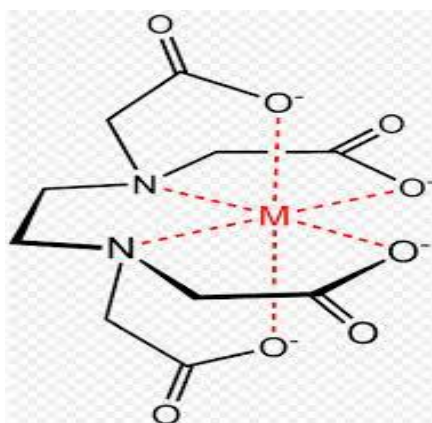
Σύμπλοκη ένωση ή ένωση σύνταξης ή ένωση ένταξης είναι ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλικό ιόν, το οποίο ενώνεται με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων (υποκαταστάτες) και ο αριθμός των υποκαταστατών ονομάζεται αριθμός σύνταξης.

Κατά την δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων δύο ή περισσότερες ενώσεις με ιδιαίτερες χημικές ιδιότητες η κάθε μία αντιδρούν και δίνουν μια σύμπλοκη ένωση η οποία διαθέτει ιδιότητες εντελώς διαφορετικές από αυτές των αρχικών ουσιών. Στην ουσία η δημιουργία τους βασίζεται στην τάση που έχουν ορισμένες χημικές ενώσεις να αντιδρούν μεταξύ τους δίνοντας πολυπλοκότερες ενώσεις. [11], [12].

Στις σύμπλοκες ενώσεις ένα άτομο ή ιόν μεταλλικού στοιχείου ενώνεται με διάφορα ιόντα, άτομα, ομάδες ατόμων ή και μόρια τα οποία χαρακτηρίζονται ως Περιφερειακοί Υποκαταστάτες. Μια ουσία για να δράσει ως υποκαταστάτης πρέπει σε ελεύθερη κατάσταση να διαθέτει ένα τουλάχιστον μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Ο υποκαταστάτης προσφέρει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο και ο δεσμός που σχηματίζεται λέγεται δοτικός ομοιοπολικός δεσμός ή ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης.

Η ονομασία των υποκαταστατών εξαρτάται από τα πόσα ζεύγη ηλεκτρονίων αποδίδουν και χωρίζονται στους Μονοδοντικούς υποκαταστάτες (αποδίδουν ένα ζεύγος  $e^-$  στο κεντρικό άτομο), Διδοντικούς υποκαταστάτες (αποδίδουν 2 ζεύγη  $e^-$ ) και στους Πολυδοντικούς (αποδίδουν > από 2 ζεύγη  $e^-$ ). [8]

Στην περίπτωση των πολυδοντικών υποκαταστατών όταν γύρω από το κεντρικό ιόν σχηματίζεται δακτύλιος, τότε το σύμπλοκο ονομάζεται χηλικό.



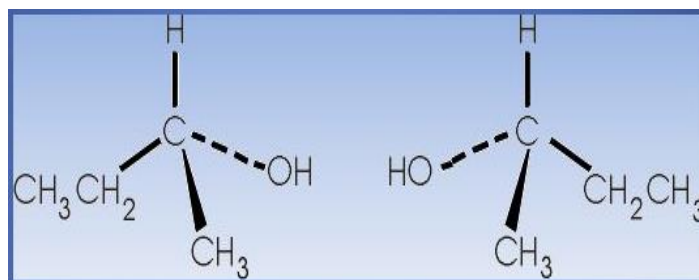
Εικόνα 14: Διάταξη χηλικού συμπλόκου

Κατά των σχηματισμό συμπλόκων προκύπτουν και ισομέρειες συμπλόκων. Ισομερείς ονομάζονται δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετική διάταξη ατόμων και διαφορετικές ιδιότητες. Μπορούν να παρουσιαστούν δύο είδη ισομέρειας, η ισομέρεια δομής και η στερεοϊσομέρεια.

Στην περίπτωση της ισομέρειας δομής υπάρχει η ισομέρεια ιοντισμού η οποία εμφανίζεται όταν οι ισομερείς μορφές, ιοντιζόμενες στο νερό παρέχουν διαφορετικά ιόντα, η ισομέρεια σύνταξης, η οποία εμφανίζεται όταν το κατιόν και το ανιόν είναι σύμπλοκα και δημιουργείται από την ανταλλαγή των υποκαταστατών των δύο μετάλλων, και η ισομέρεια σύνδεσης κατά την οποία κάποιος υποκαταστάτης έχει την δυνατότητα να συνδεθεί με το κεντρικό άτομο κατά δύο διαφορετικούς τρόπους.

Κατά την στερεοϊσομέρεια υπάρχει η οπτική ισομέρεια όπου μια ένωση στερείται επιπέδου και κέντρου συμμετρίας. Δηλαδή κατά την οπτική ισομέρεια οι δύο ενώσεις έχουν ακριβώς ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά στέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός η μία προς τα δεξιά και η άλλη προς τα αριστερά κατά την ίδια απόλυτη τιμή.

Στα τετραγωνικά σύμπλοκα δεν εμφανίζεται οπτική ισομέρεια επειδή έχουν επίπεδο συμμετρίας, ενώ στα τετραεδρικά σύμπλοκα εμφανίζεται όταν το κεντρικό μέταλλο συνδέεται με ασύμμετρους χηλικούς υποκαταστάτες. [8],[11]



Εικόνα 15: Οπτική ισομέρεια

Τα σύμπλοκα είναι πολύ σταθερές ενώσεις κατά τις οποίες όσο μικρότερη είναι η σταθερά αστάθειας ή μεγαλύτερη η σταθερά σχηματισμού τόσο σταθερότερο είναι το σύμπλοκο. Κατά το σχηματισμό ενός συμπλόκου ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως βάση (δότης ηλεκτρονίου) ενώ το κεντρικό άτομο ως οξύ (δέκτης ηλεκτρονίων). Ο Pearson εισήγαγε του όρους σκληρό και μαλακό για τα οξέα και τις βάσεις. Βάση αυτού σκληρά χαρακτηρίζονται τα οξέα και οι βάσεις τα οποία έχουν μικρό μέγεθος, υψηλό φορτίο και μικρή πολωσιμότητα, ενώ τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως μαλακά. Γενικά, είναι σταθερότερα τα σύμπλοκα σκληρού-σκληρού και μαλακού- μαλακού. Επίσης, όσο περισσότεροι χηλικοί δακτύλιοι σχηματίζονται τόσο πιο σταθερό είναι ένα σύμπλοκο. [11], [2]

## 2.2 Ιστορική εξέλιξη

Οι σύμπλοκες ενώσεις περιλαμβάνονται στην Υπερμοριακή Χημεία, η οποία βασίζεται στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ο πρώτος που υποστήριξε ότι τα μόρια δεν δρουν αν δεν αλληλεπιδράσουν και αν δεν δεσμεύσει το ένα το άλλο ήταν ο P.Ehrich. Διαπιστώθηκε όμως το 1894 από τον E. Fischer ότι η δέσμευση μεταξύ των μορίων γίνεται εκλεκτικά, παρομοιάζοντας την εκλεκτική δέσμευση των μορίων με την σχέση «κλειδιού- κλειδαριάς», κάνοντας αντιληπτό τον ρόλο της στερεοχημείας των μορίων. Μέσω αυτής της διαπίστωσης ο τρόπος αλληλεπίδρασης των μορίων πήρε άλλη διάσταση συνυπολογίζοντας και την γεωμετρία του μορίου ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο δρα. Έπειτα, ο A. Werner συμπέρανε ότι η τελική διαμόρφωση και ο τρόπος σύνδεσης είναι απόρροια των αλληλεπιδράσεων και της συγγένειας ανάμεσα στα μόρια, οδηγώντας στην δημιουργία του όρου ένταξη.

Η υπερμοριακή Χημεία άρχισε να αναπτύσσεται με τις συμπλοκοποιήσεις μεταλλοκατιόντων από μακροδακτύλιους, ενώ έπειτα μελετήθηκαν τα χημικά, φυσικά και βιολογικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των χημικών δομών οι οποίες αυτοσυγκροτούνται και αυτοργανώνονται με την βοήθεια διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Ο κλάδος αυτός έχει επεκταθεί σε πολλούς τομείς της επιστήμης όπως είναι η οργανική χημεία ( σύνθεση, ταυτοποίηση), οργανική χημεία, η κατάλυση, η χημεία των πολυμερών, η χημεία περιβάλλοντος (απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών), η φυσικοχημεία (μελέτες αλληλεπιδράσεων), η βιομηχανία, η φαρμακευτική και η επιστήμη των υλικών .[6], [7]

Η χημεία ένταξης ασχολούνταν με ενώσεις με ασυνήθιστα χαρακτηριστικά μέχρι τότε και λόγω του ότι δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την χημική θεωρία, οι ενώσεις αυτές ονομάστηκαν σύμπλοκες ενώσεις (complex compounds). Η χημεία ένταξης περιλαμβάνει την σύνθεση και την μελέτη σύμπλοκων ενώσεων και αποτελεί το κυριότερο τομέα έρευνας των ανόργανων χημικών. Οι σύμπλοκες ενώσεις κατέχουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση, στην αναλυτική χημεία, στον καθαρισμό περιβαλλοντικών δειγμάτων, στην μεταλλουργία, στην Ηλεκτροχημεία, στην Φαρμακευτική, στην Βιολογία και σε πολλές ακόμα επιστήμες. Η μελέτη τους διευκόλυνε την αποσαφήνιση του χημικού δεσμού και την ερμηνεία των επιδράσεων που έχει ένας τέτοιος δεσμός στις ιδιότητες του. [9]

Τα βασικά στοιχεία τα οποία εντόπισε ο Werner και οι μαθητές του για τις ενώσεις ένταξης είναι τα εξής:

1. ένα άτομο ή ιόν μετάλλου αποτελεί ξεχωριστό κέντρο γύρω από το οποίο μπορεί να διευθετηθεί με καθορισμένη γεωμετρική διάταξη μια ομάδα υποκαταστών,
2. οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης είναι το 4 (τετραεδρική ή επίπεδη τετραγωνική δομή) και το 6
3. οι υποκαταστάτες είναι ουδέτερα μόρια ή ιόντα στα οποία υπάρχουν άτομα αμετάλλων που έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν ζεύγη ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο ή ιόν του μετάλλου,
4. πολυπυρινικά σύμπλοκα μπορούν να υπάρξουν μόνο μέσω γεφυρωμένων υποκαταστών. Στα σύμπλοκα αυτά τα διάφορα άτομα ή ιόντα του μετάλλου

θεωρούνται ως ανεξάρτητα κέντρα, το καθένα με τη δική του ομάδα υποκαταστάτων. [8], [12]

## 2.3 Θεωρίες δεσμών για τα σύμπλοκα

Οι θεωρίες οι οποίες εξηγούν την δομή και τις ιδιότητες των συμπλόκων είναι τρεις : η θεωρία δεσμού-σθένους, η θεωρία κρυσταλλικού πεδίου, και η θεωρία των μοριακών τροχιακών. [8]

### 2.3.1 Θεωρία δεσμού-σθένους (Valence- Bond, VB) Pauling

Η θεωρία δεσμού-σθένους είναι μια θεωρία η οποία εξηγεί την γεωμετρική δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Το κεντρικό άτομο στα σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης διαθέτει αριθμό τροχιακών κενών ίσο με τον αριθμό των υποκαταστατών, τα οποία υφίστανται υβριδισμό. Έπειτα, τα υβριδικά τροχιακά που προκύπτουν έχουν καθορισμένες κατευθύνσεις στον χώρο και την ίδια ενέργεια. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται για τον μοριακό δεσμό προέρχεται από τον υποκαταστάτη και καταλαμβάνει τα κενά τροχιακά του κεντρικού ατόμου.

Οι κατηγορίες συμπλόκων που διακρίνονται είναι οι ακόλουθοι:

- τα σύμπλοκα εξωτερικών τροχιακών ή σύμπλοκα υψηλού spin
- τα σύμπλοκα εσωτερικών τροχιακών ή σύμπλοκα χαμηλού spin

### 2.3.2 Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου

Καθαρό ηλεκτρονιακό φαινόμενο θεωρείται η αλληλεπίδραση του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών, όπου τα άτομα δότες δρουν ως σημειακά φορτία λαμβάνοντας υπόψη μόνο την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των σωματιδίων.

Η θεωρία κρυσταλλικού πεδίου έχει κάποια πλεονεκτήματα έναντι στην θεωρία δεσμού-σθένους, διότι μπορεί να εφαρμοστεί σε ιοντικούς κρυστάλλους λόγω του ότι γίνεται η παραδοχή ότι οι υποκαταστάτες είναι αρνητικά σημειακά φορτία και αλληλεπιδρούν με το κεντρικό μέταλλο μόνο ηλεκτροστατικά. Επίσης, η θεωρία αυτή έχει την δυνατότητα ποσοτικών εκτιμήσεων και την δυνατότητα πρόβλεψης όπως των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων και της στερεοδομής τους.

### 2.3.3 Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Η δημιουργία των μοριακών τροχιακών σχηματίζεται με την επικάλυψη των κατάλληλων τροχιακών του κεντρικού ατόμου με τα κατάλληλα τροχιακά των υποκαταστατών. Ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών, όπου το ένα διεισδύει στο άλλο και συμβαίνει μερική επικάλυψη, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου μοριακού τροχιακού. Το νέο μοριακό τροχιακό εμφανίζει διαφορετικό σχήμα και ιδιότητες από τα αρχικά ατομικά τροχιακά. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι να έχουν την ίδια φάση.

Κατά την επικάλυψη αν αλληλεπιδράσουν δύο s τροχιακά προκύπτει ένα s

μοριακό τροχιακό, το οποίο ονομάζεται  $\sigma$  δεσμός ή  $\sigma$  δεσμική κατάσταση. Στην περίπτωση κατά την οποία τα τροχιακά που αλληλεπιδρούν δεν έχουν την ίδια φάση, αλλά αντίθετες δεν συμβαίνει επικάλυψη, προκύπτει όμως ένα μοριακό τροχιακό με αυξημένη ενέργεια (αντιδεσμικό).

Αυτή η θεωρία είναι πιο σύγχρονη και πιο πληρέστερη σε σχέση με τις προηγούμενες δυο που μπορούν να θεωρηθούν ως ειδικές περιπτώσεις. [11]

## 2.4 Υπερμοριακή Χημεία

Η υπερμοριακή Χημεία είναι η μελέτη συσσωματωμάτων μορίων ή ιόντων που συγκρατούνται μαζί λόγω μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, όπως οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου, οι δυνάμεις διασποράς και το φαινόμενο φοβικότητας στο διαλύτη (υδροφοβικότητα). Η υπερμοριακή χημεία χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, στην host- guest χημεία κατά την οποία τα μόρια είναι ικανά να φιλοξενήσουν μικρότερα μόρια μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και την αυτοοργάνωση (self-assembly) κατά την οποία γίνεται αυθόρμητη και αντιστρεπτή σύνδεση δύο ή περισσότερων μορίων για τον σχηματισμό ενός μεγαλύτερου, μη ομοιοπολικά σχηματισμένο συσσωμάτωμα μορίων. [2], [6]

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στις δυο κατηγορίες έγκειται στο μέγεθος και το σχήμα. Για παράδειγμα, αν ένα μόριο είναι μεγαλύτερο από ένα άλλο μπορεί να τυλιχθεί γύρο από αυτό αποτελώντας των ξενιστή (host), ενώ το μικρότερο αποτελεί τον φιλοξενούμενο (guest). Η θέση στην οποία μπορεί να δεσμευτεί το μόριο είναι το τμήμα του ξενιστή ή του φιλοξενούμενου που έχει το σωστό μέγεθος, γεωμετρία και χημική φύση για να αλληλεπιδράσει με το άλλο.

Στα σύμπλοκα Host-Guest περιλαμβάνονται:

- Βιολογικά συστήματα (ένζυμα)
- Σύμπλοκα μετάλλων- ligand, όπου οι ligand συχνά λειτουργούν σαν ξενιστές κατιόντων μετάλλων

Στην περίπτωση των αυτοοργανωμένων δομών δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στο μέγεθος ή τον όγκο που συμμετάσχουν και δεν δρα κάποιο από τα μόρια σαν ξενιστής. Στην ουσία αυτοδόμηση (self-assembly) ονομάζεται η ισορροπία ανάμεσα σε δυο ή περισσότερα μόρια τα οποία σχηματίζουν ένα συσσωμάτωμα του οποίου η δομή εξαρτάται από την χημική ταυτότητα των συστατικών μορίων. [7]

### 2.4.1 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που δημιουργούν υπερμοριακές δομές

Οι υπερμοριακές δομές δημιουργούνται εξαιτίας μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι ασθενέστερες από τις δεσμικές, στην περίπτωση όμως που οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιηθούν συνεργατικά σχηματίζονται ιδιαίτερα σταθερές υπερμοριακές δομές.

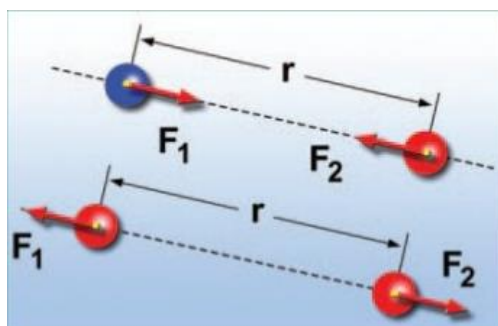


Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που μπορούν να συμβούν είναι οι ακόλουθες [11]:

- Φαινόμενο υδροφοβικότητας
- Van der Waals
- Ηλεκτροστατικές
- $\pi$  δεσμοί

#### 2.4.2 Ηλεκτροστατικές (ιοντικές, διπολικές) αλληλεπιδράσεις

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις προέρχονται από τον νόμο Coulomb μεταξύ αντίθετων φορτίων και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αντιδράσεις: ιόντος-ιόντος, ιόντος-διπόλου, διπόλου-διπόλου. Οι πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις είναι ιόντος- ιόντος και είναι μη κατευθυντικές αλληλεπιδράσεις σε αντίθεση με τις υπόλοιπες όπου απαιτείται συγκεκριμένος προσανατολισμών των μορίων για το βέλτιστο ποσοστό αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 16: Ηλεκτροστατικές δυνάμεις

Μία από τις πιο σημαντικές κατηγορίες αλληλεπιδράσεων αποτελεί το είδος αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ ενός δότη πρωτονίου και ενός δέκτη πρωτονίου. Αυτό το είδος αποτελείται από δεσμούς υδρογόνου που είναι πολύ σημαντικοί όσον αφορά τον σχεδιασμό υπερμοριακών δομών. Οι δότες δεσμών υδρογόνου είναι ομάδες που περιέχουν ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με ένα ηλεκταρνητικό άτομο (άζωτο, οξυγόνο, φθόριο) σχηματίζοντας έτσι ένα δίπολο στο οποίο το άτομο υδρογόνου έχει μερικό θετικό φορτίο. [6]

Η ισχύς, το μήκος και η φύση των δεσμών υδρογόνου εξαρτάται από τη χημική δομή του δότη και του δέκτη γι' αυτό τον λόγο οι δεσμοί υδρογόνου μπορεί να είναι:

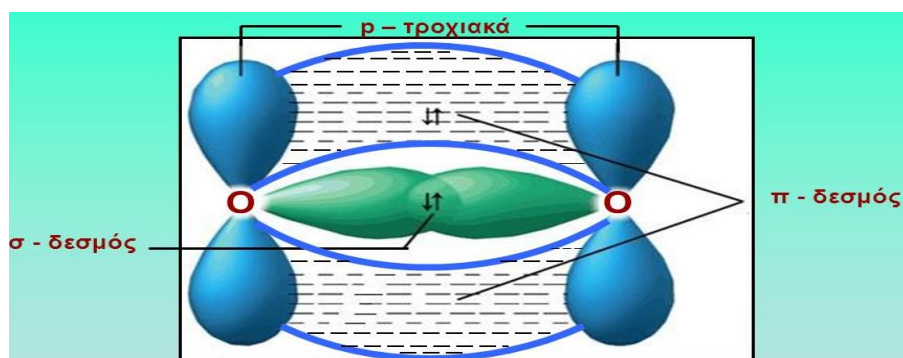
- **Ισχυρές αλληλεπιδράσεις** όπως ένας ομοιοπολικός δεσμός, το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται ανάμεσα στον δότη και το δέκτη (γραμμική γεωμετρία).
- **Μέτριας ισχύος αλληλεπιδράσεις** οι οποίες σχηματίζονται ανάμεσα σε μη-φορτισμένους δότες και δέκτες μέσω μη-δεσμικών ηλεκτονίων



- **Ασθενείς αλληλεπιδράσεις** οι οποίες απέχουν πολύ από την γραμμικότητα και μπορούν να σχηματίσουν μέχρι και γωνία  $90^\circ$  [11].

### 2.4.3 π-δεσμοί

Οι δεσμοί π είναι ομοιοπολικοί δεσμοί στους οποίους επικαλύπτονται πλευρικά δύο λοβοί από το καθένα ατομικό τροχιακό των ατόμων που παίρνουν μέρος στον δεσμό. Οι δεσμοί αυτοί δημιουργούνται από την επικάλυψη ατομικών τροχιακών που βρίσκονται σε επαφή σε δύο περιοχές επικάλυψης. Τα μοριακά τμήματα που ενώνονται από ένα δεσμό π δεν έχουν την ικανότητα να περιστραφούν γύρω από το δεσμό χωρίς να επέλθει η καταστροφή του δεσμού π.



Εικόνα 17: Δημιουργία διπλού δεσμού στο μόριο του  $O_2$

### 2.4.4 Αλληλεπιδράσεις van der Waals

Οι van den Waals αλληλεπιδράσεις αποτελούν φαινόμενα διασποράς και είναι δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων που συγκροτούν ένα μόριο. Είναι ενδομοριακές ηλεκτροστατικές δυνάμεις κατά τις οποίες ουδέτερα άτομα και μόρια τα οποία δεν έχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους εμφανίζουν μια ασθενή έλξη το ένα για το άλλο όταν βρίσκονται πολύ κοντά. Αυτή η ασθενής έλξη οφείλεται σε στιγμιαίες μετατοπίσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε αντίθετα άκρα ατόμων με αποτέλεσμα των σχηματισμό διπόλων. Η δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων αυτών μειώνεται με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των μορίων. Αυτού του τύπου οι αλληλεπιδράσεις δεν έχουν σημαντική εφαρμογή στον σχεδιασμό υπερμοριακών δομών, παρόλα αυτά αποτελούν σημαντικό παράγοντα για τον σχηματισμό σύμπλοκων εγκλεισμού στα οποία μικρά οργανικά μόρια ενσωματώνονται σε κρυσταλλικά πλέγματα ή σε μοριακές κοιλότητες. [6], [11]



ιχνοστοιχείων ξεκίνησε όταν διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ισχυρή σύνδεση της τοξικότητας ενός στοιχείου με την χημική μορφή στην οποία βρίσκεται. Ο ρόλος της ειδοταυτοποίησης είναι η κατανόηση της τοξικότητας των στοιχείων και των χημικών μορφών των οποίων βρίσκονται, διότι είναι δυνατόν ένα στοιχείο να βρίσκεται σε πολλές χημικές μορφές, αλλά να μην είναι τοξικό σε όλες.

Οι λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιείται η ειδοταυτοποίηση είναι πολλοί, και κατά κύριο λόγο εφαρμόζεται σε περιβαλλοντικές έρευνες, στην ιατρική, στις ιατροδικαστικές έρευνες, και σε διατροφικές έρευνες.

Πλέον, με τις διαθέσιμες τεχνολογίες ανάλυσης ο προσδιορισμός ενός στοιχείου, η ταυτοποίηση του και η μέτρηση της συγκέντρωσης του στο δείγμα πραγματοποιείται με συστήματα τα οποία προσφέρουν πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Οι παράγοντες οι οποίοι βοηθάνε στην ταυτοποίηση των ειδών ενός στοιχείου αφορούν παράγοντες της δομής του όπως οι διαφορετικές διαμορφώσεις, οι βαθμοί οξείδωσης και οι μεταβατικές μορφές των στοιχείων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διαφοροποίηση των ειδών είναι οι ακόλουθοι [4]:

- Ισοτοπικά συστήματα
- Οξειδωτικές καταστάσεις
- Ανόργανα σύμπλοκα
- Οργανομεταλλικά σύμπλοκα
- Οργανικά και μακρομοριακά σύμπλοκα

Ο σημαντικότερος παράγοντας από τους παραπάνω που επηρεάζει την τοξικότητα και την βιοδιαθεσιμότητα των ειδών είναι η οξειδωτική βαθμίδα. Η τοξικότητα ενός στοιχείου αφορά άμεσα την οξειδωτική του κατάσταση. Επιπλέον, η οξειδωτική κατάσταση μπορεί να επηρεάσει και την απορρόφηση και εξουδετέρωση ενός στοιχείου, διότι μια μορφή ενός στοιχείου μπορεί να είναι ευδιάλυτη κάτω από φυσιολογικές συνθήκες και να διαχέεται εύκολα, ενώ άλλες μορφές αυτού του στοιχείου μπορεί μην είναι. Για παράδειγμα ο στοιχειακός Hg δεν είναι τόσο επικίνδυνος για το περιβάλλον, ωστόσο όταν μετατρέπεται σε δισθενή είναι εξαιρετικά τοξικός, διότι έχει διαφορετική τοξικοκινητική και τοξική δράση. [4], [3]

## 2.6 Βαρέα μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα υποδηλώνει συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5,0 \text{ g/cm}^3$ . τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τα βασικά κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να συμπεριληφθεί ένα μέταλλα στα βαρέα μέταλλα είναι η πυκνότητα, και το ατομικό βάρος του.

Το βαρέα μέταλλα αντιμετωπίζονται πλέον ως επικίνδυνοι περιβαλλοντικοί ρύποι, διότι οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν και συσσωρεύονται στο περιβάλλον.

Πολλά από τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά και βρίσκονται στο έδαφος και στα

ύδατα ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων μέσα από την βιομηχανία και την γεωλογική δραστηριότητα, ως αποτέλεσμα της απόρριψης των βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον, τις μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, την εναπόθεση λιπασμάτων και εδαφοβελτιωτικών για την χρήση της γης καθώς επίσης και μέσω της καύσης των στερεών καυσίμων.

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από την ικανότητα τους για βιοσυγκέντρωση, κατά την οποία η συγκέντρωση ενός μετάλλου στο περιβάλλον ή σε έναν οργανισμό αυξάνεται, την βιοσυσσώρευση όπου υπάρχει σταδιακή αύξηση μιας ουσίας και την βιομεγέθυνση η οποία είναι αποτέλεσμα μιας αλληλουχίας διαδικασιών σε ένα οικοσύστημα μέσω των οποίων αυξάνονται οι συγκεντρώσεις μιας ουσίας.

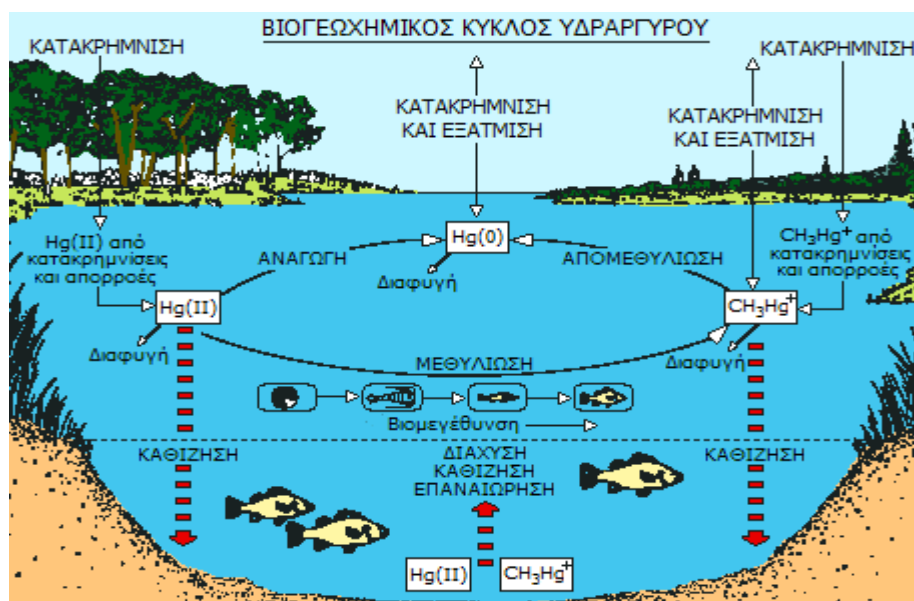
Η τοξικότητα των μετάλλων στα φυσικά νερά οφείλεται στο συνδυασμό της διαλυτότητας, της βιοδιαθεσιμότητας και από την τρόπο και την κινητική της πρόσληψης τους από τους οργανισμούς. Μετά από την εισαγωγή των μετάλλων στο έδαφος είναι πολύ δύσκολος ο έλεγχος της πορείας που θα ακολουθήσουν σε αυτό, καθώς μετακινούνται από το έδαφος στους υδάτινους πόρους, στον υπόγειο υδροφόρο και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς με τελευταίο τον άνθρωπο. Η λήψη των μετάλλων από την κάθε πηγή επηρεάζεται από πολλές φυσικοχημικές δραστηριότητες. Για παράδειγμα, έρευνες έχουν δείξει ότι η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των μετάλλων στους οργανισμούς αποτελεί ανεξάρτητο παράγοντα από την συγκέντρωση του μετάλλου στο έδαφος και είναι ανεξάρτητη από την συνένωση των ειδών. Συνήθως, κατά την δημιουργία συμπλόκων η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των μετάλλων μειώνεται, όμως υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις στις οποίες αυξάνονται.

Στα φυσικά συστήματα, τα μέταλλα προέρχονται από τα πετρώματα, τα μεταλλικά ορυκτά και τα ηφαιστεια. Μέσω της αποσάθρωσης απελευθερώνονται τα μέταλλα στο έδαφος, όπου είτε αποτελούν μέρος του εδάφους, είτε μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά και στον υδροφόρο ορίζοντα. Σημαντικό είναι ότι ανάλογα με τις περιβαλλοντικές φυσικές, χημικές και βιοχημικές συνθήκες της περιοχής το βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι βιοδιαθέσιμα στο νερό ή στο έδαφος, όμως με τις ανθρώπινες δραστηριότητες αυξάνεται η φυσική επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τα μέταλλα.

Τα τοξικά μέταλλα ανήκουν στα ιχνοστοιχεία και πολλά από αυτά σε μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητα για τους ζωντανούς οργανισμούς. Μεταφέρονται στην τροφή των ανθρώπων από το έδαφος, τα φυτά και τα ζώα, και μετακινούνται στον οργανισμό μέσω της κυκλοφορίας του αίματος καταφέροντας να φτάσουν στα κύτταρα. Οι ασθενείς που μπορεί να προκληθούν από τα βαρέα μέταλλα είναι αρκετές όπως, γενετικές ανωμαλίες, προβλήματα στο ανοσοποιητικό σύστημα, και στα νευρικά κύτταρα, νοητική καθυστέρηση, και ακόμα διαταραχές του εγκεφάλου και καρκινογενέσεις.

Από τα πιο μελετημένα στοιχεία είναι ο χαλκός διότι έχει μελετηθεί η τοξικότητα του στους οργανισμούς, αλλά έχει επιτευχθεί και πολύ καλή ειδοταυτοποίηση σε όλα τα συστήματα. Έχει αποδειχθεί ότι η τοξικότητα του χαλκού στο φυτοπλαγκτόν και στα βακτήρια είναι συνυφασμένη με τη συγκέντρωση του

ελεύθερου ιόντος Cu. Επιπλέον, τα σύμπλοκα οργανο-κασσιτέρου και οργανό-μολύβδου έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα αλκυλο-υδραρυδικά σύμπλοκα διότι έχουν υδρόφοβη φύση και αυτό επηρεάζει την κατανομή τους. [4], [2], [3].



Εικόνα 20: Βιοχημικός Κύκλος υδραργύρου

## 2.7 Τεχνική DGT για την ανάλυση ειδοταυτοποίησης στο νερό

Μια τεχνική η οποία έχει αναπτυχθεί για την μέτρηση των ασταθών μετάλλων τόσο σε διαλύματα όσο και στο νερό, είναι η τεχνική DGT (Diffusive gradients in thin films). Η μέθοδος αυτή εστιάζει στην ειδοταυτοποίηση των μετάλλων στα φυσικά νερά, αλλά και στην μεταφορά των μετάλλων στο νερό μέσω των ιζημάτων.

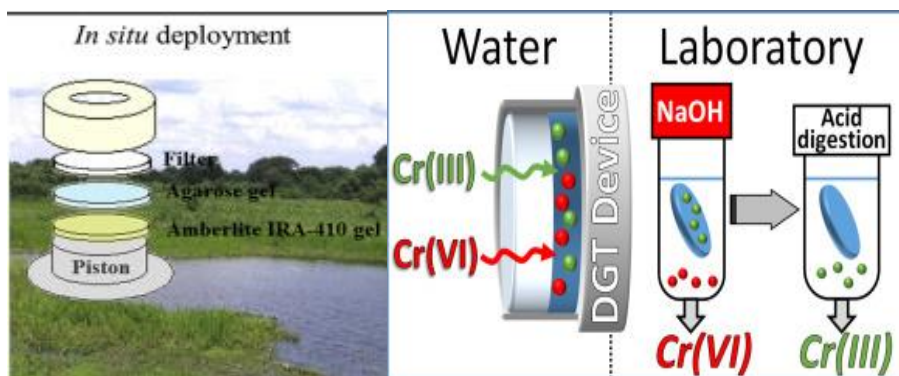
Αποτελεί πλέον, μια καθιερωμένη τεχνική για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού, για τον χημικό έλεγχο των εδαφών και των ιζημάτων, για την βιοδιαθεσιμότητα των υδάτων και επίσης χρησιμοποιείται στην γεωχημεία.

Κατά την εφαρμογή της το διάλυμα διαχωρίζεται από ένα στρώμα ανταλλακτικής ρητίνης μέσω μιας παχιάς διαπερατής μεμβράνης ιόντων. Τα μεταλλικά ιόντα διαπερνάνε την μεμβράνη με αποτέλεσμα να προσροφώνται στην ρητίνη. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μία στρώση gel όσο η συγκέντρωση δεν ξεπερνά την χωρητικότητα της μεμβράνης, δημιουργώντας έτσι μια βαθμίδωση της συγκέντρωσης. Κατά το χρονικό διάστημα στο οποίο διεξάγεται αυτή η διαδικασία και όταν η βαθμίδωση της συγκέντρωσης είναι σταθερή μπορεί να υπολογιστεί η ροή των ιόντων μέσω τους στρώματος και η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα.

Το στρώμα το οποίο δημιουργείται επιτρέπει την διάχυση των ανόργανων ασταθών στοιχείων και κάποιων μεταλλικών συμπλόκων.

Σε μια έρευνα που διεξήχθη για την παρουσία του Ca και Mg στα φυσικά νερά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αυτή. Η διάχυση των ιόντων πραγματοποιήθηκε μέσω ενός στρώματος gel πολυακρυλαμιδίου και συσσωρεύονταν σε μια ρητίνη Bio-Rad Chelex 100 σε μια υδρογέλη.

Αποτελεί μια εύκολη και αποτελεσματική μέθοδο, η οποία δεν απαιτεί βαθμονόμηση λόγω του καθορισμένου και ελεγχόμενου πάχους των στρώματος διάχυσης. Επιπλέον, με την διαφοροποίηση του πάχους των στρωμάτων διάχυσης επιτυγχάνεται λεπτομερής ανάλυση της ροής και των συγκεντρώσεων των στοιχείων. [1], [5],[10]



Εικόνα 21: Diffusive gradients in thin films

## 2.8 Εφαρμογές συμπλόκων

Η χημεία των συμπλόκων έχει λάβει εφαρμογή σε πολλούς τομείς καθώς το ενδιαφέρον τους αυξάνετε όλο και περισσότερο λόγω των ιδιοτήτων τους όχι μόνο σε ότι αφορά την χημεία. Μερικοί από τους τομείς στους οποίους έχει εφαρμοστεί είναι:

- Αναλυτική χημεία για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό διαφόρων μεταλλοκατιόντων με σχηματισμό δυσδιαλυτών συμπλόκων
- Βιοανόργανη χημεία, όπου για παράδειγμα η παραλαβή του  $O_2$  από τους πνεύμονες στο υπόλοιπο σώμα επιτυγχάνεται μέσω της αλληλεπίδρασης του με τον Fe της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης, καθώς επίσης και η φωτοσύνθεση των φυτών γίνεται με την παρουσία χλωροφυλλών τα οποία είναι χηλικά σύμπλοκα του Mg(II)
- Φαρμακευτική για την πρόσληψη και την θεραπεία των ασθενών. Μέσω των συμπλόκων που χρησιμοποιούνται στα φάρμακα μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση από τον οργανισμό διαφόρων βαρέων μετάλλων. Με την χρησιμοποίηση χηλικών παραγόντων οι οποίοι σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μέταλλα και έπειτα αυτά τα σύμπλοκα αποβάλλονται από τον οργανισμό. Για παράδειγμα τα σύμπλοκα του Pt(II) έχει αποδειχθεί ότι είναι αντικαρκινικά, του Au(I) χρησιμοποιούνται ως αντιαρθριτικά φάρμακα και του Cu(II) χρησιμοποιούνται για αντιρευματικά και αντιφλεγμονώδη φάρμακα.
- Μεταλλουργία για την ανάκτηση των μετάλλων από τα ορυκτά τους
- Κατάλυση καθώς πολλά σύμπλοκα έχουν καταλυτική δράση
- Αντιμετώπιση περιβαλλοντικών θεμάτων, όπως σε περιπτώσεις απορρύπανσης μολυσμένων περιοχών με την χρήση κατάλληλων συμπλόκων.



## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Davison, W., Zhang, H., 2012, Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DTG) back to basics. *Environmental Chemistry* 9(1), 1-13.
- [2] Gräfe, M., Donner, E., Collins, R., N., Lombi, E., 2014, Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray adsorption spectroscopy: A critical review. *Analytica Chimica Acta* 822, 1-22.
- [3] Wasim Aktar, M., Paramasivam, M., Ganguly, M., Purkait, S., Sengupta, D., 2010, Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata: A study of toxicity and ecological impact. *Environmental Monitoring and Assessment* 160(1-4), 207-213.
- [4] Templeton, D., M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntaut H., Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000, *Pure App Chem* 72, 1453, *Pure App Chem* 72, 1453
- [5] Van Stader, J.F., Stefan, R.I., 2004, *Talanta* 64, 109-113.
- [6] Lehn, J. M., 1995, Weinheim Bundesrepublik Deutschland.
- [7] Ehlich, P., 1906, *Studies on Immunity*, Wiley, New York.
- [8] Muller, M., Hermew, S., Kahler, K., Van den Berg, M. W. E., Muhler, M., Ficher, R. A., 2008, *Chem. Mater.* 20, 4576.
- [9] Cheehtmann, A. K., Rao, C. N. R. , Feller, R. K., 2006, *Chem.Comm.*, 4780.
- [10] Dahlgvist, R., Zhang, H., Ingri, J., Davison, W., 2002, Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytical Chimica Acta* 460(2), 247-256.

## **BIBΛΙΑ**

- [11] Οργανική Χημεία, Αλεξάνδρου, Ν., Ε., Βαρβόγλη, Α., Γ., Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1996
- [12] Katsuhiko, A., Kunitake, T., 2006, *Supramolecular Chemistry, Fundamentals and Applications*

:

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΡΕΥΝΗΘΕΝΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

#### 3.1 Χημικά στοιχεία στο νερό

Τα επιφανειακά ύδατα είναι πιο εύκολοι αποδέκτες της ρύπανσης λόγω της διάθεσης των υγρών αποβλήτων σε αυτά. Τόσο οι ανθρωπογενείς επιδράσεις όπως των αστικών, γεωργικών και βιοχημικών δραστηριοτήτων, όσο και οι φυσικές διαδικασίες, όπως η καθίζηση, η διάβρωση και η αποσάθρωση του φλοιού έχουν υποβαθμίσει τα ύδατα.

Το νερό αποτελεί τον πιο σημαντικό φυσικό πόρο και έχει την ικανότητα να διαλύει και να μεταφέρει μεγάλη ποικιλία χημικών στοιχείων με αποτέλεσμα να μολύνεται εύκολα. Τα βαρέα μέταλλα στα νερά των ποταμών και των ωκεανών έχουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να διατηρούνται, να συσσωρεύονται και να δημιουργούν σύμπλοκα προκαλώντας επιβλαβή βιολογική επίδραση.

Οι τρόποι με τους οποίους εναποτίθενται τα μέταλλα στα ύδατα είναι πολλοί και αφορούν ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη, η διάθεση των αποβλήτων τα οποία περιέχουν από τοξικά μέταλλα μέχρι μέταλλο χηλικές ενώσεις βιομηχανιών. Μεγάλο κομμάτι της ρύπανσης επίσης καταλαμβάνει η χρήση των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων στην γεωργία, που οδήγησε σε σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Παρόλο, που κάποια μέταλλα (Cu, Fe, Mn, Zn) είναι απαραίτητα ως θρεπτικά συστατικά για βιολογικές διεργασίες στα φυτά και στους μικροοργανισμούς, κάποια άλλα όμως είναι επιζήμια από ένα όριο και πάνω όπως Cd (0.01mg/L), Cr (0,050 mg/L) και Pb (0,050mg/L).

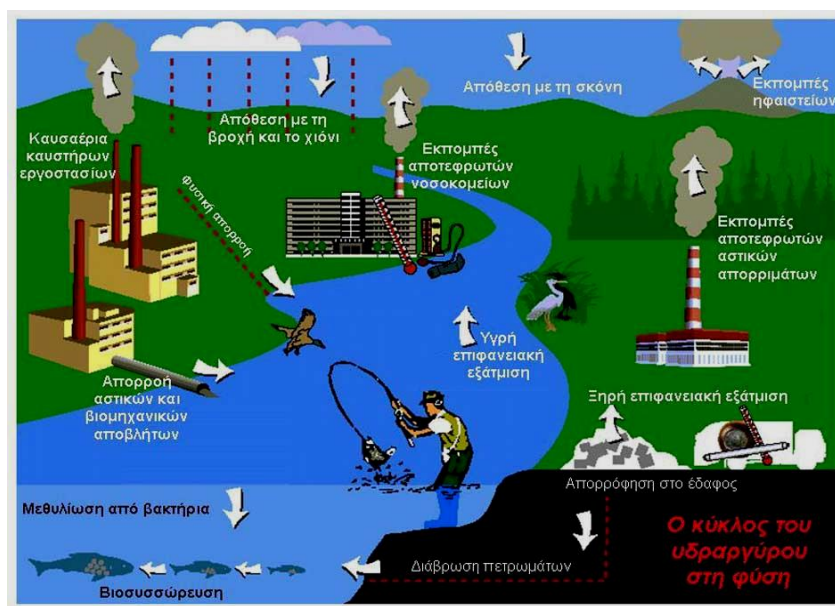
Είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι για πολλές θανατηφόρες ασθένειες όπως οίδημα των βλεφάρων, συμφόρηση του φάρυγγα και την ρινικών βλεννογόνων, γαστρεντερικά, αναπαραγωγικά και μυϊκά προβλήματα, καθώς και για γενετικές δυσλειτουργίες οφείλονται κάποια βαρέα μέταλλα. Τα χημικά στοιχεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα είναι τα παρακάτω. Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata:

Τα βαρέα μέταλλα εναποτίθενται στο έδαφος από τις παρακάτω πηγές:

- ❖ Γεωχημεία του φλοιού της γης
- ❖ Αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων
- ❖ Χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων
- ❖ Πλύς των βιολογικών καθαρισμών
- ❖ Ατμοσφαιρικές αποθέσεις
- ❖ Καύση φυσικών ορυκτών
- ❖ Λειτουργία χημικών βιομηχανιών
- ❖ Μη ελεγχόμενη εναπόθεση αστικών και βιοχημικών αποβλήτων
- ❖ Χρήση πυρομαχικών



## ❖ Ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων



Εικόνα 22: Ο κύκλος του υδραργύρου

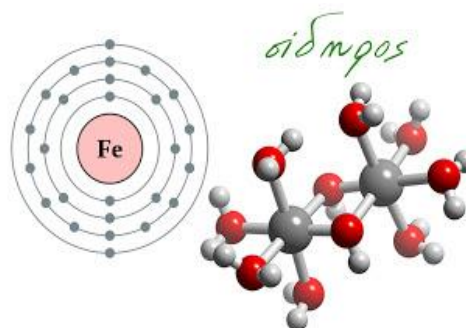
### 3.2 Σίδηρος (Fe)

Ο Σίδηρος είναι μέταλλο το οποίο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης. Ο ατομικός του αριθμός είναι 26 και το ατομικό του βάρος 55,847.1 mol. Η θερμοκρασία τήξης του είναι στους 1535 °C και η θερμοκρασία βρασμού του στους 2750 °C. Ο Σίδηρος αποτελεί το πιο άφθονο χημικό στοιχείο στον πλανήτη και το τέταρτο κατά σειρά πιο άφθονο στοιχείο του στερεού φλοιού της Γης, μετά το Οξυγόνο (O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al).

Ο καθαρός σίδηρος οξειδώνεται πολύ εύκολα με την παρουσία του οξυγόνου και της υγρασίας στην ατμόσφαιρα, ενώ οι ιδιότητες του μπορούν να αλλάξουν με την ανάμιξη του με άλλα μέταλλα.

Αποτελεί ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για όλους τους οργανισμούς, χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία ενζύμων για την φωτοσύνθεση, την αναπνοή και την δέσμευση του αζώτου. Ωστόσο, ο σίδηρος διαλύεται δύσκολα και οξειδώνεται σε pH πάνω από 4. Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στην επιφάνεια της γης βρίσκεται ενωμένο με το οξυγόνο ως οξείδια σιδήρου.

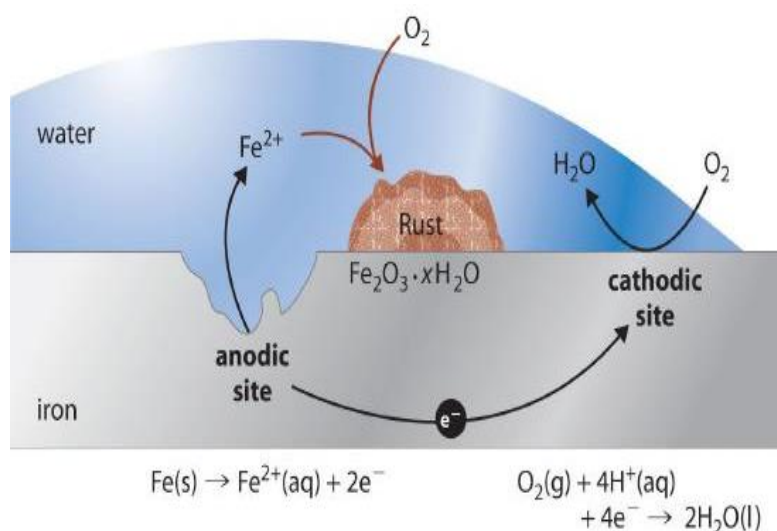
Η κύρια εξωτερική οδός μεταφοράς του σιδήρου στους ωκεανούς είναι μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων της σκόνης κυρίως από τις ερήμους. Επιπλέον, τα αποθέματα σιδήρου στην Γη ενισχύονται από τα ηφαίστεια και από ανθρωπογενείς και εξωγενείς παράγοντες μέσω των οποίων ο σίδηρος είναι πιο διαλυτός απ' ότι στο



έδαφος. Σημαντικό επίσης είναι ότι το φυσικοχημικό περιβάλλον του σιδήρου της ατμόσφαιρας αλλάζει δραματικά κατά την είσοδο του στους ωκεανούς. Στο θαλασσίνο νερό όπου το pH είναι 8 οι διαλύτες του τρισθενούς σιδήρου κατακρημνίζονται ραγδαία δημιουργώντας ανταγωνισμό μεταξύ της προσρόφησης των σωματιδίων από το νερό, την βιολογική πρόσληψη και την οργανική συμπλοκοποίηση. Ο Fe είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των οργανισμών στους ωκεανούς και αποτελεί έναν περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού σε αυτούς.

Στον ανθρώπινο οργανισμό ο ολικός σίδηρος είναι 40-40 mg/kg και κατανέμεται το 70% στην αιμοσφαιρίνη, έπειτα στις σιδηραποθήκες, στην μυοσφαιρίνη, στην τρανσφερίνη και στους ιστούς και τα ένζυμα. Είναι πολύ χρήσιμος για την βιολογική λειτουργία του οργανισμού, αλλά και για τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό καθώς σχηματίζει σύμπλοκα με το μοριακό οξυγόνο ( $O_2$ ), στην αιμογλοβίνη και στη μυογλοβίνη, δύο πρωτεΐνες που μεταφέρουν οξυγόνο. Είναι απαραίτητος για τις κύριες βιοχημικές και μεταβολικές διεργασίες του οργανισμού καθώς βοηθάει στην παραγωγή ενέργειας και στην αναπνοή. Η πρόσληψη σιδήρου γίνεται μέσω της διατροφής και η απομάκρυνση του από τον οργανισμό πραγματοποιείται μέσω των ούρων, των κοπράνων, του δέρματος και του αίματος.

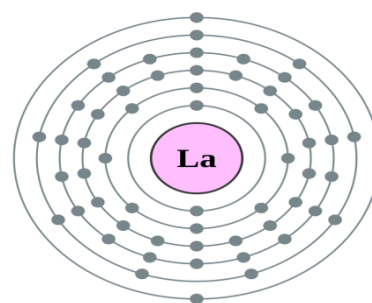
Η έλλειψη του Fe από τον οργανισμό ονομάζεται σιδηροπενική αναιμία και προκαλεί αίσθημα κόπωσης και αναιμία διότι δεν μεταφέρεται το απαιτούμενο οξυγόνο στα κύτταρα του σώματος. Σε αντίθετη περίπτωση όμως όπου ο οργανισμός έχει υπερβολική δόση σιδήρου, ο περιττός σίδηρος συσσωρεύεται στο ήπαρ, στην καρδιά στο πάγκρεας προκαλώντας καρκίνο του ήπατος, καρδιακή αρρυθμία, διαβήτη. Επιπλέον, μπορεί να συμβεί υπερφόρτωση στους πνεύμονες με αποτέλεσμα την ακαμψία των πνευμόνων και μείωση του οξυγόνου στο αίμα. [3],[9],[12],[13]



**Εικόνα 23:** Οξείδωση σιδήρου με το οξυγόνο

### 3.3 Λανθάνιο (La)

Το La είναι ένα μέταλλο το οποίο συμπεριλαμβάνεται στα εσωτερικά στοιχεία μετάπτωσης επειδή χρησιμοποιεί για την δόμηση του εσωτερικά τροχιακά και έχει ατομικό αριθμό 57 και ατομικό βάρος 138,9055. Η θερμοκρασία τήξης του είναι στους 920 °C και η θερμοκρασία βρασμού του στους 3469 °C.



Το όνομα του La σημαίνει λανθάνειν δηλαδή περνά απαρατήρητος και ανήκει στην κατηγορία των <σπάνιων γαιών> μαζί με άλλα 14 στοιχεία από το Ce έως το Lu και τα στοιχεία Sc και Y. Το όνομα σπάνια γαία χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή κάθε οξειδίου που υπάρχει στη φύση και η σύσταση του είναι άγνωστη. Το λανθάνιο ανακαλύφθηκε από τον Mosander το 1839 σε ορυκτά του δημητρίου, στην αρχή η ταυτοποίηση του ήταν αδύνατη διότι έκανε τις ίδιες αντιδράσεις με το δημήτριο. Ο Mosander αρχικά παρασκεύασε το λανθάνιο με την αναγωγή χλωριούχου λανθανίου με κάλιο. Επίσης, ένας διαφορετικός τρόπος παρασκευής του είναι με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου λανθανίου, η λεγόμενη μέθοδος Hillebrand-Norton. Ακόμα, ο πιο πρόσφατος τρόπος παρασκευής του αποτελεί η αναγωγή χλωριούχου λανθανίου με ασβέστιο.

Στις φυσικές ιδιότητες του συμπεριλαμβάνεται η ικανότητα του να απορροφά πολύ μεγάλο όγκο υδρογόνου και είναι ένα αργυρόλευκο μαλακό μέταλλο. Από την κατηγορία των λανθανιδών είναι το δραστικότερο μέταλλο και σε θερμοκρασίες δωματίου εύκολα μπορεί να οξειδωθεί με τον αέρα στο λευκό κρυσταλλικό οξύδιο του  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Επίσης, μπορεί εύκολα να αντιδράσει με αλογόνα, με τον άνθρακα, το βόριο, το άζωτο, το φωσφόρο, το σελήνιο και το θείο.

Αποτελεί ένα στοιχείο μεγάλου οικονομικού ενδιαφέροντος διότι έχει ζωική σημασία για πολλά προϊόντα υψηλής τεχνολογίας. Χρησιμοποιείται στα φωτοβολταϊκά τόξα, βελτιώνει τις ιδιότητες του γυαλιού και των οπτικών οργάνων κάνοντας τα πιο ανθεκτικά. Επιπλέον, έχει εκμεταλλευτεί η ιδιότητα του να απορροφά υδρογόνο για την δημιουργία μηχανισμών εξοικονόμησης ενέργειας. Επιπλέον, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε γεωχημικές έρευνες.

Στα επιφανειακά ύδατα τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται σταθερή συμπεριφορά, διότι πρώτον είναι αποκλειστικά τρισθενές σε συστήματα χαμηλής θερμοκρασίας και δεύτερον διότι η ιοντική ακτίνα των τρισθενών σπάνιων γαιών μειώνεται συστηματικά με τον αυξανόμενο ατομικό αριθμό.

Έρευνες οι οποίες έχουν λάβει χώρα σε ποταμούς, λίμνες και στα υπόγεια ύδατα δείχνουν ότι η όλο και αυξανόμενη χρήση του La σε τεχνολογίες οδηγεί στην αυξανόμενη απελευθέρωση του στο περιβάλλον, θέτοντας επιτακτική ανάγκη των περεταίρω ανάλυση τους σε ότι αφορά την διανομή τους στο περιβάλλον, την βιοχημική τους συμπεριφορά και την οικοτοξικότητά τους.

Για παράδειγμα, σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε για τις σπάνιες γαίες στον Ρήνο ποταμό πάρθηκαν δείγματα από τον ποταμό Mannheim (ανάντη της πόλης Worms) και από τον Ρήνου (κατάντη της πόλης Worms) φάνηκε ότι στην πρώτη περίπτωση μεταφέρθηκε 1.91ng/kg διαλυμένο La, ενώ στην δεύτερη

περίπτωση 338ng/ kg. Αυτό υποδηλώνει ανθρωπογενείς πηγές La στην Ρήνο ποταμό πιθανόν από ένα εργοστάσιο παραγωγής καταλυτών FCC και έγκειται του κινδύνου της εξάπλωσης του σε αμόλυντα νερά.[7],[17],[14]



Εικόνα 24: Λανθάνιο

### 3.4 Χρυσός (Au)

Το ατομικό βάρος του χρυσού είναι 79 και η σχετική του μάζα 196,966569. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 1.064,43 °C και η θερμοκρασία βρασμού του 2.807 °C. Ο καθαρός χρυσός είναι πυκνός και μαλακός και έχει κίτρινο χρώμα και αποτελεί ένα μέταλλο μετάπτωσης (ομάδα 11), ανθεκτικό στην διάβρωση και την οξείδωση και είναι από τα λιγότερο δραστικά χημικά στοιχεία.

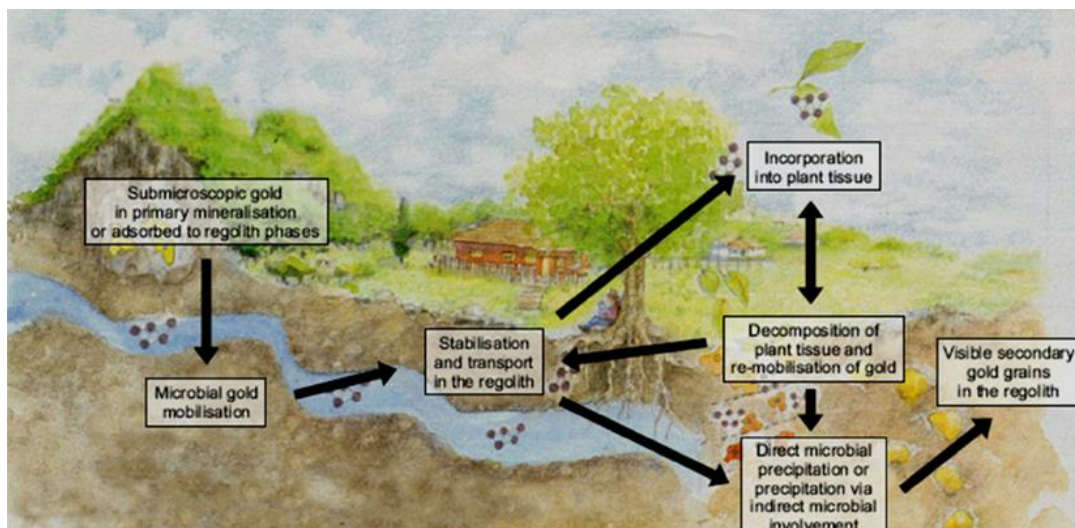


Παρόλο, που ο Au αντιστέκεται στην προσβολή των οξέων, μπορεί να διαβρωθεί από νιτροϋδροχλωρικό οξύ το οποίο αποτελεί μίγμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος και πυκνού νιτρικού οξέος και με αυτό τον τρόπο παράγεται στο νερό τετραχλωροχρυσικό ιόν ( $[\text{AuCl}_4^-]$ ). Επίσης, έχει βρεθεί ότι μπορεί να διαλυθεί σε αλκαλικά διαλύματα ανιόντων κυανίου ( $\text{CN}^-$ ), το οποίο χρησιμοποιείτε εκτενώς κατά την εξόρυξη του χρυσού. Ακόμη, για την διάλυση του χρυσού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και υδράργυρος (Hg) σχηματίζοντας αμαγάλματα. Τέλος, ο χρυσός είναι αδιάλυτος στο νιτρικό οξύ, το οποίο μπορεί να διαλύσει τα υπόλοιπα βασικά μέταλλα.

Η κύρια εκμετάλλευση του χρυσού από τα πολύ παλιά χρόνια είναι ως νόμισμα και ως κοσμήματα κατά κύριο λόγο εξαιτίας των μικρών αποθεμάτων του, άρα και της μεγάλης του οικονομικής αξίας, αλλά και λόγω της ανθεκτικότητας του. Εκτός, όμως από αυτούς τους τομείς ο χρυσός χρησιμοποιείται και στην οδοντιατρική, στα ηλεκτρικά καλώδια λόγω της μεγάλης του ηλεκτρικής αγωγιμότητας, στην παραγωγή χρωματιστού γυαλιού, σε προϊόντα οικιακής χρήσης, όπως και στα φωτοβολταϊκά συστήματα.



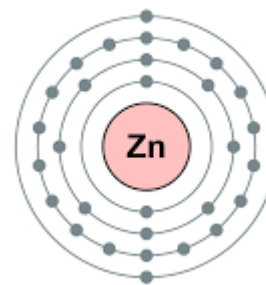
Τα τελευταία χρόνια έχουν δημιουργηθεί και νανοσωματίδια χρυσού που λαμβάνουν χώρα σε τομείς όπως η ανάπτυξη δραστικά φαρμακευτικών ναρκωτικών όπως και για θεραπείες βιοαπεικόνισης και φωτοθερμικές θεραπείες. Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση νανοσωματιδίων συνδυάζουν βιοσυμβατότητα, βιοδιαθεσιμότητα, σταθερότητα και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τα συμβατικά φάρμακα. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων υποστηρίζεται ότι μειώνεται η τοξικότητα. Έχει διαπιστωθεί ότι τα νανοσωματίδια χρυσού προκαλούν τοξικές επιδράσεις οι οποίες όμως είναι ποιοτικά διαφορετικές από τις τοξικές επιδράσεις των μεγαλύτερων σωματιδίων ή των χημικών ουσιών. Για τον έλεγχο της τοξικότητας των νανοσωματιδίων χρυσού έχουν επικεντρωθεί στην αξιολόγηση τους μετά από έκθεση των πνευμόνων, του δέρματος ή του γαστρεντερικού σωλήνα ή μετά από ενδοφλέβια ένεση νανοσωματιδίων. Με αυτό τον τρόπο έχει επιτευχθεί η συλλογή πληροφοριών σχετικά με την τοξικότητα των σωματιδίων στα όργανα στόχους άλλα δεν έχουν παραχθεί αρκετές πληροφορίες για το κατά πόσο επηρεάζονται τοξικά τα υπόλοιπα όργανα. [4],[5],[13], [14]



Εικόνα 25: Βιογεωλογικός κύκλος Χρυσού

### 3.5 Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι (Zn) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό αριθμό 65,38. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 419,58 °C και η θερμοκρασία βρασμού του 907°C. το χρώμα του είναι γαλαζωπό με άσπρο και είναι ένα διαμαγνητικό μέταλλο και έχει δομή κρυστάλλου. Είναι ένα σκληρό και εύθραυστο μέταλλο και είναι καλός αγωγός ηλεκτρισμού.



Πολλά μέταλλα δημιουργούν κράματα με τον ψευδάργυρο όπως το αργίλιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο χρυσός, ο σίδηρος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το νάτριο και ο άργυρος. Παρόλο που ο Zn και το ζirkόνιο δεν αποτελούν σιδηρομαγνητικά μέταλλα, το κράμα που δημιουργούν ZrZn<sub>2</sub> κάτω από τους 35 K παρουσιάζει σιδηρομαγνητισμό.

Ο Zn είναι από τα αφθονότερα στοιχεία στην Γη και αποτελεί περίπου 75 ppm από την επιφάνεια της. Το χώμα περιέχει 5-770 ppm και το νερό της θάλασσας 30 ppb. Είναι ένα μέταλλο που δεν αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο, ενώ αντιδρά με το θείο σχηματίζοντας αδιάλυτα σουφλίδια. Βρίσκεται φυσικά σε θειούχες ενώσεις.

Οι κύριες πηγές του Zn σε ότι αφορά την γεωχημική του προέλευση είναι τα θειούχα ορυκτά, τα ιζηματογενή και τα βασαλτικά πετρώματα. Επιπλέον, μεγάλες ποσότητες Zn περιέχουν τα ανόργανα και οργανικά λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα και η ιλύς που παράγεται από τους βιολογικούς καθαρισμούς.

Ο ψευδάργυρος στο έδαφος εμφανίζεται σε υδατοδιαλυτές μορφές, σε ανταλλάξιμες μορφές οι οποίες συγκρατούνται στην στερεή φάση του εδάφους, σε μορφές προσροφήσιμες από τα ορυκτά του αργίλου και τα αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια και σε συμπλοκοποιημένες μορφές με οργανικούς υποκαταστάτες. Κατά τον σχηματισμό συμπλόκων του με οργανικές ενώσεις έχει διαπιστωθεί ότι η συμπεριφορά του Zn καθορίζεται από την τιμή του pH και από την ποσότητα της διαθέσιμης οργανικής ουσίας. Η μεγαλύτερη ποσότητα ψευδαργύρου συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου και από τα ορυκτά της αργιλίου.

Τα φυτά μπορούν να προσροφήσουν τις υδατοδιαλυτές μορφές του ψευδαργύρου. Γενικά, οι μορφές του και η συγκεντρώσεις τους εξαρτώνται την διάλυση, την συμπλοκοποίηση, την καταβύθιση, την προσρόφηση και την εκρόφηση. Η προσρόφηση του από το έδαφος πραγματοποιείται με δυο μηχανισμούς, ο πρώτος αφορά το όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ο δεύτερος αφορά τα αλκαλικά περιβάλλοντα και εξαρτάται από την παρουσία στο έδαφος οργανικών υποκαταστατών. Επιπλέον, από την σκουρία των χυτηρίων αφήνει υπολείμματα τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως επίσης και μέσω των αποβλήτων μεταλλείας σημαντικά ποσοστά ψευδαργύρου και καδμίου απελευθερώνονται στο περιβάλλον ρυπαίνοντας το.

Ως ιχνοστοιχείο έχει σημαντικό ρόλο στην τόνωση του μεταβολισμού. Γενικά, θεωρείτε ως παροχή ρεύματος για το νευρικό σύστημα και έχει λειτουργεί ως καταλύτης για πολλά ένζυμα. Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του άγχους, των πονοκεφάλων, όπως και για την σωματική και ψυχική αδυναμία. Ένα φάρμακο που έχει παραχθεί για την αντιμετώπιση της έλλειψης μνήμης, της κατάθλιψης, της

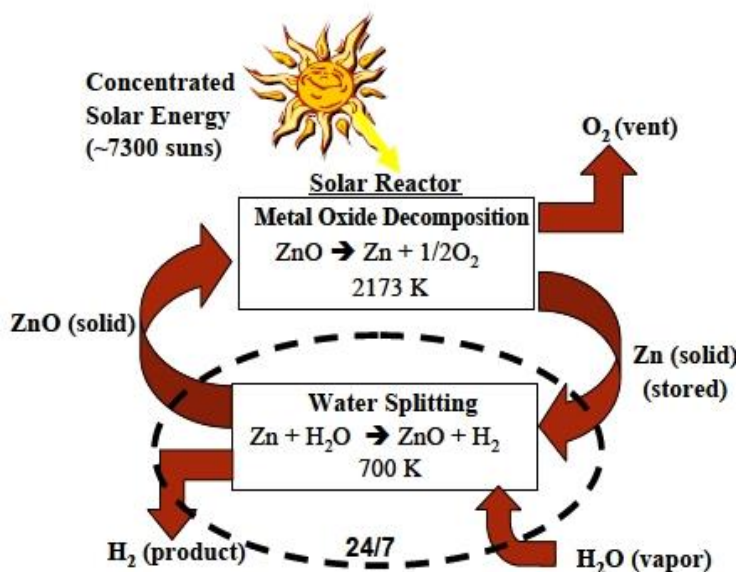
δύσκολης κατανόησης, του λήθαργου και της σύγχυσης είναι το Zincum metallicum. Υποστηρίζεται ότι βοηθάει στην τόνωση του οργανισμού και την αντοχή. Επιπλέον χρήσης του ψευδαργύρου είναι η χρησιμοποίησή του σε μπαταρίες λόγω του σταθερού ηλεκτροδιακού δυναμικού που κατέχει. Επίσης, το κράμα του ορείχαλκου το οποίο περιέχει ψευδάργυρο χρησιμοποιείται στα μουσικά όργανα, στις βαλβίδες νερού, τον εξοπλισμό επικοινωνίας και στην κατασκευή του υπολογιστή.

Παρόλο, που ο ψευδάργυρος είναι τόσο σημαντικός για τον οργανισμό, δεν παύει να υπάρχει ο κίνδυνος της τοξικότητας από την υπερβολική ποσότητα του. Για παράδειγμα, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα έχουν υψηλή τοξικότητα για τα φυτά, τα ασπόνδυλα και τα σπονδυλωτά ψάρια. Ακόμα και μικρομοριακές ποσότητες ελευθέρων ιόντων είναι ικανές να θανατώσουν κάποιους οργανισμούς. [13],[14],[15]



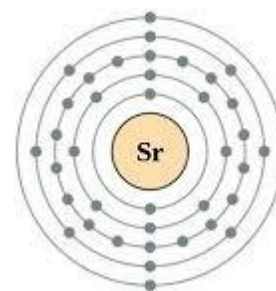
Εικόνα 26: Ψευδάργυρος

Εικόνα 27: Οξείδωση ψευδαργύρου-Θερμοχημικός κύκλος



### 3.6 Στρόντιο (Sr)

Το στρόντιο έχει ατομικό αριθμό 38 και ατομικό βάρος 87,62. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 769 °C και η θερμοκρασία βρασμού του 1384 °C. Είναι ένα αργυρόλευκο, σχετικά μαλακό μέταλλο, όπου αντιδρά με το νερό με έκλυση υδρογόνου και καίγεται στον αέρα μετά από πύρωση. Όταν βρίσκεται στον αέρα είναι καλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου όπου το προστατεύει από την προσβολή του.



Στους ζωντανούς οργανισμούς η συμπεριφορά του είναι παρόμοια με εκείνη του ασβεστίου και συσσωρεύεται στον σκελετό. Γενικά, θεωρείται ως μη τοξικό μέταλλο όπως και οι ανόργανες ενώσεις που δημιουργεί. Επίσης, αντιμετωπίζεται ως ένα πολύ δραστικό μέταλλο, το οποίο διαλύεται σε όλα τα ισχυρά οξέα και στο οξικό οξύ με έκλυση  $H_2$ . Επιπλέον, η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του είναι η  $Sr(II)$ . Έχει αποδειχθεί ότι τα ιόντα  $Sr^{2+}$  δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα  $NH_3$ ,  $CN^-$ .

Το Sr έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών και των άλλων ζωντανών οργανισμών, διότι επιδρά όπως το ασβέστιο. Σε εργαστηριακές έρευνες που έχουν λάβει χώρα έχει πραγματοποιηθεί με επιτυχία η αφομοίωση του από τα φυτά σε χώμα αλλά και σε θρεπτικά διαλύματα, δεν είναι όμως απόλυτα γνωστοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη του από τα φυτά σε ένα ελεγχόμενο περιβάλλον θρεπτικών συστατικών. Επίσης, έχει αναγνωριστεί ως ένα προϊόν της πυρηνικής σχάσης και γι αυτό το ενδιαφέρον είναι μεγάλο σε ότι αφορά στους παράγοντες που επηρεάζουν την ενσωμάτωση, όπως και ο προσδιορισμός των ποσοστών ενσωμάτωσης και παρακράτησης του από τα φυτά. Σε μια έρευνα που έγινε για τα φυτά φάνηκε ότι η μεγαλύτερη απορρόφηση του στρόντιου είχε γίνει από τα παλαιότερα φύλλα του φυτού με ραγδαία μείωση της όσο η ηλικία των φύλλων μειωνόταν. Επίσης, φάνηκε ότι τα φύλλα περιείχαν την μεγαλύτερη συγκέντρωση από τον οποιοδήποτε άλλο ιστό του φυτού. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η συσσώρευση εξαρτάται από το pH, καθώς στο ριζικό σύστημα η συγκέντρωση μειώνεται όταν η οξύτητα αυξήθηκε σε μεταξύ pH 7 και 4. Περισσότερο από το 75% του στρόντιου που υπάρχει στην βλάστηση προέρχεται από την ατμοσφαιρική μεταφορά και λιγότερο από 25% από την αποσάθρωση του εδάφους. Τα σκουπίδια στα δάση όπως και η διαρκής καλλιέργεια της βλάστησης είναι παράγοντες που αυξάνουν την εμφάνιση του στρόντιου στο έδαφος.

Ένα ραδιενεργό του στρόντιου το Στρόντιο 90 έχει χρόνο ζωής 28,6 χρόνια και λειτουργεί αντικαθιστώντας το ασβέστιο σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του ασβεστίου είναι μικρή για τα φυτά και τα ζώα. Όσο μεγαλύτερη είναι η έλλειψη του ασβεστίου τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση του στρόντιου από τους οργανισμούς. Στον άνθρωπο και τα ζώα το Sr συγκεντρώνεται στα οστά και παραμένει εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα (2300 μέρες χρειάζεται ο υποδιπλασιασμός του). Η τόσο μεγάλη παραμονή του στα οστά μπορεί να προκαλέσει βλάβες στον μυελό των οστών και στο αιμοποιητικό σύστημα.

Έχει δημιουργηθεί ένα φάρμακο το οποίο για την αντιμετώπιση της οστεοπόρωσης το Strontium ranelate το οποίο μειώνει το κίνδυνο καταγμάτων σε



γυναίκες με οστεοπόρωση και αυξάνει την πρόσληψη του ασβεστίου από τα οστά.

Επιπλέον χρήσεις του στρόντιου αφορούν την παραγωγή έγχρωμων τηλεοράσεων και μαγνητών. [13],[17],[18]



Εικόνα 28: Στρόντιο

### 3.7 Ουράνιο (U)

Το ουράνιο είναι χημικό στοιχείο το οποίο εντάσσεται στη σειρά των ακτινίδων, ο ατομικός του αριθμός είναι 92 και το ατομικό του βάρος είναι 238,02891 g/mol και η θερμοκρασία τήξης του 1405.3 K. Το ουράνιο είναι βαρύ, με αργυρόλευκο χρώμα και αποτελεί ένα τοξικό στοιχείο. Επίσης, είναι ραδιενεργό και αναφλέγεται εύκολα σε λεπτό διαμερισμό. Σε θερμοκρασία δωματίου επικαλύπτεται από πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου, το οποίο το προστατεύει από την περαιτέρω οξείδωση του. Λόγω της εύκολης οξείδωσης του από τον αέρα το ουράνιο στην φύση εμφανίζεται κυρίως στην οξειδωτική του μορφή. Είναι ένα ευρέως διανεμημένο ραδιενεργό στοιχείο στο χερσαίο περιβάλλον και τα ισότοπα του ουρανίου χρησιμοποιούνται ως ιχνηλάτες σε πολλές υδρολογικές μελέτες. Επίσης, το ουράνιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε πυρηνικές τεχνολογίες.

Το ισότοπο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και ως σχάσιμο υλικό σε πυρηνικά όπλα είναι το  $^{235}\text{U}$ . Οι οξειδωτικές μορφές του στα φυσικά νερά έχουν την τάση να σχηματίζουν υδροξείδια και κυρίως στο νερό των ωκεανών ανθρακικών αλάτων. Η διαλυτότητα και η κινητικότητα του σε υδάτινα συστήματα καθορίζεται κυρίως από το pH, από τις συνθήκες που υπάρχουν στο υδάτινο σύστημα και από την αντιδραστικότητα των σωματιδίων και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν.

Η παρουσία του ουρανίου συνήθως εντοπίζεται στα πετρώματα σε μικρές ποσότητες, στο έδαφος, στο νερό και ίχνη επίσης εντοπίζονται στα φυτά, στα ζώα και στον άνθρωπο.

Το απεμπλουτισμένο ουράνιο (depleted uranium (DU)) έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον, καθώς έχουν εντοπιστεί πολλές εφαρμογές του σε πολιτικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Το απεμπλουτισμένο ουράνιο είναι το ουράνιο που απομένει μετά την επεξεργασία του. Είναι σημαντικά λιγότερο ραδιενεργό και γι αυτό τον λόγο σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητά του σε ουράνιο η χρήση του είναι πολύ διαδεδομένη σε στρατιωτικούς εξοπλισμούς. Σε ότι αφορά τις

πολιτικές του χρήσεις , έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή αεροπλάνων, σε μονάδες ακτινοβολήσης σε νοσοκομεία, όπως και σε δοχεία για την μεταφορά ραδιενεργών. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί σε μικρές ποσότητες στον σχηματισμό πορσελάνων και ποτηριών, όπως και σε καταλύτες. Αυτές οι χρήσεις του όμως επιφέρουν επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Η απορρόφηση του και η κατανομή του από τον οργανισμό εξαρτάται του τις χημικές αντιδράσεις που μπορεί να πραγματοποιηθούν μόλις εισέλθει στο σώμα. Μετά την είσοδο του στον οργανισμό το ουράνιο εμπλέκεται σε πολλές χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξειδίων, υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων. Παρόλο που το μεγαλύτερο ποσοστό ουρανίου που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της επαφής απεκκρίνεται από τον οργανισμό με τα ούρα ή τα κόπρανα πολλές ενώσεις ουρανίου έχουν επιλεκτική κατανομή στις περιοχές του σώματος.

Το ουράνιο όπως ειπώθηκε παραπάνω είναι τοξικό χημικό στοιχείο και η μεγαλύτερη τοξική επίδραση του στον οργανισμό αφορά την νεφρική βλάβη. Η νεφρική βλάβη από ουράνιο μπορεί να διαγνωστεί εντός ολίγων ωρών και εξαρτάται το επίπεδο της νεφρικής βλάβης από την διαλυτότητα των ενώσεων του ουρανίου. Η επιδράσεις του ουρανίου στα ανθρώπινα νεφρά μετά από μεγάλη έκθεση σε αυτό περιλαμβάνει πρωτεϊνουρία, αυξημένα επίπεδα αζώτου και αυξημένη ακράτεια και διούρηση. Επιπλέον, υπάρχουν στοιχεία τα οποία υποδηλώνουν την σχέση του ουρανίου με την νευρολογική τοξικότητα χωρίς όμως να έχει αποδειχτεί η σχέση της θνησιμότητας από νευρολογική τοξικότητα και ότι ουρανίου. Μια ακόμα επίδραση του ουρανίου στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η εκδήλωση καρκινογένεσης μέσω της καταστροφής του DNA σε ανθρώπους που σχετίζονται με την εξόρυξη και την επεξεργασία του ουρανίου. Μια ακόμα επίπτωση που έχει ανακαλυφθεί σε ότι αφορά το ουράνιο είναι μπορεί να προκαλέσει μειωμένη γονιμότητα και να δημιουργήσει τερατογένεση ή μειωμένη ανάπτυξη των απογόνων σε περίπτωση όπου η έκθεση στο ουράνιο έχει λάβει χώρα κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης. Τέλος, έρευνες έχουν δείξει ότι τα οστά είναι κύρια όργανα της συγκέντρωσης του ουρανίου στο σώμα.[1],[2],[10],[13],[16]



**Εικόνα 29 :** Ουράνιο

### 3.8 Νικέλιο (Ni)

Ο ατομικός αριθμός του νικελίου είναι 28 και το ατομικό του βάρος 58,71 με ειδικό βάρος 8,9, θερμοκρασία τήξης 1453 °C και θερμοκρασία βρασμού στους 2732 °C. Είναι αργυρόλευκο και ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο , πολύ ανθεκτικό και αμετάβλητο στον αέρα. Μια ακόμα ιδιότητα του νικελίου είναι ότι δεν αντιδρά με τα αλκάλια και ότι χρησιμοποιείται ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων λόγω του ότι όταν βρίσκεται σε διαμερισμό μπορεί να διασπάσει το υδρογόνο.

Αποτελεί ένα φυσικό στοιχείου του βιολογικού κύκλου που υπάρχει στο χώμα, στο νερό και στον αέρα. Οι αυξημένες όμως συγκεντρώσεις του οφείλονται σε ανθρωπογενείς παράγοντες, όπως από την καύση των ορυκτών, από την ιλύς των βιολογικών καθαρισμών και από την κοπριά που εναποτίθεται στις καλλιέργειες (κυρίως των χοίρων).

Όταν το νικέλιο συναντάται σε επιφανειακά εδάφη φανερώνει τις διεργασίες του εδάφους και τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Έχει παρατηρηθεί ότι η περίσσεια του νικελίου στα εδάφη είναι τοξική για τα φυτά προκαλώντας περιορισμό στην ανάπτυξη τους ή δημιουργώντας τους ασθένειες. Επίσης, η μεγάλη περιεκτικότητα Ni στα τρόφιμα εγκυμονεί κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία. Εκτός, από τα φυτά η μεγάλη ποσότητα νικελίου στο έδαφος επηρεάζει και τους γεωσκόλικες κυρίως ως προς την αναπαραγωγή τους, την σταθερότητα των λυσοσωμικών μεμβρανών. Σε ότι αφορά την επίδραση του νικελίου στον ανθρώπινο οργανισμό έχει αποδειχθεί από έρευνες που έχουν γίνει ότι επιφέρει βλάβες στα κύτταρα. Τα πιο τοξικά όμως άλατα του νικελίου τα οποία είναι ικανά να προκαλέσουν βλάβες στον οργανισμό είναι τα χλωριούχα άλατα νικελίου.

Το νικέλιο σε ότι αφορά ανθρώπινες δραστηριότητες χρησιμοποιείται και ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες παρασκευάζοντας πυροσωλήνες πυροβόλων όπλων και θωρακίσεις αρμάτων . Επιπλέον ,λόγω της αντοχής του στον αέρα και της ικανότητας του να μην διαβρώνεται από αυτόν χρησιμοποιείται σε είδη οικιακής χρήσης ή στην κατασκευή εργαλείων, σε εξαρτήματα ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, όπως και σε οχήματα καύσης υδρογόνου για την ασφαλή μεταφορά του. [11],[13],[14]



Εικόνα 30: Νικέλιο

### 3.9 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός (Cu) αποτελεί μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,564, η θερμοκρασία τήξης του είναι 1084,6 °C και βρασμού 2567 °C. Ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης με χρώμα κοκκινωπό.

Το κύριο χαρακτηριστικό του χαλκού είναι το έντονο χρώμα του και η μεταλλική λάμψη, καθώς επίσης είναι μαλακό μέταλλο και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Μια ιδιότητα που έχει είναι ότι όταν είναι τηγμένος μπορεί να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, αποβάλλοντας τον όταν ψυχθεί. Αποτελεί ένα μέταλλο το οποίο δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό και δεν αντιδρά πολύ εύκολα με άλλα στοιχεία, γι αυτό δεν χρησιμοποιείται συχνά ως αναγωγικό. Με τα στοιχεία με τα οποία μπορεί να αντιδράσει ο χαλκός είναι με τα οξυγόνο, το θείο και τα αλογόνα, ενώ δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα, από πυκνόθειικό οξύ και προσβάλλεται έντονα από το νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>).

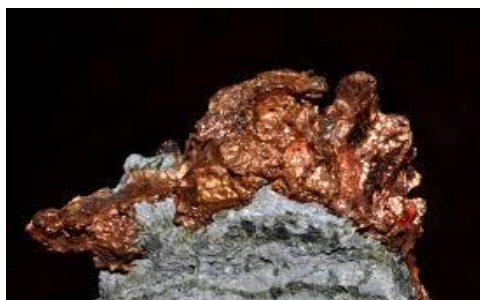
Ο χαλκός εμφανίζεται στη φύση στην μεταλλική του μορφή, σε μεταλλεύματα και ορυκτά και ήταν από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο. Τον χαλκό μπορούμε να τον εντοπίσουμε στη φύση με μεγαλύτερη εμφάνιση του στο φλοιό της γης με την μορφή θειούχου ορυκτού. Η συγκέντρωση του όμως στα ορυκτά είναι σχετικά χαμηλή, εμφανίζεται επίσης και σε ανθρακικά μεταλλεύματα, σε οξειδία, σε υδροξυ-πυριτικά και θειούχα. Τα ποσοστά του χαλκού στον αέρα, στο έδαφος και στο νερό αυξάνονται από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες οι οποίες περιλαμβάνουν, τα χυτήρια, τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης αστικών απορριμμάτων και από την χρήση του χαλκού στις καλλιέργειες ως φυτοφάρμακο.

Η κύριες οδοί με τις οποίες ο χαλκός εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η τροφή και το πόσιμο νερό. Ενδεικτικά έχει αποδειχθεί ότι το 20-25% του χαλκού στον άνθρωπο προέρχεται από το πόσιμο νερό. Ο Cu αποτελεί σημαντικό στοιχείο στην διατροφή των θηλαστικών ως συστατικό των μεταλλοενζύμων. Επίσης, η παρουσία του χαλκού στον οργανισμό βοηθάει στην καλύτερη απορρόφηση του σιδήρου. Η υψηλή όμως έκθεση του οργανισμού σε χαλκό επιφυλάσσει κινδύνους για τον οργανισμό λόγω της τοξικότητας του σε μεγάλες ποσότητες. Έχει αποδειχθεί ότι η ανοχή ενός οργανισμού στο ποσοστό του χαλκού που έχει εισέρθει στον οργανισμό εξαρτάται από την γενετική προδιάθεση. Οι επιπτώσεις της υψηλής πρόσληψης χαλκού περιλαμβάνουν νευρολογικές διαταραχές (νόσος Alzheimer) και την πρόκληση σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας των βοοειδών. Επίσης, έρευνες έχουν δείξει ότι η υπερβολική ποσότητα χαλκού στους ιστούς μπορεί να προκαλέσει την νόσο Wilson, ενώ αντίστοιχα η έλλειψη του ως εμπόδιο στην σύνθεση της ντοπαμίνης, προκαλώντας κατάθλιψη.

Οι χρήσεις του χαλκού είναι ποικίλες, η πιο ευρεία χρήση του εφαρμόζεται στην βιομηχανία των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών, όπως σε καλώδια, σε ηλεκτρονικά εξαρτήματα, σε πηνία, σε γεννήτριες και ηλεκτροκινητήρες και στην κατασκευή κυματογωγών. Επιπλέον χρήσεις του χαλκού είναι σε μπαταρίες αυτοκινήτων και στην κατασκευή πολλών υπεραγωγών. Επίσης, η Χημεία είναι μια επιστήμη η οποία χρησιμοποιεί πολύ τον χαλκό για διάφορες διαδικασίες, όπως στην ανίχνευση των σακχάρων, ως καταλύτης για την διαδικασία της οξείδωσης και για

τον χρωματισμό του γυαλιού.

Σε ότι αφορά την καθημερινή ζωή έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μαγειρικών σκευών, όπου και απαγορευτικές λόγω δηλητηριάσεων από το οξείδιο που δημιουργείτε κατά το μαγείρεμα, τα φίλτρα των κλιματιστικών, στην κατασκευή των κτιρίων και των σωληνώσεων, καθώς επίσης και στην κατασκευή νομισμάτων.[6],[8],[13]



Εικόνα 31: Χαλκός

### 3.10 Ασβέστιο (Ca)

Το ασβέστιο είναι μέταλλο το οποίο ανήκει στην δεύτερη ομάδα του περιοδικού πίνακα (αλκαλικές γαίες) με ατομικό αριθμό 20 και ατομικό βάρος 40,078. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 839 °C και η θερμοκρασία βρασμού 1484,4 °C.

Αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικό συστατικά του οργανισμού και είναι ζωτικής σημασίας η παρουσία του σε αυτόν. Περισσότερο από το 99% του ασβεστίου που βρίσκεται στον οργανισμό είναι αποθηκευμένο στα οστά και στα δόντια. Βοηθάει στην σύσπαση των μυών, στην συστολή των αιμοφόρων αγγείων και στην παραγωγή μηνυμάτων προς το νευρικό σύστημα.

Η έλλειψη του ασβεστίου από τον οργανισμό προκαλεί κυρίως των εμφάνιση οστεοπόρωσης χωρίς να σημαίνει ότι είναι η μόνη βλάβη που μπορεί να προκληθεί στον οργανισμό. Ζωτικής σημασίας είναι επίσης και για τα κύτταρα, το νευρικό σύστημα και την μυϊκή λειτουργία του οργανισμού. Οι έρευνες των τελευταίων χρόνων έχουν δείξει ότι υπάρχει σχέση ανάμεσα στο ασβέστιο, την βιταμίνη d και την απώλεια βάρους. Έχει αποδειχθεί ότι οι γυναίκες σε μεγαλύτερη ηλικία μπορούν να μειώσουν το βάρος τους με την αύξηση της ποσότητας του ασβεστίου μαζί με την αύξηση της βιταμίνης d. Η χορήγηση όμως επιπλέον ασβεστίου χωρίς συμπλήρωμα βιταμίνης d, συνδέεται με κίνδυνο εμφράγματος του μυοκαρδίου και της καρδιαγγειακής νόσου. [13],[14]



Εικόνα 32: Ασβέστιο



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bleise, A., Danesi, P. R., Burkart, W., 2003, Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview. *Journal of Environmental Radioactivity* 64(2-3), 93-112.
- [2] Craft, E. S., Abu-Qare, A.W., Flaherty, M.M., Garofolo, M.C., Rincavage, H.L., Abou-Donia, M.B., 2004, Depleted and natural uranium: Chemistry and toxicological effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews* 7(4), 297-317.
- [3] Ganz, T., 2017, Does Pathological Iron Overload Impair the Function of Human Lungs?. *EBioMedicine* 20, 13-14.
- [4] Johnston, H., Hutchison, G., Christensen, F.M., Peters, S., Hankin, S., Stone, V., 2010, A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: Particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity. *Critical Reviews in Toxicology* 40(4), 328-346.
- [5] Khlebtsov, N., Dykman, L., 2011, Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. *Chem. Soc. Rev.* 40(3), 1647-1671.
- [6] Krupanidhi, S., Sreekumar, A., Sanjeevi, C. B., 2008, Copper & biological health. *Indian Journal of Medical Research* 128(4), 448-461
- [7] Kulaksiz, S., Bau, M., 2011, Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International* 37(5), 973-979.
- [8] Ramdass, A., Sathish, V., Babu, E., Velayudham, M., Thanasekaran, P., Rajagopal, S., 2017, Recent developments on optical and electrochemical sensing of copper(II) ion based on transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 343, 278-307.
- [9] Rediske, J., Biddulph, O., 1953, The Absorption and Translocation of Iron. *Plant physiology* 28(4), 576-93.
- [10] Tatebe, C.J. Johnson, S.A., Zeller, M., Bart, S.C., 2017, Generation of  $Tp^*2U(N3)$  from a family of new uranium(III) alkyl complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1-7.
- [11] Scott-Fordsmand, J. J., Weeks, J.M., Hopkin, S. P., 1998, Toxicity of nickel to the earthworm and the applicability of the neutral red retention assay. 7(5), 291-295.
- [12] Xie, Y., Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Jiang, Z., Zhang, C., Deng, J., Zhang, L., Zhang, Y., 2017, The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 321, 390-407.

- [13] Carson B.H., Ellis H.V., Mccan J.L., 1986, Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans, Lewis Publishers Inc., Michigan.
- [14] Friedrich K.O., Zinc in : E. Merian (eds.), 1991, Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance, Weinheim Wiley-VCH, 1309-1349.
- [15] Waisse, S., Jurj, G., 2017, A clinical history of Zincum metallicum: homeopathic pathogenetic trials and case reports. Homeopathy 106 (2), 114-130.
- [16] Domingo, J.L., 2001, Reproductive and developmental toxicity of natural and depleted uranium: a review. Reproductive Toxicology 15(6), 603-609.
- [17] Marina, O., Canfield, N., Stevenson, J., 2002, Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. Solid State Ionics 149(1-2), 21-28.
- [18] Nielsen, P., S., 2004, The biological role of strontium. Bone 35(3), 583-588.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΕΚΛΕΚΤΙΚΕΣ MEMBRANES ΙΟΝΤΩΝ

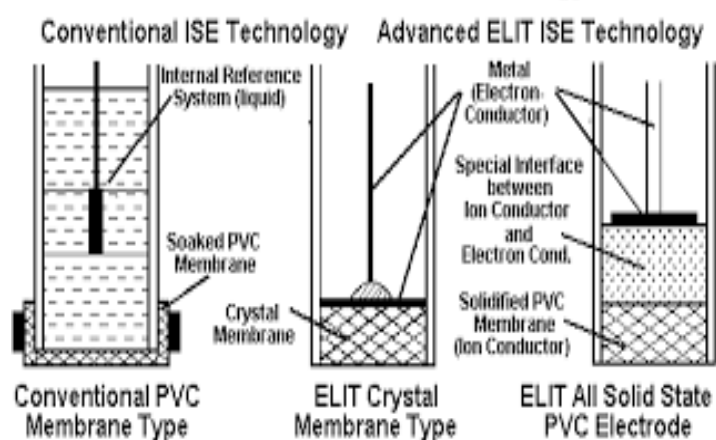
#### 4.1 Εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων (Ion-selective membrane)

Από το τέλος της δεκαετίας του 60 η λειτουργία των εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων είναι μια από τις σημαντικότερες εξελίξεις στην αναλυτική χημεία. Αποτελείται από ηλεκτροχημικούς αισθητήρες που επιτρέπουν τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό ορισμένων ιόντων παρουσία άλλων ιόντων. Στην λειτουργία αυτή βασίζονται και οι εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο στον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των χημικών στοιχείων. Τα δείγματα συνήθως είναι σε υδάτινα διαλύματα.

Στην ουσία τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων είναι αισθητήρες οι οποίοι μετατρέπουν την ενεργότητα ενός ιόντος το οποίο βρίσκεται διαλυμένο μέσα σε ένα διάλυμα σε ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο έπειτα μπορεί να μετρηθεί με την βοήθεια ενός βολτάμετρου ή πεχάμετρου. Το ηλεκτρόδιο (αισθητήρας) αποτελείται από μια ιοντική εκλεκτική μεμβράνη μαζί με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς.[8],[6]

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

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



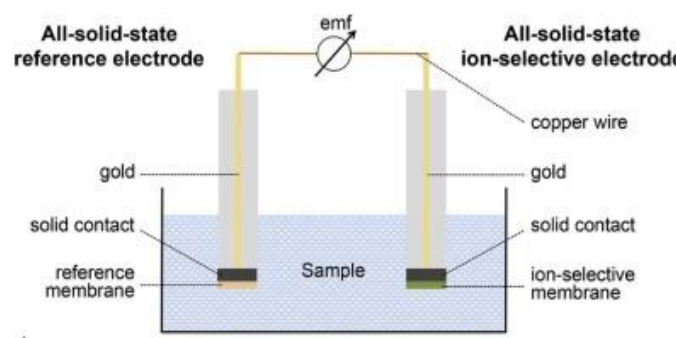
Εικόνα 33: Ιοντο-επιλεκτικές μεμβράνες ηλεκτροδίων



## 4.2 Κατηγορίες εκλεκτικών μεμβρανών

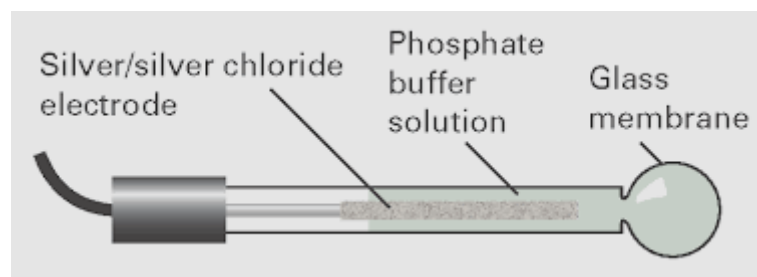
Με βάση το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένες οι μεμβράνες χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- ❖ Μεμβράνη ηλεκτροδίων στερεάς φάσης: βασίζεται σε κρυσταλλικά υλικά, οι μορφές περιλαμβάνουν απλούς κρυστάλλους, πορώδη ή χυτά υλικά, συμπιεσμένα πολυκρυσταλλικά σφαιρίδια, όπως και ετερογενείς συνδυασμούς ιζημάτων που διατηρούνται σε υδρόφοβα πολυμερή συνδετικά. Αυτό το είδος μεμβράνης χρησιμοποιείται κυρίως ως αισθητήρας για τα είδη των ιόντων που αποτελούν συστατικά αδιάλυτων αλάτων που σχηματίζονται στην μεμβράνη. Επιπλέον, καθιστούν δυνατή την ανίχνευση των υπόλοιπων ειδών που αλληλεπιδρούν με τις ιονικές θέσεις του υλικού της μεμβράνης. Για παράδειγμα, η μεμβράνη αλογονιδίου αργύρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας για τα ιόντα αργύρου και αλογονιδίων αλλά και για τα όντα σουλφιδίου, καθώς και για όλα τα πρόσθετα που σχηματίζουν σύμπλοκα με το ιόν του αργύρου.



Εικόνα 34 Στερεά μεμβράνη ιοντο- επιλεκτικών ηλεκτροδίων

- ❖ Γυάλινη μεμβράνη ηλεκτροδίων: Οι γυάλινες μεμβράνες φτιάχνονται από ένα ιοντο ανταλλακτικό τύπο γυαλιού όπως το πυριτικό ή τον χαλαζία. Αυτή η μεμβράνη αποτελεί το πρώτο ιοντο-εκλεκτικό ηλεκτρόδιο που αποκαλύφθηκε, έχει μια πολύ ιδιαίτερη ειδικευση για τα ιόντα του υδρογόνου η οποία οφείλεται στην έντονη βασική φύση των φορτισμένων πυριτικών οξειδίων του πυριτίου σε ομάδες με την αλουμίνη, τα οποία σχηματίζουν ιονικές θέσεις πολύ ισχυρής ισχύς ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να ληφθούν ηλεκτρόδια από γυάλινη μεμβράνη με αυξημένη επιλεκτικότητα προς τα ιόντα αλκαλίων και αργύρου. Ο τύπος αυτών των ηλεκτροδίων εμφανίζει καλή εκλεκτικότητα αλλά μόνο για μερικά κατιόντα μονού φορτίου όπως  $H^+$ ,  $Na^+$  και  $Ag^+$ . Αποτελεί μια μεμβράνη αυτή η κατηγορία με πολύ καλή χημική αντοχή η οποία μπορεί να λειτουργήσει σε πολύ σκληρές συνθήκες.



Εικόνα 35: Γυάλινη μεμβράνη ηλεκτροδίων

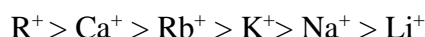
- ❖ Μεμβράνη ηλεκτροδίων υγρού ιόντος: η μεμβράνη αυτή αποτελείται από μια οργανική, μη αναμίξιμη υγρή φάση η οποία ενσωματώνει κινητές ιοντικές ενώσεις, όπως υδρόφοβα οξέα, βάσεις και άλατα. Η υγρή μεμβράνη με ηλεκτρικά φορτισμένες θέσεις ανταλλαγής ιόντων παρουσιάζει διαπερατότητα μεταξύ αντίθετων φορτισμένων ιόντων. Μετά από την πλήρη διάσπαση μεταξύ των θέσεων και των στοιχείων, στα πιο πολικά μεμβρανικά σωματίδια, η επιλεκτικότητα μεταξύ των ιόντων του ίδιου φορτίου εξαρτάται κυρίως από την συμπεριφορά εξαγωγής του διαλυτοποιητή της μεμβράνης. Η διάκριση αντίστοιχων ηλεκτροδίων μεταξύ των διαφόρων ανιόντων είναι λιγότερο έντονη απ' ό,τι για τους ηλεκτρικούς συσσωρευτές στερεάς κατάστασης των ενώσεων αργύρου. Αυτό το γεγονός του συνιστά ως αισθητήρες για τα ανόργανα ανιόντα όπως το νιτρικό, το χλωρίδιο και το υπερχλωρικό. Στην υγρή μεμβράνη υπάρχει μια πλήρης συσχέτιση ή συμπλοκοποίηση μεταξύ των ιονικών θέσεων και των ιόντων τόσο ως προς την επιλεκτικότητα εκχύλισης του διαλύτη, όσο και ως προς την εξειδίκευση της δέσμευσης ιόντων των ενσωματωμένων θέσεων. Αρχικά υπήρχαν οι διαπερατές μεμβράνες ιόντων, από τις οποίες μπορούσαν να περάσουν επιλεκτικά ιόντα μικρότερου σθένους με την μέθοδο της ηλεκτροδιάλυσης. Αυτή η μεμβράνη αποτελείται από ένα υπόστρωμα ηλεκτρολυτικό. Η λειτουργία αυτής της μεθόδου μέσω της οποίας ένα ιόν μικρότερου σθένους μπορεί να διαχωριστεί από ένα ηλεκτροδιαλυτικό διάλυμα σε ένα άλλο, απαιτεί ένα ηλεκτροδιακό διάλυμα το οποίο θα περιέχει τουλάχιστον δύο είδη ιόντων διαφορετικού σθένους, αλλά με το ίδιο φορτίο και την διοχέτευση συνεχούς ρεύματος διαμέσου της μεμβράνης.

Σε αντίθεση με την διαπερατή μεμβράνη οι εκλεκτικές μεμβράνες έχουν την ιδιότητα να εμποδίζουν ή να επιτρέψουν επιλεκτικά την διείσδυση ενός ιόντος μικρότερου σθένους μεταξύ εκείνων που έχουν το ίδιο φορτίο.

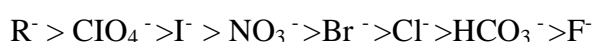
Μέχρι πρότινος οι μεμβράνες είχαν την ικανότητα να αφήνουν να περάσουν μόνο κατιόντα ή μόνο ανιόντα. Λόγω αυτού ερευνήθηκε η εφεύρεση μιας διαπερατής μεμβράνης ιόντων η οποία είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων αποτελούμενη από ένα αδιάλυτο, άτηκτο συνθετικό οργανικό πολυμερές, έχοντας μια ιωνική ομάδα χημικά συνδεδεμένη σε αυτήν.

Τα ηλεκτρόδια υγρής μεμβράνης με βάση τις φορτισμένες θέσεις,

δείχνουν την διαπερατότητα για αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Στην περίπτωση αυτή κατά την οποία δεν υπάρχουν επιλεκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντισταθμιστικών ιόντων, την επιλεκτικότητα του αισθητήρα την υπαγορεύει κυρίως η συμπεριφορά εξαγωγής που έχει το μέσο της διαλυτοποίησης της μεμβράνης. Επομένως, είναι διαφορετική η αλληλουχία επιλεκτικότητας για μεμβράνες βασισμένες σε κατιοεναλλάκτες (π.χ. τετραφαιωλοβορικό σε νιτροθαρωματικό διαλύτη)

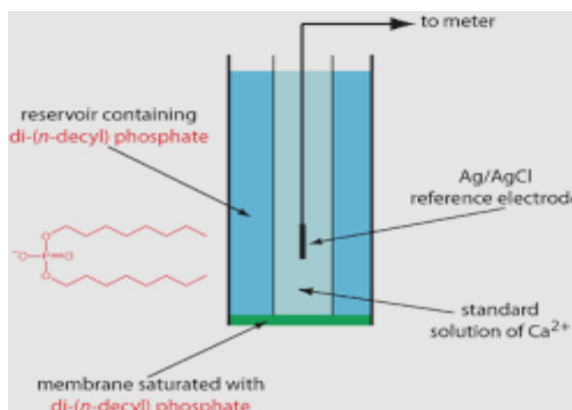


και άλλη για ανιοντοανταλλάκτες (π.χ. τεταρτοταγές άλατα αμμωνίου σε κατάλληλους διαλύτες).



Για υγρές μεμβράνες με επιλεκτική αλληλεπίδραση μεταξύ φορτισμένων ιόντων και αντίθετο ρεύμα, η ποτενσιομετρική εκλεκτικότητα εξαρτάται τόσο από την επιλεκτικότητα εκχύλισης ιόντων του διαλύτη της μεμβράνης όσο και από την εκλεκτικότητα δέσμευσης ιόντων του φορτισμένου ιονοφόρου.

Γενικά οι υγρές μεμβράνες είναι κατάλληλες σε οργανικές φάσεις σε ότι αφορά ποτενσιομετρικές διατάξεις. Θα πρέπει να κρατηθεί το οργανικό υγρό στην θέση του, σε ένα γυαλί, σε ένα κεραμικό δοχείο ή σε φίλτρο από χαρτί. Με αυτό τον τρόπο οποιοδήποτε οργανικό υγρό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης της μεμβράνης. Αυτό όμως δεν ήταν εύρηστο σε όλες τις εφαρμογές, γι αυτό τον λόγο έγινε ευρέως γνωστή η πολυμερής μεμβρανική μήτρα.



Εικόνα 36: Μembrάνη ηλεκτροδίων υγρού ιόντος

- ❖ Μembrάνη υγρών ηλεκτροδίων φυσικού φορέα: σε αυτή την περίπτωση η μεμβράνη σχηματίζεται από ένα οργανικό διάλυμα ηλεκτρικά ουδέτερο, από ειδικά ιόντα συμπλοκοποίησης (όπως φορείς ιόντων ή ιονοφόρα), το οποίο διατηρείται σε αδρανή πολυμερή μήτρα. Τα ηλεκτρόδια υγρών μεμβρανών είναι αμιγής υγρές οργανικές φάσεις με ιδιότητες ιονανταλλαγής, οι οποίες

φάσεις είναι σταθεροποιημένες ενάντια στο εξωτερικό διάλυμα σε μια πολυμερή ή κεραμική μήτρα. Το κύριο συστατικό της ηλεκτροενεργής μεμβράνης είναι ένα φορτισμένο ή αφόρτιστο σύμπλοκο, το οποίο είναι ικανό να προσδένει ιόντα αντίστροφα και να τα μεταφέρει μέσω της οργανικής μεμβράνης. Αυτού του είδους οι μεμβράνες κάνουν χρήση της εξαιρετικής ιδιαιτερότητας που έχουν κάποια ιόντα ορισμένων φυσικών και συνθετικών ιονοφόρων.

Η εκλεκτικότητα δέσμευσης των ιόντων τέτοιων ηλεκτρικά ουδέτερων συμπλοκοποιητών μπορεί να αξιοποιηθεί πλήρως σε μεμβράνες, οι οποίες έχουν αντίθετη συμπεριφορά με εκείνη των υγρών εναλλακτών ιόντων. Για παράδειγμα, η εκλεκτικότητα των ουδέτερων μεμβρανών μεταξύ διαφορετικών κατιόντων του ίδιου φορτίου καθορίζεται ουσιαστικά από τις σταθερές σταθερότητας των σχηματιζόμενων συμπλόκων ιόντων / φορέα. Οι τυπικές πολυμερές μεμβράνες βασίζονται σε PVC και στον πλαστικοποιητή. Ένας κατάλληλος πλαστικοποιητής προστίθεται στην μεμβράνη για να διασφαλιστεί η κινητικότητα του ελεύθερου και συμπλοκοποιημένου ιονοφόρου. Επίσης, προσδιορίζει την πολικότητα της μεμβράνης και προσδίδει κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες στην μεμβράνη.

- ❖ Ειδικές διατάξεις: όπως ηλεκτρόδια ευαίσθητα στο αέριο και σε ηλεκτρικά ένζυμα. Η μονάδα ποτενσιομετρικής ανίχνευσης βασίζεται σε συμβατικές ηλεκτρόδια όπως στην περίπτωση της γυάλινης μεμβράνης και της μεμβράνης υγρών ηλεκτροδίων φυσικού φορέα
- ❖ Ιοντο-επιλεκτικές κρυσταλλικές μεμβράνες: Οι κρυσταλλικές μεμβράνες δημιουργούνται από μονο- ή πολυκρυσταλλίτες ενός μόνο υποστρώματος. Η απόδοση αυτών των μεμβρανών σε ότι αφορά την εκλεκτικότητα είναι πολύ καλή διότι μόνο ιόντα τα οποία εισέρχονται στην κρυσταλλική δομή μπορούν να επηρεάσουν την απόκριση του ηλεκτροδίου. Ένα ακόμα πλεονέκτημα αυτών των μεμβρανών είναι ότι εμφανίζουν εκλεκτικότητα και ως προς τα κατιόντα και προς τα ανιόντα της ουσίας που είναι δεσμευμένη στην μεμβράνη.
- ❖ Ενζυμικές μεμβράνες: Ένα ενζυμικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιεί ως μηχανισμό αντίδρασης ένα ένζυμο το οποίο αντιδρά με μια ουσία και το προϊόν αυτής της αντίδρασης ανιχνεύεται από ένα ηλεκτρόδιο ιόντων. Αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσα σε μία μεμβράνη από την οποία καλύπτεται το ηλεκτρόδιο του ιόντος. Γι αυτό τον λόγο τα ενζυμικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια θεωρούνται ιοντο ανταλλακτικά.

### ❖ Πολυμερής μεμβρανική μήτρα

Το 1967 εισήχθη το πολύ(χλωριούχο βινύλιο) (PVC) ως πολυμερή μήτρα για να παγιδευτεί ο οργανικός διαλύτης. Με αυτό τον τρόπο βελτιώθηκε η ευκαμψία της μεμβράνης και η εφαρμογή της. Ο διαλύτης έχει ρόλο διογκωτικό για το πολυμερές και κρατιέται στην θέση του με δυνάμεις διαλυτοποίησης. Λόγω αυτού δεν είναι όλοι οι οργανικοί διαλύτες εφαρμόσιμοι αλλά μόνο όσοι δρουν ως πλαστικοποιητές. Αυτό δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα διότι είναι διαθέσιμη μεγάλη ποικιλία πλαστικοποιητών διαφορετικών χημικών, φυσικών ιδιοτήτων. Άλλα πλαστικοποιητικά πολυμερή αποτελούν το πολυστυρένιο, το πολύ(μεθακρυλικό μεθύλιο), η πολύ(βινυλική βουτυράλη), το πολυιμίδιο, η πολυουρεθάνη και το πολύ(φθοροφωσφαζένιο). Παρόλο που τα πολυμερή δεν περιέχουν διαλύτες, η υψηλή ευελιξία της αλυσίδας των πολυμερών τους επιτρέπει υψηλή κινητικότητα με ένα ενσωματωμένο ιονοφόρο, το οποίο αποτελεί προϋπόθεση για μια αναστρέψιμη ηλεκτροκινητική συμπεριφορά.

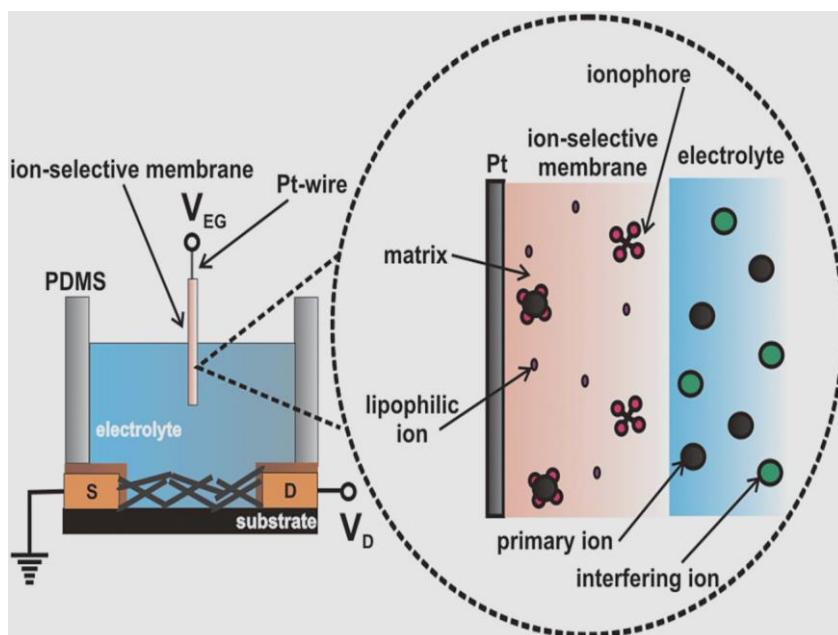
Παρόλο των πολλών πλαστικοποιητών που υπάρχουν το πιο διαδεδομένο είναι το PVC ως μήτρα της πολυμερής μεμβράνης λόγω της απλότητας στην χρήση του και χρησιμοποιείται ευρέως για επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων.

Τα πολυμερή ως μεμβρανικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν αρχικά με φορτισμένους μεταφορείς και το ποσοστό της πολυμερούς μήτρας σε μια εκλεκτική μεμβράνη ιόντων αποτελεί περίπου το 33% της συνολικής της μάζας.

Οι ιδιότητες των πολυμερών χαρακτηρίζονται κυρίως από τις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται οι μεταπτώσεις. Σε μία πολυμερή μεμβράνη θα απαιτείται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης να είναι μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου. Σε πολυμερή υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται χρησιμοποιηθούν πλαστικοποιητές. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η φθορά της μεμβράνης λόγω του πλαστικοποιητή, χάνεται όμως ταυτόχρονα η τροποποίηση της εκλεκτικότητας των ιόντων που επιτυγχάνεται αλλάζοντας τον πλαστικοποιητή.

Παρόλο, που το πολυμερές λειτουργεί κυρίως ως μήτρα υποστήριξης για την μεμβράνη, δεν παύει να επηρεάζει κάποιες από τις ιδιότητες της. Ένα παράγοντας ο οποίος επηρεάζεται είναι η πολικότητα της μεμβράνης, καθώς η πολικότητα της διαφέρει όταν δεν υπάρχει πλαστικοποιητής, σε σχέση με την πολικότητα του πλαστικοποιητή όταν βρίσκεται μόνος του.

Ένα χαρακτηριστικό κάποιων πολυμερή είναι η δυνατότητα τους να κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης. Όταν η θερμοκρασία εξακολουθεί να χαμηλώνει υπάρχει ένα σημείο κατά το οποίο συμβαίνουν πολλές μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων και αν η θερμοκρασία πέσει κάτω από αυτό το σημείο (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης) τότε τα πολυμερή εμφανίζουν τις ιδιότητες του γυαλιού και γίνονται σκληρά και εύθραυστα.10],[6], [11], [5],[1]



Εικόνα 37: Πολυμερής μεμβρανική μήτρα

### 4.3 Απαιτούμενα χαρακτηριστικά των εκλεκτικών μεμβρανών

Οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες που θα πρέπει να έχουν τα συστατικά μιας μεμβράνης έτσι ώστε να είναι κατάλληλη η αλληλεπίδραση της μεμβράνης με το δείγμα για να μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα, είναι οι εκλεκτικότητα, ο ωφέλιμος χρόνος ζωής του αισθητήρα, η σταθερότητα και ο χρόνος απόκρισης.

Σε ότι αφορά την επιλεκτικότητα σημαντικό ρόλο έχει το οινόφορο που χρησιμοποιείται στην κατασκευή της μεμβράνης, δεν καθορίζει όμως μόνο αυτό την επιλεκτικότητα της μεμβράνης αλλά και η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη καθώς και όποια πρόσθετα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση της εκλεκτικότητας και την επίτευξη της απαιτούμενης τιμής. Πρέπει όμως να λαμβάνεται υπόψη αν αυτά τα πρόσθετα βοηθούν επίσης και στην σταθερότητα της μεμβράνης και στην διάρκεια ζωής της και όχι μόνο στο αν βοηθούν στην επιλεκτικότητα.

Ο χρόνος ζωής μιας πολυμερής μεμβράνης είναι σε μεγάλο βαθμό συνυφασμένος με την απώλεια των συστατικών της μεμβράνης (φορέας ιόντων, πλαστικοποιητής, πρόσθετα) στο δείγμα. Όταν υπάρχουν τέτοιου είδους απώλειες η επιλεκτικότητα και η αντοχή της μεμβράνης επηρεάζονται.

Σε ότι αφορά την σταθερότητα της μεμβράνης ένα δείγμα για την διαφορά σταθερότητας της μεμβράνης αποτελεί η διαφορά βαθμονόμησης ανάμεσα στο δείγμα και στο διάλυμα, επίσης σε συνεχείς εφαρμογές η αλλαγή στην σταθερότητα θα φανεί όταν η σταθερότητα θα εκφράζεται από την μετατόπιση και την υπολειμματική τυπική απόκλιση.

Επιπλέον χαρακτηριστικά των μεμβρανών τα οποία επηρεάζουν την ποιότητα τους είναι τα όρια ανίχνευσης όπως και το εύρος γραμμικής απόκρισης της μεμβράνης. Όλες οι μεμβράνες έχουν ένα υψηλό και ένα χαμηλό όριο ανίχνευσης.

Από ένα εύρος και μετά η μεμβράνη χάνει την ευαισθησία της. Για τις περισσότερες μεμβράνες το όριο ανίχνευσης κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  M και τα όρια ανίχνευσης ρυθμίζονται ανάλογα με την παρουσία άλλων παρεμποδιστικών ιόντων και ακαθαρσιών. Οι κύριες αιτίες για τα χαμηλά όρια ανίχνευσης είναι η διαταραχή της ενεργότητας του δείγματος στη μεσοφάση από τη μεμβράνη και η παρεμπόδιση από συναγωνιζόμενα ιόντα του δείγματος. Στην περίπτωση την οποία επιτυγχάνεται το ανώτερο όριο ανίχνευσης για τα κατιονικά εκλεκτικά ηλεκτρόνια συνήθως οφείλεται στην διαδικασία κατά την οποία και το βασικό και το παρεμποδιστικό ιόν δεσμεύονται από την μεμβράνη με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η εκλεκτικότητα της.[8],[5],[6],[7]

#### 4.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανών

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανών είναι ποικίλοι και ο κάθε ένας επιδρά με διαφορετικό τρόπο στην λειτουργία της. Οι κυριότεροι παράγοντες αφορούν το pH, την ιονική ισχύ, την θερμοκρασία, την πίεση και το φώς.

Εξαιτίας της επιρροής που έχει το pH στην λειτουργία μιας μεμβράνης, κάθε μεμβράνη είναι λειτουργικά ρυθμισμένη σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος pH συνήθως κοντά στο ουδέτερο ( $\text{pH}=7$ ), στην οποία το δυναμικό της είναι ουδέτερο του pH και επιπλέον χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα για την ρύθμιση του.

Ο επόμενος, σημαντικός παράγοντας που επιδρά στην λειτουργία την μεμβράνης είναι η θερμοκρασία, η μεταβολή της οποίας συνεπάγεται μεταβολή και στο δυναμικό της μεμβράνης. Γι αυτό τον λόγω όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στην ίδια θερμοκρασία. [11], [3], [8]

#### 4.5 Χρήσεις μεμβρανών

Οι εκλεκτικές μεμβράνες έχουν ευρεία χρήση σε βιομηχανικές διαδικασίες από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Οι περισσότερο χρησιμοποιημένες μεμβράνες στην βιομηχανία είναι οι πολυμερές. Πέρα από την βιομηχανία οι μεμβράνες είναι πολύ χρησιμοποιημένες για εργαστηριακές μεθόδους διαχωρισμού δειγμάτων.

Οι λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιούνται είναι ποικίλοι και οι πιο διαδεδομένοι αφορούν την χρήση τους ως φίλτρα για τον έλεγχο της συγκέντρωσης και της πίεσης. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού και του εδάφους, για αντίστροφη ώσμωση, για την αποπρωτονίωση του φυσικού αερίου, για την απομάκρυνση μικρών σωματιδίων χρησιμοποιώντας τις ως φίλτρα, για την απομάκρυνση μικροοργανισμών από τα προϊόντα διατροφής και για τον διαχωρισμό αέριων μιγμάτων. Επιπλέον, οι εκλεκτικές μεμβράνες έχουν ευρεία κλινική χρήση καθώς επίσης χρησιμοποιούνται και στον καθαρισμό υγρών αποβλήτων.



Για την επιλογή της κατάλληλης μεμβράνης σε κάθε περίπτωση με στόχο τα βέλτιστα αποτελέσματα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δομή της κάθε μεμβράνης, η μορφολογία και η γεωμετρία της, η επιφανειακή της χημεία, όπως επίσης και η δομή των πολυμερών της. [3], [8],[1],[6]

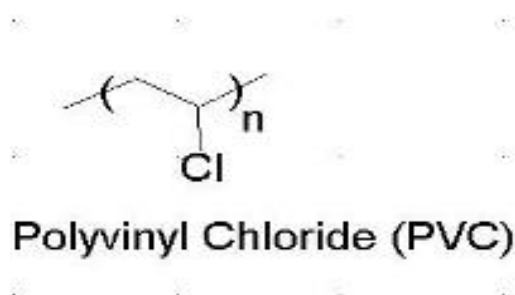
#### 4.6 Μεμβράνες PVC

Το PVC ανήκει στην κατηγορία των βινυλικών πολυμερών. Αυτά τα πολυμερή μαζί με τις πολυολεφίνες και το πολυστυρόλιο αποτελούν τις κυριότερες ομάδες των θερμοπλαστικών πολυμερών. Αποτελεί το τρίτο πιο δημοφιλή πλαστικό μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο και το τόσο μεγάλο ποσοστό της χρήσης του οφείλεται και στο γεγονός ότι είναι φτηνό, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και ευκολία στην συναρμολόγηση του.

Η ανακάλυψη του έγινε το 1872 κατά λάθος από τον χημικό Γερμανό Όιγκεν Μπάουμαν, όταν είχε αφήσει εκτεθειμένη στο ηλιακό φως μία φιάλη χλωροαιθενίου και εμφανίστηκε το PVC σαν λευκό στερεό.

Για την ακρίβεια το PVC (Πολυβινυλοχλωρίδιο) είναι το τρίτο πιο διαδεδομένο συνθετικό πλαστικό πολυμερές. Το PVC μπορεί να βρεθεί με δύο μορφές, ως δύσκαμπτο και ως εύκαμπτο. Στην δύσκαμπτη μορφή του χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωληνώσεων, στα δίκτυα αποχέτευσης, για φιάλες, για διάφορες συσκευασίες που δεν προορίζονται για τρόφιμα όπως και για την κατασκευή τραπεζικών καρτών. Για να έχει εύκαμπτη μορφή χρησιμοποιείται η προσθήκη πλαστικοποιητών (φθαλικές ενώσεις). Όταν βρίσκεται σε αυτή την μορφή χρησιμοποιείται για την μόνωση καλωδίων, για απομίμηση δερμάτων και σε υδραυλικές εγκαταστάσεις

Οι μεμβράνες PVC κυρίως υγρής μορφής χρησιμοποιούνται εκτενώς στην ανάλυση κατιόντων αλκαλίων και αλκαλίων γαιών, νιτρικών, ανθρακικών ανιόντων ή κατιόντων, όπως και σε φάρμακα. Το καθαρό πολυβινυλοχλωρίδιο είναι λευκό και εύθρυπτο στερεό και είναι αδιάλυτο στην αλκοόλη, αλλά ελαφρά διαλυτό στο τετραϋδροφουράνιο. Επίσης, είναι πολύ ευαίσθητο στην επίδραση των υπεριώδων ακτίνων και της θερμοκρασίας και γι αυτό χρειάζεται σταθεροποίηση. [2],[3],[8],[4]



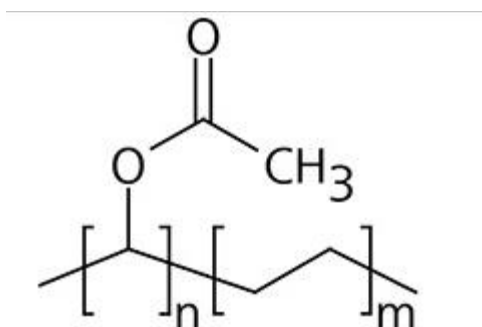
Εικόνα 38: Χημικός τύπος PVC



#### 4.7 Μεμβράνες Ethylene Vinyl Acetate (EVA)

Αυτές οι μεμβράνες έχουν καλή ανθεκτικότητα, ευκαμψία, πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι χημικά αδρανές. Στην ουσία σαν κύριο πολυμερές έχουν το πολυαιθυλένιο το οποίο αποτελείται από μακρομόρια τα οποία έχουν μεγάλο ποσοστό διακλαδώσεων. Αυτή η δομή επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας και την πυκνότητα του πολυμερούς.

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό είναι ότι οξειδώνεται εύκολα από το φως και τον αέρα μειώνοντας έτσι τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του. Γι αυτό τον λόγο απαιτείται η χρήση σταθεροποιητή. Όμως οι μεμβράνες που αποτελούνται από το πολυμερές EVA έχουν πάρα πολύ καλή πλαστικότητα και υψηλή μηχανική αντοχή.

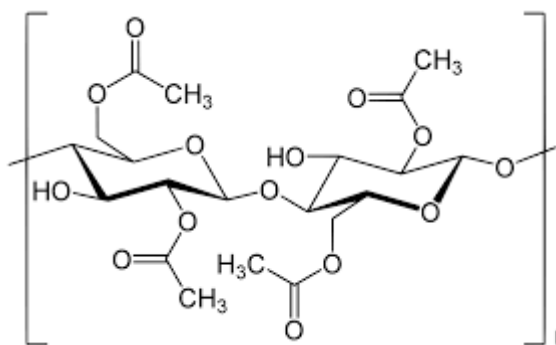


Εικόνα 39: Χημικός τύπος EVA

#### 4.8 Μεμβράνη Cellulose Triacetate (CTA)

Με την κατεργασία της κυτταρίνης με οξικό ανυδρίτη παρασκευάζεται η τριοξική κυτταρίνη, η οποία είναι κρυσταλλική ουσία διαλυτή σε πολύ λίγους διαλύτες. Για να παρασκευαστεί τριοξική κυτταρίνη η οποία να μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα υδρολύεται μέχρι να σχηματιστεί η διοξική κυτταρίνη που είναι διαλυτή στην ακετόνη και συμβατή με αρκετούς πλαστικοποιητές.

Αυτός ο τύπος μεμβράνης χρησιμοποιείται ως μεμβρανικό υλικό από τότε που άρχισε να εξελίσσεται η τεχνολογία του μεμβρανικού διαχωρισμού, το πρόβλημα όμως που έχει διαπιστωθεί σε αυτή την μεμβράνη είναι η ευαισθησία της σε μικροβιακή μόλυνση με αποτέλεσμα την απώλεια της διαπερατότητας της.



Εικόνα 40: Χημικός τύπος CTA

## 4.9 Σύσταση Μεμβρανών

### 4.9.1 Πλαστικοποιητής

Στις πολυμερές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες ιόντων το μεγαλύτερο ποσοστό της σύστασής τους (66%) αποτελείται από τον πλαστικοποιητή. Όπως είναι φυσικό λοιπόν η επιλογή του κατάλληλου πλαστικοποιητή έχει εξαιρετικά σημαντικό ρόλο κατά την παρασκευή μιας πολυμερούς μεμβράνης. Με την χρησιμοποίηση πλαστικοποιητή βελτιστοποιούνται οι φυσικές ιδιότητες της μεμβράνης και διασφαλίζεται η υψηλή κινητικότητα των υποκαταστατών.

Για κάθε πολυμερές δεν είναι ίδιος ο πλαστικοποιητής ο οποίος θα είναι συμβατός μαζί του. Αν δεν χρησιμοποιηθεί ο κατάλληλος πλαστικοποιητής για το πολυμερές της μεμβράνης η σύνθεση της θα είναι ασταθής. Πέραν όμως της σύνθεσης επηρεάζεται και η εκλεκτικότητα της μεμβράνης. Για παράδειγμα αν επιθυμούμε η μεμβράνη να είναι εκλεκτική ως προς τα πολικά ιόντα, η επιλογή ενός άπολου πλαστικοποιητή μειώνει την εκλεκτικότητα της ως προς αυτά.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζεται από τον πλαστικοποιητή είναι τα όρια ανίχνευσης της μεμβράνης, λόγο της ανταλλαγής πολικότητας των πλαστικοποιητών. Σε μια εκλεκτική πολυμερές μεμβράνη μεγάλο ρόλου έχει η ικανότητα σχηματισμού ζεύγους-ιόντων αυξάνοντας την σταθερά σχηματισμού συμπλόκων. Αυτός είναι ένας ακόμα παράγοντας ο οποίος επηρεάζεται από τον πλαστικοποιητή καθώς ο μη συμβατός συμπλοκοποιητής μειώνει την δημιουργία ζεύγους – ιόντων με αποτέλεσμα να επηρεάζεται κατ' επέκταση και η εκλεκτικότητα της μεμβράνης.

Οι περισσότεροι πλαστικοποιητές είναι εστέρες του φθαλικού οξέος λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους που τους επιτρέπει να έχουν μικρή πτητικότητα και να είναι ελάχιστα διαλυτοί στο νερό και στους υδρογονάνθρακες. [11], [5], [7],[8]

### 4.9.2 Ανιονανταλλάκτης

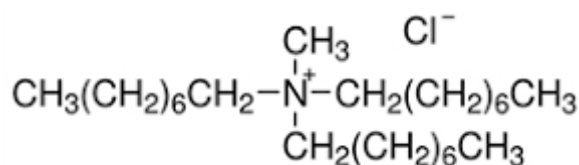
Στην χημεία ένας καταλύτης μεταφοράς φάσης διευκολύνει τη μετανάστευση ενός αντιδρώντος σε ένα ετερογενές σύστημα από τη μια φάση στην άλλη έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Το ιοντικά αντιδρώντα είναι διαλυτά σε μια υδατική φάση, όμως είναι αδιάλυτα στην οργανική φάση, γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται οι καταλύτες μεταφοράς φάσης. Για τα ανιοντικά αντιδραστήρια ως καταλύτες μεταφοράς φάσης χρησιμοποιούνται τα αμμωνιακά τεταρτοταγή άλατα, ενώ για τα κατιόντα οι αιθέρες.

Οι λειτουργία αυτών των καταλυτών αφορά στην συμπύκνωση του ιόντος περιλαμβάνοντας μιας υδρόφιλη εσωτερική πλευρά και μια υδρόφοβη εξωτερική. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται αποδοτικότερες και ταχύτερες αντιδράσεις, μειώνονται τα παραγόμενα παραπροϊόντα και ελαχιστοποιείται η χρήση επικίνδυνων διαλυτών με αποτέλεσμα την μείωση των επικίνδυνων αποβλήτων και την μείωση του κόστους παρασκευής. Στην ουσία αυτού του είδους οι καταλύτες μειώνουν την

χρήση οργανικών διαλυτών επιτρέποντας τη χρήση του νερού.

Ως καταλύτες μεταφοράς φάσης στην χημεία σε συστήματα διαλυτών (σύνθεση διχλωροκαρβενίου με χλωροφόρμιο και υδροξείδιο του νατρίου) χρησιμοποιούνται τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Αυτά είναι άλατα των κατιόντων τεταρτοταγούς αμμωνίας με ένα ανιόν. Αποτελούν θετικά φορτισμένα πολυατομικά ιόντα και σε αντίθεση με τα πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή αμμωνιακά κατιόντα, είναι μόνιμα φορτισμένα ανεξαρτήτως του pH του διαλύματος και συντίθεται από αλκυλίωση της αμμωνίας και άλλων αμινών.

Ένας τέτοιος καταλύτης μεταφοράς φάσης που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία είναι το aliquat-336, του είναι ένα μίγμα αλυσίδας 8-10 ατόμων άνθρακα. Χρησιμοποιείται ως καταλύτης μεταφοράς φάσης για την καταλυτική οξείδωση του κυκλοεξανίου σε 1,6 ανοδικό οξύ. [11],[5],[7]



Εικόνα 41: Χημικός τύπος του aliquat-336

### 4.9.3 Ιονοφόρα

Τα ιονοφόρα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ιόντων. Έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ιόντα και γι' αυτό έχουν σημαντικό ρόλο στις εκλεκτικές μεμβράνες ιόντων. Στο ιονοφόρο υπάρχουν σχισμές και κοιλότητες οι οποίες είναι συμπληρωματικές, τόσο στο μέγεθος όσο και στο φορτίο, κάποιων συγκεκριμένων ιόντων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων, αυξάνοντας έτσι την εκλεκτικότητα της μεμβράνης. Γι' αυτό τον λόγο και ως ιονοφόρα δρουν μόνο οι ενώσεις εκείνες που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα.

Αρχικά όλα τα ιονοφόρα ήταν μη-μακροκυκλικά, παρόλο που μέχρι τότε υπήρχε η αντίληψη ότι τα σύμπλοκα αντιδραστήρια έπρεπε να είναι μακροκυκλικά. Για να μπορούν να δρουν τα ιονοφόρα ως μεταφορείς ιόντων μέσα σε βιολογικές και χημικές μεμβράνες, το ιονοφόρο πρέπει να έχουν δυναμική ισορροπία ανάμεσα στις ελεύθερες ενέργειες, στις αλληλεπιδράσεις ιόντος-συμπλοκοποιητή και στην ενυδάτωση των ιόντων. Επίσης, τα ιονοφόρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε ουδέτερους και σε φορτισμένους υποκαταστάτες.

Πολλοί συνθετικά ιονοφόρα βασίζονται στους αιθέρες, στις κρυπτάνες και στις calixarenes. Επίσης, ως ιονοφόροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και απλές οργανικές ενώσεις όπως, οι φαινόλες. Τέλος, γνωστά είναι επίσης ως απλά ιονοφόρα εκείνα που έχουν ως βάση την ουρία ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) και την θειουρία ( $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ ). [8],[11],[6]

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Vernon, M.,1974, United States Patent Office.
- [2] den Berg, A., van der Wal, P., Skowronska, Maria., Sudh??lter, E., Reinhoudt, D., Bergveld, P.,1987, Nature of Anionic Sites in Plasticized Poly(vinyl chloride) Membranes. *Analytical Chemistry* 59(23), 2827-2829.
- [3] Oesch, U., Ammann, D., Simon, W.,1986, Ion-selective membrane electrodes for clinical use. *Clinical Chemistry* 32(8), 1448-1459.
- [4] Craggs, A., Moody, G.J., Thomas, D.R.,1974, PVC matrix membrane ion-selective electrodes. Construction and laboratory experiments. *Journal of Chemical Education* 51(8), 541.
- [5] Pungor, E., Toth, K.,1970, Ion-selective Membrane Electrodes, *The Analyst* 95 (1132), 625-642.
- [6] J.D.R. Thomas,1982, The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. *Trends in Analytical Chemistry* 1(16), 12-13.
- [7] Morf, W.E.,1981, The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport. *Studies in Analytical Chemistry* 2.
- [8] Horrath, G., Horrath, V., Farbas, A., Pungner, E.,1998, *Anal. Let.* 21 2165.
- [9] Lindner, E., Toth, K., Pungner, E.,1988, Dynamic characteristics of Ion-selective Electrodes. CRC Press, Boca Raton.
- [10] Yang, X.S., Fane, A.G., Soldenhoff, K., 2003, *Eng. Chem. Res* 42,392.
- [11] Danesi, P.R., Reichely, L., Ricket, P.G.,1987, *Membr. Sci.* 31,117.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

#### 5.1 Επιλογή μεμβρανών

Για την επιλογή της κατάλληλης κατιοντικής μεμβράνης παρασκευάστηκαν οι παρακάτω διαφορετικού τύπου πολυμερούς μήτρας μεμβράνες :

**Πίνακας 1:** Σύσταση της Μεμβράνης 1 (M1)

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Ionophore DTNB	0,01
Plasticizer dibutylphthalate	0,047
Ligand Dithizone	0,015

**Πίνακας 2:** Σύσταση της Μεμβράνης 2 (M2).

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Ionophore DTNB	0,020
Plasticizer dibutylphthalate	0,094
Ligand Dithizone	0,0075

**Πίνακας 3:** Σύσταση της Μεμβράνης 3 (M3).

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Ionophore DTNB	0,04
Plasticizer dibutylphthalate	0,188
Ligand Dithizone	0,06

**Πίνακας 4:** Σύσταση της Μembrάνης M2 με blowing (M2(bl)).

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Ionophore DTNB	0,020
Plasticizer dibutylphthalate	0,094
Ligand Dithizone	0,0075
blowing azodicarboxinide	0,0016

**Πίνακας 5:** Σύσταση της Μembrάνης M3 με blowing (M3(bl)).

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Ionophore DTNB	0,04
Plasticizer dibutylphthalate	0,188
Ligand Dithizone	0,06
blowing azodicarboxinide	0,008

Για την κατάλληλη ανιοντική μεμβράνη παρασκευάστηκαν οι εξής μεμβράνες:

**Πίνακας 6:** Σύσταση της Μembrάνης PVC\_1

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
PVC	0,081
Plasticizer dibutylphthalate	0,01
Aliquat 336	0,054
Ligand Dithizone	0,015

**Πίνακας 7:** Σύσταση της Μembrάνης CTA

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
CTA	0,081
Plasicizer dibutylphthalate	0,01
Aliquat 336	0,054
Ligand Dithizone	0,015

**Πίνακας 8:** Σύσταση της Μembrάνης EVA

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
THF	9,4
EVA	0,081
Aliquat 336	0,054
Ligand Dithizone	0,015

Η ανιοντική μεμβράνη η οποία τελικά χρησιμοποιήθηκε στην διεξαγωγή των πειραμάτων είναι η μεμβράνη EVA διότι η μεμβράνη CTA δεν διαλυόταν καλά κατά την παρασκευή της και η μεμβράνη PVC\_1 δεν μας έδωσε αποτελέσματα σε αντίθεση με την EVA τα αποτελέσματα της οποίας ήταν τα αποδοτικότερα κατά την διάρκεια όλων των πειραμάτων.

## 5.2 Διαδικασία παρασκευής των μεμβρανών

Σε γυάλινα φιαλίδια των 20 mL προστίθενται αρχικά οι ποσότητες των THF και PVC, CTA και EVA αντίστοιχα σε κάθε ποσότητα, αφότου τα φιαλίδια αναδευτούν έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί το διάλυμα, προστίθενται έπειτα και τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Τα φιαλίδια που περιέχουν τις μεμβράνες αφήνονται για 24 ώρες πριν την χρησιμοποίησή τους να ηρεμήσουν για την καλύτερη ομογενοποίηση του διαλύματος.

Μετά το πέρας των 24 ωρών η επιθυμητή ποσότητα της μεμβράνης τοποθετείται σε ειδικούς πλαστικούς κυλινδρικούς δίσκους της εταιρίας Chemplex, οι οποίες έχουν διάμετρο 24 ή 32mm. Στον πυθμένα των κυλινδρικών αυτών δίσκων τοποθετείται λεπτό film Prolene πάχους 4μm, πάνω στον οποίο τοποθετείται η μεμβράνη. Αφότου τοποθετηθεί η μεμβράνη στους κυλινδρικούς δίσκους με την βοήθεια ηλεκτρονικής πιπέτας, αφήνεται να στεγνώσει καλά πάνω στον πυθμένα περίπου μισή ώρα. Για την επίσπευση της διαδικασίας αυτής οι μεμβράνες μπορούν



να τοποθετηθούν κάτω από λάμπα IR, για περιορισμένη ώρα και σε μεγάλη απόσταση από την λάμπα, διότι η υπερβολική έκθεση τους όπως και η πολύ κοντινή απόσταση από την λάμπα, μπορεί να επιφέρει διάσπαση των συστατικών της μεμβράνης και απώλεια του διαλύτη με αποτέλεσμα την μείωση των μηχανικών λειτουργιών της.

Μετά από αυτή την διαδικασία οι μεμβράνες τοποθετούνται στα διαλύματα που περιέχουν τα χημικά στοιχεία που μας ενδιαφέρουν και αφήνονται εκεί για 24h, έτσι ώστε να επιτευχθεί η διάχυση των στοιχείων στο δείγμα και η απορρόφηση τους από την μεμβράνη.

Όταν οι μεμβράνες έχουν στεγνώσει καλά είναι έτοιμες να αναλυθούν και μπορούν να κρατήσουν τα συστατικά τους για αρκετό χρονικό διάστημα χωρίς να επέλθει αλλοίωση τους.



Εικόνα 43: Film Chempix



Εικόνα 42: Κυλινδρικός δίσκος Chemplex



Εικόνα 44: Διαλύματα εκλεκτικών μεμβρανών και cups που περιέχουν τις μεμβράνες

### 5.3 Τρόπος ανάλυσης των μεμβρανών

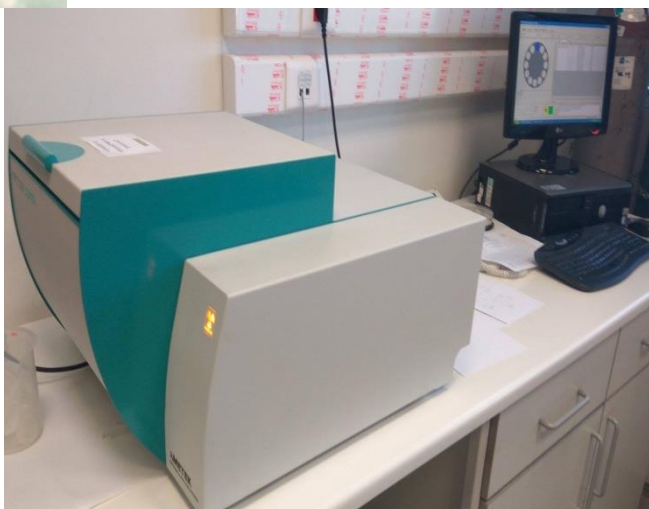
Οι μεμβράνες τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη 12 θέσεων, της συσκευής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ. Πριν την έναρξη των μετρήσεων των μεμβρανών το μηχάνημα θα πρέπει να προθερμαίνεται 40 περίπου λεπτά, έτσι ώστε να έχει προθερμανθεί η λυχνία.

Ο δειγματολήπτης βρίσκεται σε κλειστό χώρο και εκεί πραγματοποιείται η ακτινοβολή των δειγμάτων για την προστασία από την έκθεση στην ακτινοβολία. Υπάρχουν τρεις τρόποι ακτινοβολήσης (mode) και έχει την δυνατότητα το μηχάνημα να πραγματοποιήσει την ακτινοβολή σε ατμόσφαιρα αερίου Ηλίου (πίεση  $1.5 \pm 0.1$  bar, 65 L/h) για την μείωση της απορρόφησης των ακτίνων Χ από το αέρα και τη δυνατότητα ανάλυσης για στοιχεία με ατομικό αριθμό 11 και πάνω. Κάθε τρόπος ακτινοβολήσης διαρκεί 5 min για κάθε δείγμα, δηλαδή 15min για κάθε δείγμα και με τα 3 mode.

Μετά το πέρας των μετρήσεων οι μεμβράνες αφαιρούνται από τον δειγματολήπτη και είτε πετιούνται είτε φυλάσσονται για επαναμέτρηση διότι τα συστατικά της μεμβράνης δεν αλλοιώνονται εύκολα.



Εικόνα 45: Δειγματοφορέας Μηχανήματος ανάλυσης XRF



Εικόνα 46: Σύστημα XRF που χρησιμοποιήθηκε

## 5.4 Πειραματική διαδικασία

Μετά από την παρασκευή του διαλύματος των μεμβρανών, με την χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας λαμβάνεται ποσότητα ίση με 20μL από το διάλυμα για τους πλαστικούς κυλινδρικούς δίσκους με διάμετρο 24mm και 40 μL για εκείνους με διάμετρο 32mm. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται στην μέση του πυθμένα των δίσκων πάνω στο film και απλώνεται σε όλη την επιφάνεια με προσοχή έτσι ώστε να μην ακουμπήσει στα τοιχώματα του δίσκου και χαθεί ποσότητα από το διάλυμα η οποία δεν θα μπορεί να αναλυθεί κατά την ακτινοβολήση του δείγματος. Έπειτα οι μεμβράνες αφήνονται να στεγνώσουν καλά για να μην υπάρξει διάλυση των συστατικών τους μέσα στο διάλυμα.

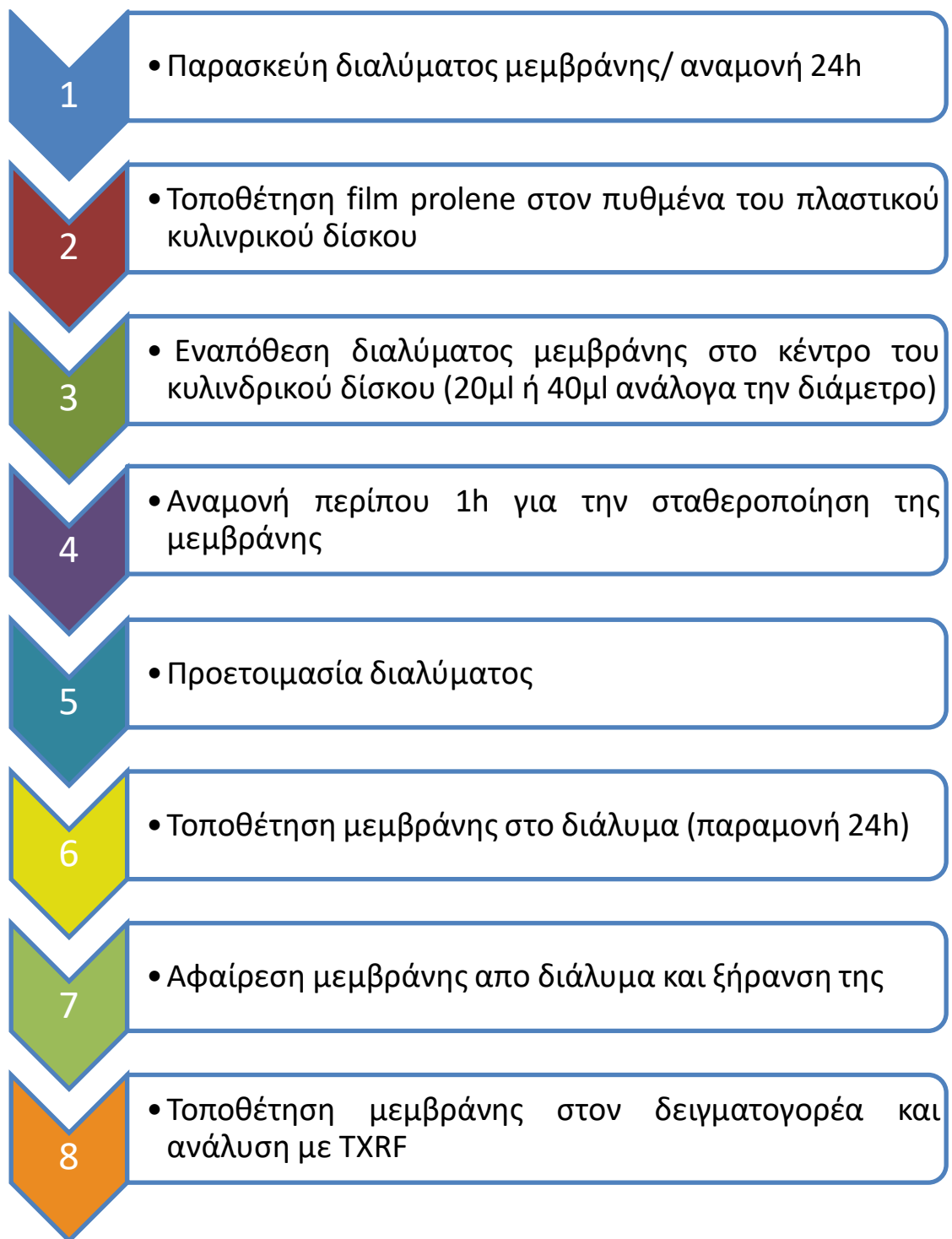
Αφότου έχει στεγνώσει η μεμβράνη τοποθετείται μέσα σε ένα πλαστικό ποτήρι το οποίο περιέχει 1L διαλύματος και ποσότητα από τα στοιχεία που επιθυμούμε να ανιχνεύσουμε.

Η μεμβράνη αφήνεται μέσα στο πλαστικό ποτήρι για 24h και μετά το περάς των 24 ωρών οι μεμβράνες απομακρύνονται από το διάλυμα και αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου ή με την βοήθεια της λάμπας IR. Όταν τα δείγματα δεν έχουν πλέον υγρασία είναι έτοιμα προς ανάλυση.

Για την εύρεση της καλύτερης μεμβράνης αρχικά έγιναν διάφορα πειράματα μέχρι να εντοπιστεί η καλύτερη και αποδοτικότερη μεθοδολογία για την διεξαγωγή του τελικού πειράματος. Κατά την διάρκεια των αρχικών πειραμάτων παρασκευάστηκαν μεμβράνες με διαφορετική σύσταση (αναφέρονται παραπάνω) οι οποίες τοποθετήθηκαν σε διαλύματα που περιείχαν νερό βρύσης, απιονισμένο και θαλασσινό νερό και 20ml υδραργύρου (Hg). Τα αποτελέσματα έπειτα εξετάστηκαν για να επιλεγεί τόσο η καλύτερη μεμβράνη όσο και το αποδοτικότερο διάλυμα.

Παρακάτω θα αναφερθούν αναλυτικά τα δοκιμαστικά πειράματα που διεξήχθησαν και τα αποτελέσματά τους.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα χρόνου για να ελεγχθεί η απόδοση του διαλύματος της μεμβράνης με το χρόνο και η διάρκεια κατά την οποία οι μηχανικές τις λειτουργίες δεν έχουν αρχίσει να μειώνονται.



## 5.5 Δοκιμαστικά Πειράματα

### 1<sup>η</sup> Δοκιμή

Στο πρώτο πείραμα που έγινε παρασκευάστηκαν 3 μεμβράνες M1 οι οποίες περιείχαν 20μL blowing, 40μL blowing και χωρίς blowing αντίστοιχα. Από κάθε μεμβράνη φτιάχτηκαν 3 κυλινδρικοί δίσκοι με διάμετρο 24mm και βυθίστηκαν σε διαλύματα που περιείχαν 250mL απιονισμένου νερού και 20μL Hg.

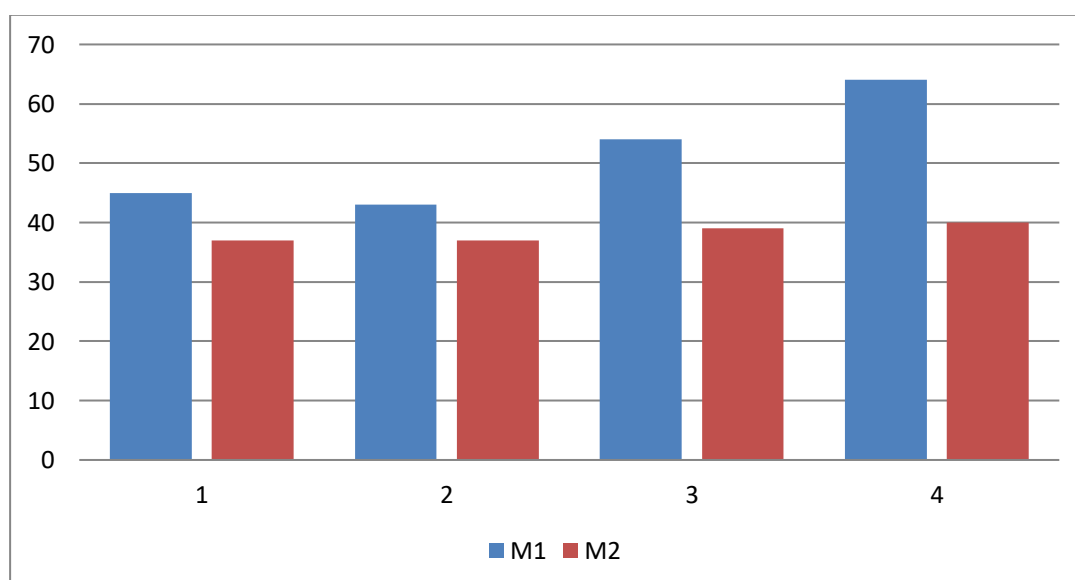
Στα αποτελέσματα τα οποία πάρθηκαν σε κανένα από τα δείγματα δεν εντοπίστηκε ποσότητα υδραργύρου.

### 2<sup>η</sup> Δοκιμή

Κατασκευάστηκαν 4 κυλινδρικοί δίσκοι (24mm) με μεμβράνη M1 και 4 με μεμβράνη M2 οι οποίες τοποθετήθηκαν η κάθε μια σε **250mL απιονισμένο νερό** και 40μL Hg.

**Πίνακας 9:** Απόδοση μεμβρανών M1 και M2 σε 250 mL απιονισμένο νερό

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	M1 (counts)	M2 (counts)
1	45	37
2	43	37
3	54	39
4	64	40



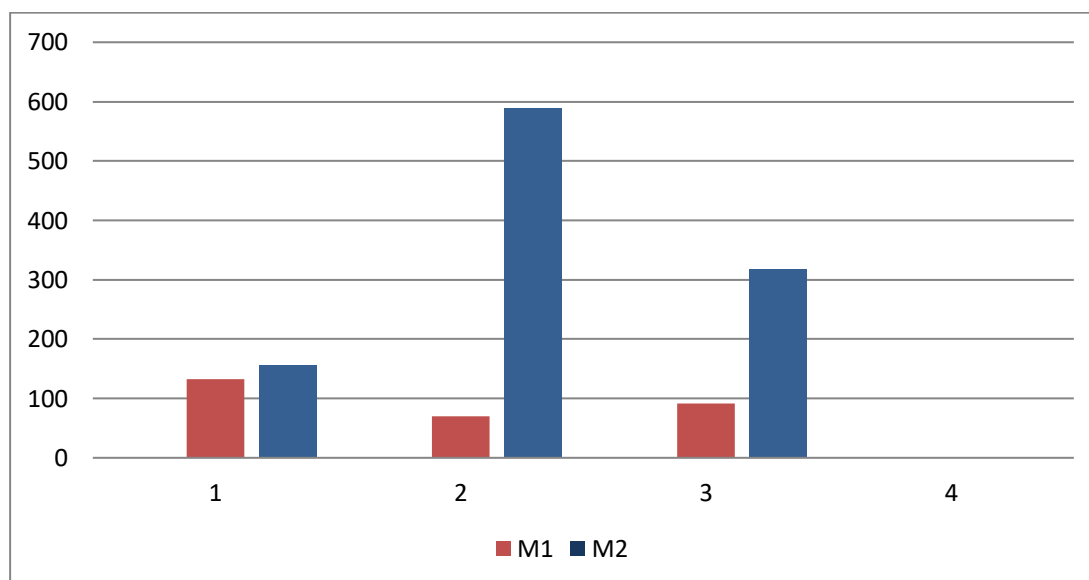
**Σχήμα 10:** Σύγκριση μεμβράνης M1 και M2 σε 250 mL απιονισμένο νερό

### 3<sup>η</sup> Δοκιμή

Μετρήθηκαν 3 μεμβράνες M1 και 3 μεμβράνες M2 οι οποίες τοποθετήθηκαν η κάθε μια σε διάλυμα **1L** που περιείχε νερό βρύσης και 20  $\mu\text{L}$  Hg. Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικού κυλινδρικοί δίσκοι διαμέτρου 32mm.

**Πίνακας 10:** Απόδοση μεμβρανών M1 και M2 σε 1L νερό βρύσης.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	M1 (counts)	M2 (counts)
1	133	156
2	70	589
3	91	318



**Σχήμα 2:** Σύγκριση μεμβρανών M1 και M2 σε 1Lt νερό βρύσης

Από αυτό το πείραμα αρχικά διαπιστώσαμε ότι τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα όταν οι μεμβράνες βυθίζονταν σε διάλυμα που περιείχε νερό βρύσης σε σχέση με το απιονισμένο νερό, όπως επίσης και ότι η απορρόφηση του υδραργύρου από την μεμβράνη βελτιωνόταν όταν το διάλυμα ήταν 1L, ενώ η ποσότητα του υδραργύρου ήταν σταθερή, διότι επιτυγχανόταν πιο αργή και ομοιόμορφη διάλυση του Hg μέσα στο διάλυμα άρα και καλύτερη ικανότητα απορρόφησης από την μεμβράνη. Οι κυλινδρικοί δίσκοι αλλάχτηκαν και πλέον χρησιμοποιούνται μόνο αυτοί με διάμετρο 32mm διότι είχε παρατηρηθεί στους μικρότερους ότι ποσότητα από την μεμβράνη διέφευγε στα τοιχώματα με αποτέλεσμα να χάνετε και επίσης όσο

μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια της μεμβράνης τόσο καλύτερα είναι τα αποτελέσματα ακτινοβόλησης.

#### 4<sup>η</sup> Δοκιμή

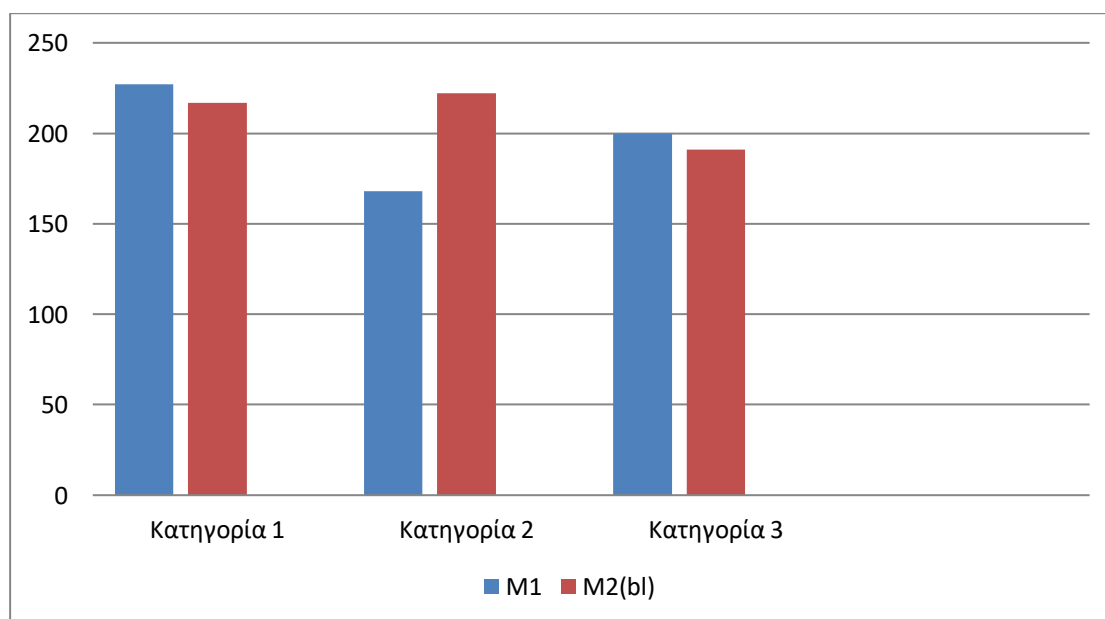
Σε αυτό το πείραμα οι μεμβράνες βυθίστηκαν σε 1L διαλύματος που περιείχε 20μl Hg και η σύσταση τους ήταν οι εξής:

- 3 μεμβράνες M2(bl) σε νερό βρύσης
- 3 μεμβράνες M3 σε νερό βρύσης
- 3 μεμβράνες M3(bl) σε νερό βρύσης
- 3 μεμβράνες M1 σε νερό απιονισμένο

Στις μεμβράνες M3(bl) και M3 δεν ανιχνεύτηκε ποσότητα Hg ενώ για τις υπόλοιπες μεμβράνες τα αποτελέσματα ήταν τα εξής:

**Πίνακας 11:** Απόδοση μεμβράνης M1 και μεμβράνης M2(bl).

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	M1	M2(bl)
1	227	217
2	168	222
3	200	191



**Σχήμα 3:** Σύγκριση μεμβρανών M1 και M2 με blowing



Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω μεμβρανών φαίνεται ότι οι τιμές των μεμβρανών M1 και M2 δεν έχουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, συγκριτικά όμως και με τα παραπάνω αποτελέσματα η μεμβράνη M2 έχει καλύτερη επαναληψιμότητα από την M1 καθώς οι διακυμάνσεις των τιμών είναι μικρότερες. Επιπλέον, σε ότι αφορά το blowing δεν έχει φανεί να αυξάνει την απορροφητικότητα της μεμβράνης.

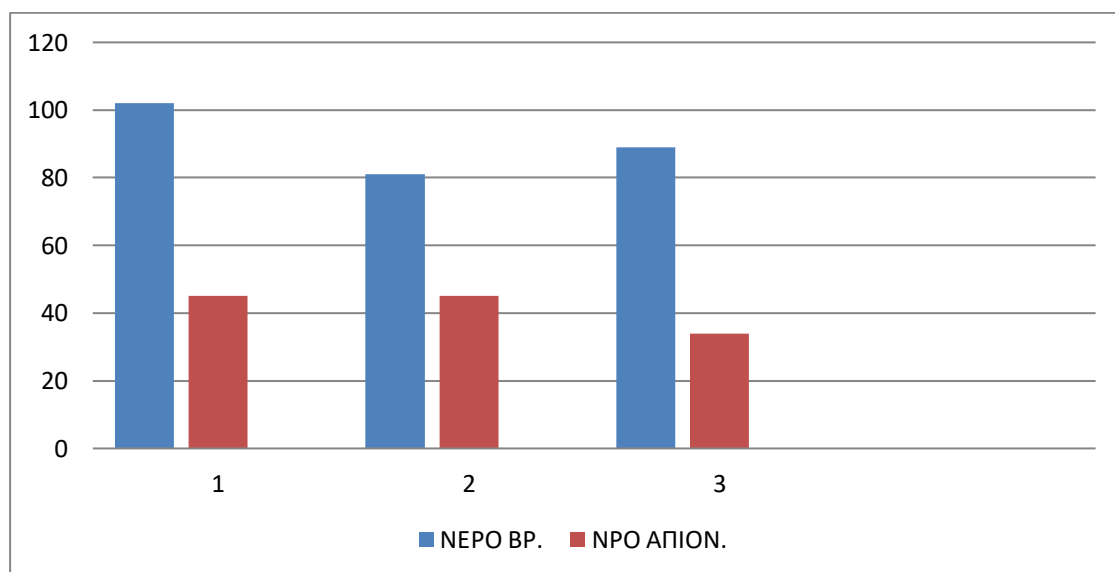
### 5<sup>η</sup> Δοκιμή

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε μόνο η μεμβράνη M2 για την σύγκριση των αποτελεσμάτων :

1. 3 μεμβρανών σε διάλυμα με νερό βρύσης και 3 σε απιονισμένο με 20μL Hg
2. 3 μεμβρανών σε 1L διαλύματος 20μL Hg και 3 σε 500mL 10 μL Hg
3. Σε διάλυμα 1L νερό 3 καινούργιων μεμβρανών και 3 παλιών οι οποίες 20μL Hg ξανά βυθίστηκαν σε διάλυμα για να ελεγχθεί η διαφορά στις τιμές.

**1) Πίνακας 12:** Σύγκριση απόδοσης μεμβράνης M2 δειγμάτων που βυθίστηκαν σε νερό βρύσης και απιονισμένο νερό.

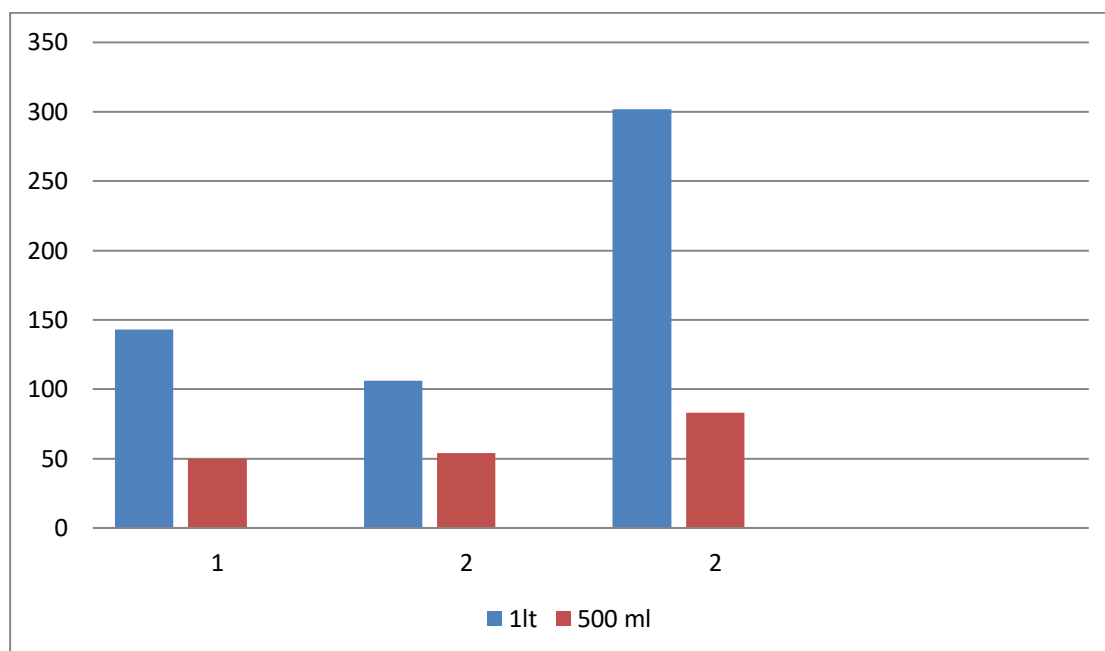
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΝΕΡΟ ΒΡΥΣΗΣ	ΑΠΙΟΝ. ΝΕΡΟ
<b>1</b>	102	45
<b>2</b>	81	45
<b>3</b>	89	34



**Σχήμα 13:** Σύγκριση αποτελεσμάτων με μεμβράνη M2 για νερό βρύσης και απιονισμένο

**2)Πίνακας 13:** Απόδοση της μεμβράνης M2 σε δείγματα τοποθετημένα σε 1L και 500 mL νερού βρύσης.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	1 L ν.β	500mL ν.β
1	143	50
2	106	54
3	302	83

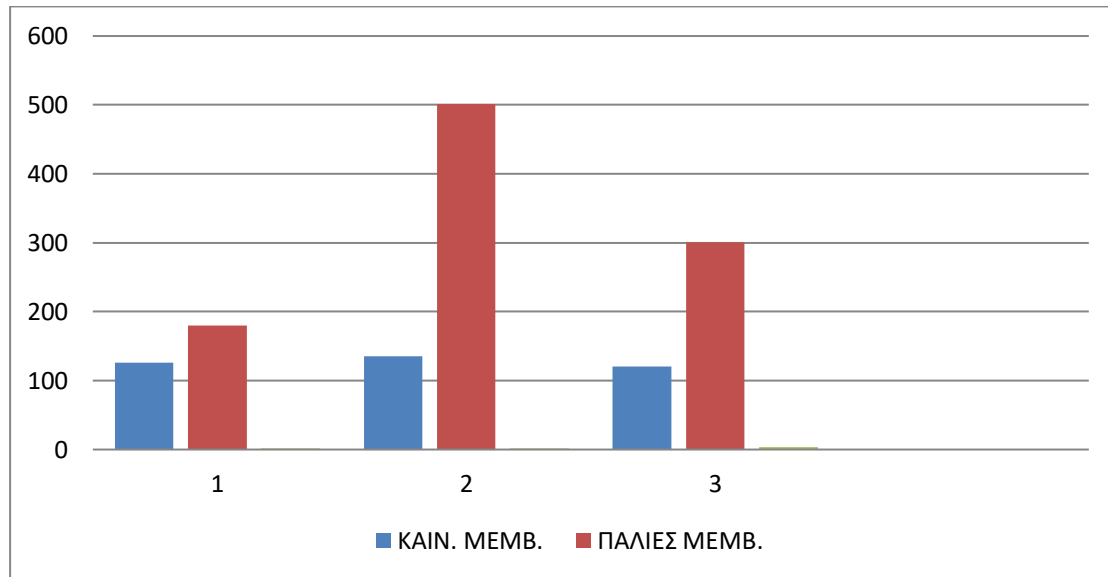


**Σχήμα 5:** Μembrάνη M2 σε 1Lt και 500 mL νερού βρύσης

Οι διαφορές των τιμών των αποτελεσμάτων ανάμεσα στις μεμβράνες που βυθίστηκαν σε 1L και σε αυτές που ήταν στα 500 ml είναι πολύ μεγάλη όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα και αυτό μας δείχνει ότι στα 500 ml που η διάχυση είναι πιο γρήγορη η μεμβράνη δεν έχει την ικανότητα να προλάβει να απορροφήσει την ίδια ποσότητα Hg σε σχέση με το 1L. Επιπλέον, όσο περισσότερη ποσότητα διαλύματος βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια της μεμβράνης, τόσο πιο εύκολο είναι να γίνει η δέσμευση από την μεμβράνη, διότι τα στοιχεία που βρίσκονται γύρω από την μεμβράνη και κοντά στον πυθμένα που ποτηριού δεν απορροφώνται το ίδιο.

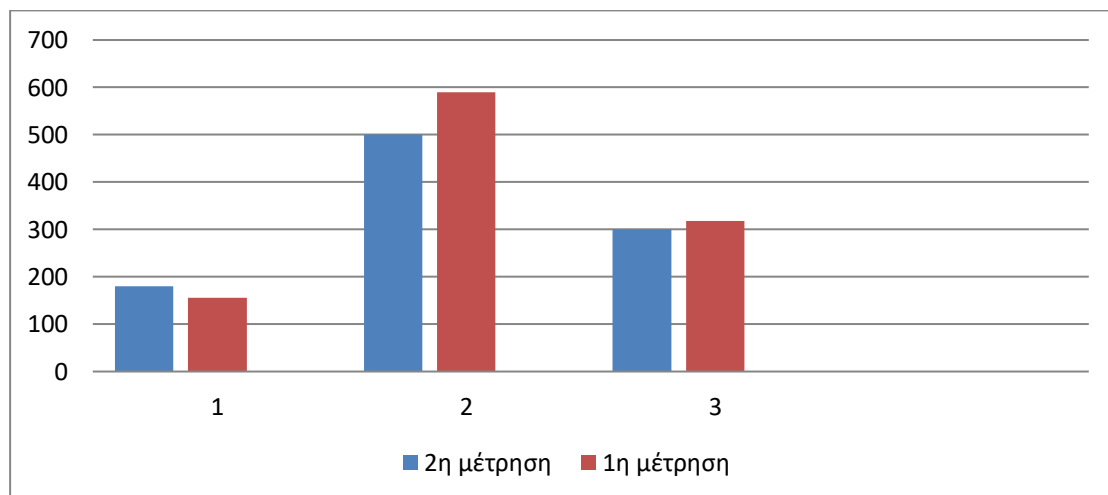
**3) Πίνακας 14:** Σύγκριση απόδοσης μεμβρανών καινούργιων και παλιών.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΚΑΙΝΟΥΡΓΕΣ MEMB.	ΠΑΛΙΕΣ MEMB. 2 <sup>η</sup> μέτρηση (30/11)	1 <sup>η</sup> μέτρηση (18/11/2017)
1	126	180	156
2	135	501	589
3	120	301	318



**Σχήμα 6:** Σύγκριση αποτελεσμάτων για μεμβράνη M2

**Πίνακας 15:** Σύγκριση απόδοσης των μεμβρανών κατά την μέτρηση τους την δεύτερη μέρα παρασκευής και την 18<sup>η</sup> μέρα παρασκευής.



**Σχήμα 7:** Σύγκριση απόδοσης των δύο μετρήσεων των ίδιων δειγμάτων

Στο δεύτερο διάγραμμα φαίνεται η διακύμανση των τιμών για τις μεμβράνες που μετρήθηκαν 18/11/17 και μετά από 12 μέρες ξανά μετρήθηκαν αφού βυθίστηκαν πάλι μέσα σε διαλύματα υδραργύρου. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές, οι μεμβράνες δεν έχουν χάσει τις μηχανικές λειτουργίες τους και η ποσότητα του υδραργύρου που είχε δεσμευτεί από την αρχική βύθιση στα διαλύματα είναι ακόμη δεσμευμένη στην επιφάνεια της μεμβράνης. Επιπλέον, το γεγονός ότι στο πρώτο δείγμα η τιμή της δεύτερης μέτρησης είναι λίγο μεγαλύτερη από της πρώτης μέτρησης δείχνει ότι η επιφάνεια της μεμβράνης δεν ήταν κορεσμένη και μπορούσε να δεσμεύσει και άλλη ποσότητα Hg.

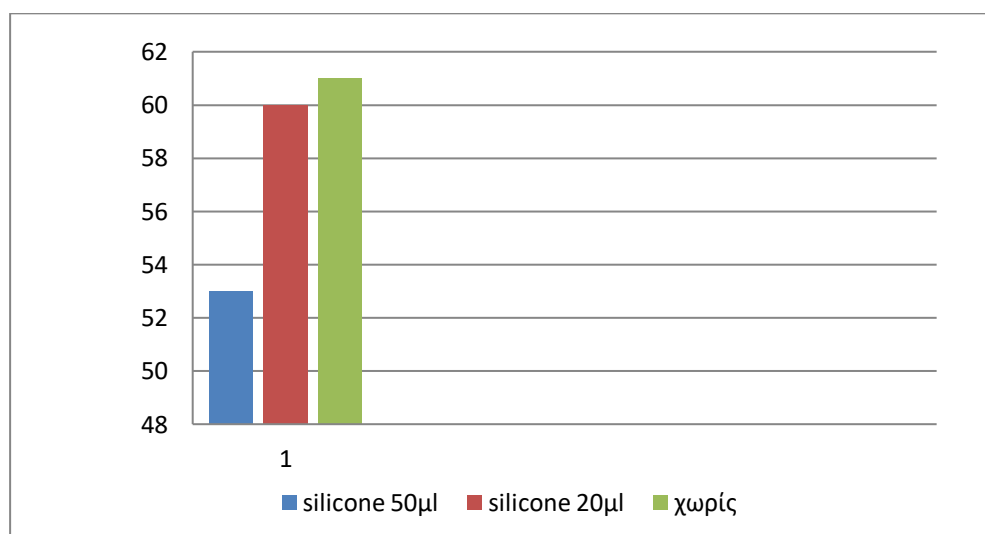
#### 6<sup>η</sup> Δοκιμή

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων δοκιμάστηκε να τοποθετηθεί στο film που βρίσκεται στον πυθμένα των δίσκων πρώτα silicone και αφότου στεγνώσει πάνω στην επιφάνεια του να τοποθετηθεί το διάλυμα της μεμβράνης για να ελεγχθεί μήπως η σταθερότητα της μεμβράνης είναι καλύτερη. Έπειτα η διαδικασία των διαλυμάτων ήταν η ίδια. Παρασκευάστηκαν:

- 1 μεμβράνη με silicone 50  $\mu$ L
- 1 μεμβράνη με silicone 20  $\mu$ L
- 1 μεμβράνη χωρίς silicone

**Πίνακας 16:** Απόδοση μεμβρανών M2 που έχουν τοποθετηθεί πάνω σε 50 $\mu$ L και 20  $\mu$ L silicone και μεμβρανών χωρίς silicone.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	SILICONE 50 $\mu$ L	SILICONE 20 $\mu$ L	ΧΩΡΙΣ SILICONE
1	53	60	61



**Σχήμα 8:** Αποτελέσματα μεμβρανών με και χωρίς silicone

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι το silicone δεν βελτιώνει την σταθερότητα της μεμβράνης ίσα ίσα που στο δείγμα που η ποσότητα του silicone ήταν 50μl τα αποτελέσματα ήταν χειρότερα, πιθανόν λοιπόν να εμποδίζει την λειτουργία της μεμβράνης.

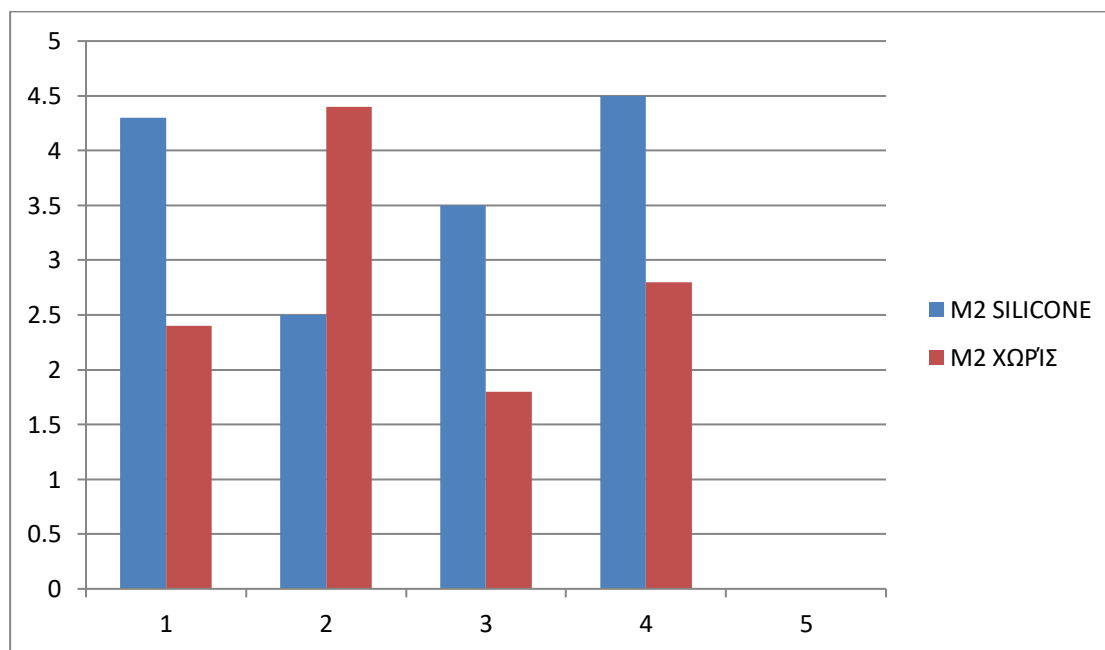
Επαναληπτικό πείραμα για silicone:

-5 μεμβράνες M2 με silicone

-5 μεμβράνες M2 χωρίς

**Πίνακας 17:** Σύγκριση απόδοσης της μεμβράνης M2 με και χωρίς silicone.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	M2 SILICONE	M2 χωρίς
1	81	133
2	104	85
3	127	80
4	98	82
5	128	132



**Σχήμα 9:** Επαναληπτικά αποτελέσματα για μεμβράνες με και χωρίς silicone

## 5.6 Πείραμα χρόνου

Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα χρόνου για να ερευνηθεί το πώς μειώνεται η απόδοση του διαλύματος της μεμβράνης με βάση τον χρόνο παρασκευής της. Αρχικά, παρασκευάστηκε ένα μπουκαλάκι με διάλυμα μεμβράνης M2. Έπειτα φτιάχτηκαν στα πρώτα 10 λεπτά 3 πλαστικά δισκία που περιείχαν την μεμβράνη και μόλις στέγνωσαν βυθίστηκαν στο διάλυμα. Η επόμενη παρασκευή δειγμάτων (3 δείγματα) έγινε μετά από 1h που είχε παρασκευαστεί η M2 και έπειτα την 1<sup>η</sup> μέρα, την 5<sup>η</sup> μέρα και την 12<sup>η</sup> μέρα παρασκευής της M2. Όλα τα δείγματα βυθίστηκαν σε διαλύματα που περιείχαν 1L νερό βρύσης και 20μL Hg. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.

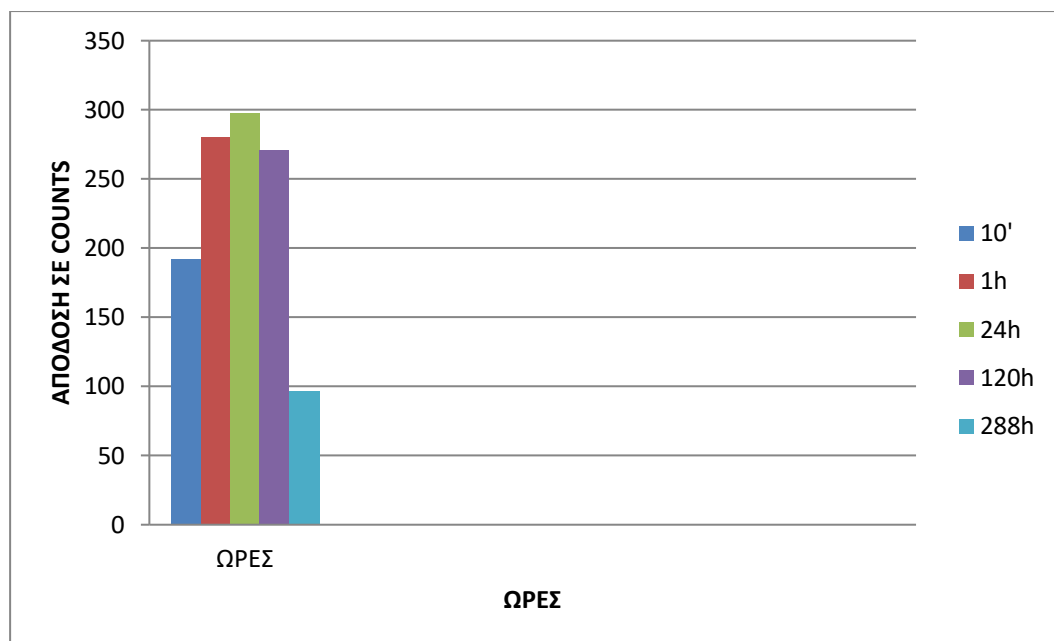
**Πίνακας 18:** Αποτελέσματα του πειράματος χρόνου για 10', 1h, 1d, 5d, 12d.

<b>ΧΡΟΝΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΑ</b>	<b>10'</b>	<b>1h</b>	<b>1d</b>	<b>5d</b>	<b>12d</b>
<b>1</b>	80	141	157	117	86
<b>2</b>	86	104	106	111	104
<b>3</b>	79	105	105	129	100
<b>ΜΕΣΟ ΟΡΟ</b>	<b>192</b>	<b>280</b>	<b>298</b>	<b>271</b>	<b>96,7</b>

Όπως φαίνεται και στον πίνακα η απόδοση της μεμβράνης είναι περίπου ίδια στο διάστημα μεταξύ της 1<sup>ης</sup> μέρας και της 5<sup>ης</sup> μέρας, αυτό δείχνει ότι σε διάστημα περίπου μιας βδομάδας η λειτουργικές και μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης είναι ακόμα αναλλοίωτες και η μεμβράνη είναι ακόμα αποδοτική και αξιόπιστη ως προς την επαναληψιμότητα, την εκλεκτικότητα και την σταθερότητα της.

Τα πρώτα 10' λεπτά φαίνεται ότι τα αποτελέσματα είναι πιο χαμηλά και αυτό δείχνει ότι το διάλυμα χρειάζεται παραπάνω χρόνο να ομοιογενοποιηθεί και να δράσει ώστε να αυξηθούν οι μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης. Παρόλο, που τα αποτελέσματα της 1h είναι ικανοποιητικά το ιδανικό είναι να μείνει το διάλυμα της μεμβράνης 1d να ηρεμήσει και έπειτα να χρησιμοποιηθεί έτσι ώστε να αυξηθεί στο βέλτιστο η αποδοτικότητα της μεμβράνης.

Μια ακόμα παρατήρηση που έγινε κατά την διάρκεια αυτού του πειράματος είναι η αλλαγή στο χρώμα της μεμβράνης με την πάροδο του χρόνου. Αρχικά, μόλις παρασκευαστεί η μεμβράνη το χρώμα της είναι σκούρο πράσινο και όσο περνάει ο καιρός και βρίσκετε φυλαγμένη σε συνθήκες δωματίου αρχίζει να γίνεται πορτοκαλί μέχρι να γίνει ανοιχτό πορτοκαλί. Αυτό φάνηκε ότι είναι ένας ακόμα δείκτης αλλοίωσης της απόδοσης της μεμβράνης, όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα της τόσο πιο καλή είναι η ποιότητα της.



**Σχήμα 10:** Απεικόνιση χρόνου ισορροπίας της μεμβράνης ως προς τη δέσμευση των ιόντων.

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρήθηκε ότι στην περίπου 1ώραέχει επιτευχθεί ένα είδος ισορροπίας πάνω στην μεμβράνη όπου σταματάει η πρόσδεση άλλων ιόντων μέσα στο διάλυμα, πιστοποιώντας τον κορεσμό των ενεργών θέσεων της μεμβράνης. Στην αρχή παρατηρείται μια απότομη αύξηση της απόδοσης καθώς περνάει η πρώτη ώρα όπου παρατηρείται ότι το φαινόμενο της πρόσδεσης των ιόντων πάνω στην μεμβράνη εξελίσσεται με ιδιαίτερα γρήγορους ρυθμούς, αλλά μετά από τις πρώτες ώρες παρατηρείται μια σταθερότητα στην απόδοση της μεμβράνης μέχρι να ξεκινήσει μετά τις 120 ώρες η μείωση στην απόδοση της.

## 5.7 Μεθοδολογία τελικού πειράματος-Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η εύρεση συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων με την χρήση εκλεκτικών μεμβρανών. Γι' αυτό τον λόγο πριν αποφασιστεί το πια αντιδραστήρια θα ελεγχτούν και για ποια χημικά στοιχεία έπρεπε πρώτα να μελετηθεί η μεθοδολογία η οποία είναι η πιο έμπιστη, αποδοτική και αξιόπιστη να ακολουθηθεί για την διεξαγωγή των πειραμάτων έτσι ώστε να επιτευχθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα.

Όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της διερεύνησης βοηθώντας στο να παρθούν σημαντικά συμπεράσματα για την μεθοδολογία που θα χρησιμοποιήθηκε στο τελικό πείραμα.

Αρχικά αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί ο υδράργυρος ως στοιχείο στα διαλύματα διότι είναι ένα χημικό στοιχείο οι ιδιότητες του οποίου είναι γνωστές και θα μπορούσε να ελεγχθεί εύκολα η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Ένας ακόμα παράγοντας που επιλέχτηκε ο υδράργυρος σε συνδυασμό με εκλεκτική μεμβράνη που σαν μήτρα περιέχει το PVC και σαν αντιδραστήριο Dithizone είναι διότι στο είχαν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πειράματα στο παρελθόν.



Με βάση λοιπόν τα παραπάνω πειράματα εφαρμόστηκε η ακόλουθη μεθοδολογία:

- Τα πλαστικά κυλινδρικά δισκία που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρου 32mm διότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια της μεμβράνης τόσο καλύτερα είναι τα αποτελέσματα και επίσης δεν χάνεται ποσότητα από την μεμβράνη στα τοιχώματα του δισκίου.
- Η ποσότητα της μεμβράνης που εφαρμοζόταν στα δισκία ήταν 40μl
- Το film στον πυθμένα των δισκίων θα πρέπει να είναι σωστά τοποθετημένο έτσι ώστε να είναι λεία η επιφάνεια του για την σωστή σταθεροποίηση της μεμβράνης και επειδή η ακτινοβόληση θα είναι καλύτερη.
- Το διάλυμα της μεμβράνης αφηνόταν 24 h μετά την παρασκευή του να ξεκουραστεί και έπειτα χρησιμοποιούνταν.
- Οι μεμβράνες μέσα στα δισκία αφήνονταν περίπου 30'-1h να στεγνώσουν διότι αν δεν στέγνωναν καλά υπήρχε διάσπαση της μεμβράνης και διάχυση της μέσα στο διάλυμα, οπότε μειώνονταν οι μηχανικές λειτουργίες της.
- Μετά την αφαίρεση των μεμβρανών από το διάλυμα στο οποίο βρίσκονταν 24h οι μεμβράνες αφήνονταν να στεγνώσουν καλά πριν τοποθετηθούν στον δειγματολήπτη του μηχανήματος για την μην υπάρχει υγρασία.
- Τα διαλύματα στα οποία τοποθετούνταν οι μεμβράνες περιείχαν νερό βρύσης ποσότητας 1Lt.
- Επίσης, η μεμβράνη που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως κατιοντική ήταν η μεμβράνη M2 διότι είχε καλύτερη επαναληψιμότητα από τις άλλες βάσει όλων των δοκιμαστικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και είχε σύσταση:

<b>THF</b>	4,7
<b>PVC</b>	0,04
<b>DTNB</b>	0,01
<b>Plasticizer dibutylphthalate</b>	0,047
<b>ligand</b>	0,015

- Η επιλεγθείσα μεμβράνη ως ανιοντική ήταν η μεμβράνη EVA, διότι η CTA δεν διαλυόταν εύκολα στο διάλυμα και είχε σύσταση:

<b>THF</b>	4,7
<b>EVA</b>	0,04
<b>Aliquat 336</b>	0,027
<b>ligand</b>	0,015

- Σε κάθε ποτήρι που περιείχε το διάλυμα βυθιζόταν μια ανιοντική και μια κατιοντική μεμβράνη μαζί για να ελεγχτεί η μορφή με την οποία δεσμευόταν το κάθε στοιχείο από τις μεμβράνες έτσι ώστε να εντοπιστεί η εξειδίκευση που είχε το κάθε αντιδραστήριο ως προς την ανιοντική ή την κατιοντική μορφή των στοιχείων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ- ΤΕΛΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

#### 6.1 Σύστημα ανάλυσης δειγμάτων

Η ανάλυση έγινε με το σύστημα Φθορισμομετρίας ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) επιτραπέζιο σύστημα (75 kg) SPECTRO XEPOS III της εταιρείας AMETEK το οποίο χρησιμοποιεί το πρόγραμμα ποσοτικοποίησης X-Lab Pro 4.0 και την μέθοδο TurboQuant (Fundamental Parameter Models). Η διέγερση του δείγματος γινόταν με τη χρήση λυχνίας ανόδου Παλλαδίου (Pd) (ψύξη με αέρα) με μέγιστη ισχύ 50 W και μέγιστο δυναμικό 50 kV, πολωμένης δέσμης. Ο ανιχνευτής ήταν silicon drift detector (SDD) με ψύξη Peltier (-25 °C, χωρίς ανάγκη χρήσης υγρού Αζώτου) και λεπτό παράθυρο Βηρυλλίου 8-μm Moxtek Dura-Be, έχοντας σταθερότητα έως 120.000 counts/s, λόγο κορυφής προς υπόβαθρο (peak to background ratio) ίσο με 5000:1 (στο Mn Kα) και διακριτική ικανότητα (resolution) ίση με 160 eV στα 5.9 keV (Mn Kα).

#### 6.2 Χημικά στοιχεία που προστεθήκαν στο διάλυμα

**Πίνακας 19:** Χημικά στοιχεία τα οποία εξετάστηκαν και οι ποσότητες τους οι οποίες εμποτίστηκαν μέσα στα διαλύματα.

ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
Χρυσός (Au)	20 ppb
Λανθάνιο (La)	20 ppb
Ουράνιο (U)	50 ppb
Αντιμόνιο (Sb)	50 ppb
Στρόντιο (Sr)	100 ppb

Το κάθε διάλυμα στο οποίο βυθιζόταν οι μεμβράνες είχαν προστεθεί όλα τα παραπάνω στοιχεία στις ποσότητες που φαίνονται στον παραπάνω πίνακα.

### 6.3 Συμπλοκοποιητικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

**Πίνακας 20:** Συμπλοκοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν.

1	amarillo de titan
2	methylorange 0.1%
3	alizarin red S
4	bromophenol blue
5	azul blue de bromothymol 0.04%
6	bromocresol green
7	eriochrome cyanine R
8	hydroxynaphthol blue
9	bromothymol blue
10	Eriochrome Black T.
11	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol
12	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound
13	1, Butyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate
14	1,10 Phenanthroline, 1,10 Phenanthroline monohydrate
15	D-Fructose
16	1,10-Phenanthroline 1/40 M Ferriox solution
17	1,1'-Carbonyl-diimidazole
18	1,5-Diphenylcarbazide
19	1,6- Diaminohexane,N,N,N',N' tetraacetic acid
20	1-Benzylimidazole
21	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
22	1-Hexanesulfonic acid sodium salt
23	1-Nitroso-2-Naphthol
24	2- Aminobenzothiazole
25	2- Aminothiazole
26	2- Mercaptopyrimidine
27	2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5- diethyl aminophenol
28	2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine
29	2-hydroxybiphenyl 98 %
30	2-Mercaptobenzimidazole
31	2-Mercaptobenzothiazole
32	3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p-p' disulfonic acid
33	3,3- Diamino-benzidine -tetrahydrochloride dihydrate
34	3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid
35	4- Aminosalicylic acid
36	4- Nitro-benzoyl azo 4-(1-naphthol)
37	4- Nitrocatechol
38	4-(2-pyridylazo) Resorcinol
39	4-(2-Thiazolylazo)resorcinol
40	4-Chlorophenol

41	4-Chlorophenyl sulfoxide
42	5- Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-thiol
43	5- Sulfosalicylic acid
44	5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin
45	5,6-Diphenyl -3(2-pyridyl)-1,2,4-triazine(ar)-4,4''-disulfonsaure Natrium salt
46	8-Hydroxyquinoline
47	a- Benzoin oxime
48	Acetylacetone, 42b Cupric acetylacetone
49	Ammonium hexacyanoferrate (II) hydrate
50	Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate
51	Antipyrin
52	Barbituric acid
53	Bi(cyclopentadienyl)titanium dichloride
54	Bi(cyclopentadienyl)zirconium dichloride
55	Bismuthiol I
56	N,N-Diethyl-p-phenyl-enediamine sulfate salt
57	<b>Calconcarbonsaure</b>
58	Cibracon Blue F3G-A
59	Cytidine, cell culture
60	di- Ammonium hydrogen citrate
61	Dibenzoylmethane
62	Dimethylglyoxim
63	4-Methy Catechol
64	Diphenylcarbazone
65	Dithiooxamid
66	Dithizone
67	Epichlorohydrin
68	Fluorescein Sodium
69	Gluconic acid potassium salt, sodium salt
70	HEDTA
71	Hippuric Acid 98%
72	Hydrazine sulfate
73	Mercury Ionophore I
74	Michler's Ketone
75	Murexid
76	N- Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine
77	N,N,N',N' - Tetramethyl-1,8- naphthalene diamine
78	N-Hydroxysulfosuccinimide sodium salt
79	Nicotinic Acid
80	Nitroso-R-Salt
81	o-dianisidin
82	Orotic acid
83	Oxalate Sodium
84	Phenyl Acetate 99 %

85	Pyridine 2,6 dicarboxylic acid
86	Quinaldic Acid 98 %
87	Rhodizonic acid disodium salt
88	Sodium cyanide
89	Sodium dibenzylthiocarbamate
90	Sodium diethylthiocarbamate trihydrate
91	syn-2-Dyridinealdoxime
92	Thymine Mynimin 93 %
93	Titriplex II / ethylenedinitrilotetraacetic acid
94	Triethylenetriamine-N,N,N',N'',N''',N''' hexaacetic acid
95	Trioctylphosphine oxide
96	Xylenol Orange Sodium Salt
97	N,N,N',N' -Tetraacetic acid
98	N-Allylthiourea
99	Menthol
100	Cupferron
101	Thiourea
102	Strach
103	Toluene-3,4-dithiol
104	1,1 carbolydi (1,2,4 triazole)
105	L-Carnosine
106	Uracil
107	1,8,9 Anthracenetriol
108	3,3' Diaminobenzidine
109	o-phenanthrolin
110	citric acid
111	Arsenazo III
112	Ferrocene

## 6.4 Αποτελέσματα

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων φτιάχτηκε και διάλυμα μεμβράνης EVA ως blank το οποίο περιείχε όλα τα συστατικά εκτός από τον συμπλοκοποιητή. Με αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκαν 2 δισκία όπου το ένα βυθίστηκε σε διάλυμα όπως όλα τα δείγματα (blank) και το άλλο μετρήθηκε χωρίς να βυθιστεί σε διάλυμα (blank no) για να ελεγχθεί η απορροφητικότητα και εκλεκτικότητα της μεμβράνης ως προς τα ερευνηθέντα στοιχεία μόνο από την σύσταση της μήτρας της μεμβράνης, όπως επίσης και το ποια από αυτά τα στοιχεία υπάρχουν στην μήτρα της μεμβράνης χωρίς να έχει υπάρξει βύθιση της σε διάλυμα που τα περιλαμβάνει. Οι τιμές που πάρθηκαν από την μέτρηση είναι οι ακόλουθες:

**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα των δειγμάτων blank με μεμβράνη EVA για τα χημικά στοιχεία που εξετάστηκαν.

	Ca	Fe	Ni	Zn	Sr	La	Au	U	Cu
blank	1870	4433	2938	641	0	0	202	0	291
blank no	1949	4188	2768	733	0	0	74	0	294

**Πίνακας 14:** Αποτελέσματα απόδοσης του κάθε συμπλοκοποιητή με μεμβράνες EVA για Ca, Fe, Ni, Zn, Sr.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	Ca	Fe	Ni	Zn	Sr
amarillo de titan	14	324	0	42	0
methylorange 0.1%	32	385	118	111	69
alizarin red S	2259	156	100	3246	116
bromophenol blue	0	242	0	0	0
azul blue de bromothymol 0.04%	0	187	104	0	0
bromocresol green	0	95	0	50	0
eriochrome cyanine R	0	4	0	873	0
hydroxynaphthol blue	0	0	0	271	0
bromothymol blue	6	0	94	0	117
Eriochrome Black T.	12662	235	0	4132	0
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	381	289	265	13357	103
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	78	139	263	0	0
1, Butyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate	61	831	344	362	0
1,10 Phenanthroline, 1,10 Phenanthroline monohydrate	0	1102	572	317	0
D-Fructose	109	299	163	52	0
1,10-Phenanthroline 1/40 M Ferriin solution	0	222	211	0	0
1,1'-Carbonyl-diimidazole	93	176	100	269	148
1,5-Diphenylcarbazide	31	170	1226	0	0
1,6- Diaminohexane,N,N,N',N' tetraacetic acid	404	356	160	0	35
1-Benzylimidazole	132	162	145	0	64

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	53	675	38	283	0
1-Hexanesulfonic acid sodium salt	29	750	403	0	0
1-Nitroso-2-Naphthol	159	1157	103	879	0
2- Aminobenzothiazol	0	508	36	287	0
2- Aminothiazol	0	2250	402	119	0
2- Mercaptopyrimidine	338	942	41	702	81
2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5- diethyl aminophenol	0	111	0	17	0
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine	86	371	90	172	0
2-hydroxybiphenyl 98 %	11	655	461	100	0
2-Mercaptobenzimidazole	0	64	0	1759	0
2-Mercaptobenzothiazole	0	426	293	246	0
3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p-p' disulfonic acid	169	515	40	703	140
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat	0	2364	986	0	0
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	4	2328	857	117	53
4- Aminiosalicilic acid	0	13	107	0	0
4- Nitro-benzolazo 4-(1-naphthol)	0	258	77	161	0
4- Nitrocatechol	622	2246	677	311	0
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	22	498	364	4085	0
4-(2-Thiazolylazo)resorcinol	148	950	99	491	0
4-Chlorophenol	236	648	113	645	0
4-Chlorophenyl sulfoxide	195	524	47	0	0
5- Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-thiol	0	284	150	64	0
5- Sulfosalicylic acid	43	2401	659	17	0
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	164	568	392	323	0
5,6,Diphenyl -3(2-pyridyl)-1,2,4-triazine(ar)-4,4''-disulfonsaure Natrium salt	0	532	152	163	86
8-Hydroxyquinoline	259	307	310	131	0
a- Benzoin oxime	71	492	188	17	0
Acetylacetone, 42b Cupric acetylacetone	227	533	0	335	0
Ammonium hexacyanoferrate (II) hydrate	289	12039	0	833	0
Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	63	187	88	228	0
Antipyrin	7	49	49	98	0
Barbituric acid	430	676	189	332	99
Bi(cyclopentadienyl)titanium dichloride	90	467	267	3353	0
Bi(cyclopentadienyl)zirconium dichloride	297	588	171	263	0
Bismuthiol I	1	31	0	2182	0
N,N-Diethyl-p-phenyl-enediamine sulfate salt	0	0	0	0	0
Calconcarbonsaure	251	463	351	6267	30
Cibracon Blue F3G-A	739	840	258	255	65



Cytidine, cell culture	292	315	0	240	0
di- Ammonium hydrogen citrate	158	2431	952	90	0
Dibenzoylmethane	309	1085	219	658	108
Dimethylglyoxim	0	428	310	34	0
4-Methy Catechol	0	163	38	1059	0
Diphenylcarbazone	136	366	388	9	0
Dithiooxamid	0	232	198	654	0
Dithizone	264	346	270	18809	0
Epichlorohydrin	0	693	465	203	0
Fluorescein Sodium	509	563	173	268	99
Gluconic acid potassium salt, sodium salt	0	199	97	0	0
HEDTA	135	443	290	374	0
Hippuric Acid 98%	0	1006	63	12	88
Hydrazine sulfate	0	248	383	5	0
Mercury Ionophore I	197	0	0	0	0
Michler's Ketone	0	19	375	0	0
Murexid	0	153	108	401	0
N- Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine	0	340	138	70	0
N,N,N',N' - Tetramethyl-1,8- naphthalene diamine	0	130	83	20	0
N-Hydroxysulfosuccinimide sodium salt	0	554	135	124	0
Nicotinic Acid	194	1240	107	167	90
Nitroso-R-Salt	0	298	0	0	0
o-dianisidin	0	132	29	27	62
Orotic acid	99	150	126	245	0
Oxalate Sodium	0	184	0	104	95
Phenyl Acetate 99 %	7	572	128	161	0
Pyridine 2,6 dicarboxylic acid	92	0	934	0	0
Quinaldic Acid 98 %	248	278	391	0	0
Rhodizonic acid disodium salt	40	558	857	706	114
Sodium cyanide	53	376	43	0	0
Sodium dibenzylthiocarbamate	32	661	149	1291	0
Sodium diethylthiocarbamate trihydrate	34	430	105	106	0
syn-2-Dyridinealdoxime	39	266	98	44	0
Thymine Mynimin 93 %	0	416	0	80	88
Titriplex II / ethylenedinitrilotetraacetic acid	25	0	0	0	80
Triethylenetriamine-N,N,N',N'',N''',N''' hexaacetic acid	45	431	654	0	64
Trioctylphosphine oxide	0	179	778	0	0
Xylenol Orange Sodium Salt	0	337	226	32	69
N,N,N',N' -Tetraacetic acid	0	78	0	0	0
N-Allylthiourea	0	395	0	143	0
Menthol	77	405	227	110	0
Cupferron	7	650	260	126	109

Thiourea	0	307	441	0	0
Strach	65	310	128	153	0
Toluene-3,4-dithiol	33	422	50	2774	0
1,1 carbolydi (1,2,4 triazole)	32	950	200	23	0
L-Carnosine	163	542	0	245	0
Uracil	74	353	277	138	0
1,8,9 Anthracenetriol	60	74	47	407	0
3,3' Diaminobenzidine	0	0	0	0	0
o-phenanthrolin	0	0	0	0	0
citric acid	0	0	15	0	0
Arsenazo III	446	190	108	10232	109
Ferrocene	0	899	59	0	0

**Πίνακας 23:** Αποτελέσματα απόδοσης του κάθε συμπλοκοποιητή με μεμβράνη EVA για Au, U, La, Cu.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	Au	U	La	Cu
amarillo de titan	119	31	40	127
methylorange 0.1%	136	40	70	91
alizarin red S	128	0	99	3153
bromophenol blue	313	0	0	0
azul blue de bromothymol 0.04%	43	0	0	0
bromocresol green	133	0	0	77
eriochrome cyanine R	90	0	0	2163
hydroxynaphthol blue	64	0	0	1803
bromothymol blue	135	0	44	0
Eriochrome Black T.	175	378	78	5402
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	217	0	0	1713
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	126	303	0	5333
1, Butyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate	86	0	0	188
1,10 Phenanthrolin, 1,10 Phenanthrolin monohydrat	10	0	0	185
D-Fructose	52	0	26	12
1,10-Phenanthrolin 1/40 M Ferroin solution	159	0	0	35
1,1'-Carbonyl-diimidazol	98	0	0	97
1,5-Diphenylcarbazide	117	0	0	7
1,6- Diaminohexane,N,N,N',N' tetraacetic acid	22	0	42	0
1-Benzylimidazole	108	44	104	19

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	139	0	35	271
1-Hexanesulfonic acid sodium salt	100	0	65	0
1-Nitroso-2-Naphthol	61	0	26	776
2- Aminobenzothiazol	45	0	64	143
2- Aminothiazol	161	0	0	167
2- Mercaptopyrimidine	256	0	34	825
2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5- diethyl aminophenol	141	0	36	156
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine	88	0	20	39
2-hydroxybiphenyl 98 %	154	0	35	100
2-Mercaptobenzimidazole	67	0	35	1391
2-Mercaptobenzothiazole	96	0	0	593
3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p-p' disulfonic acid	0	0	29	242
3,3- Diamino-benzidin -tetrahydrochlorid dihydrat	230	0	43	661
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	65	0	25	498
4- Aminiosalicilyc acid	218	241	36	511
4- Nitro-benzolazo 4-(1-naphthol)	123	0	27	101
4- Nitrocatechol	210	0	37	1949
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	210	341	0	439
4-(2-Thiazolylazo)resorcinol	26	110	0	199
4-Chlorophenol	105	0	70	220
4-Chlorophenyl sulfoxide	218	0	24	40
5- Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-thiol	236	0	58	763
5- Sulfosalicilyc acid	81	0	44	0
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	263	0	32	11903
5,6,Diphenyl -3(2-pyridyl)-1,2,4-triazine(ar)-4,4''-disulfonsaure Natrium salt	50	0	40	32
8-Hydroxyquinoline	0	0	50	179
a- Benzoin oxime	62	0	56	1483
Acetylacetone, 42b Cupric acetylacetone	292	0	84	565
Ammonium hexacyanoferrate (II) hydrate	91	0	36	254
Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	31	0	0	250
Antipyrin	81	0	31	255
Barbituric acid	337	0	66	305
Bi(cyclopentadienyl)titanium dichloride	100	0	391	2550
Bi(cyclopentadienyl)zirconium dichloride	164	124	66	515
Bismuthiol I	185	0	0	3656
N,N-Diethyl-p-phenyl-enediamine sulfate salt	55	0	35	0
Calconcarbonsaure	224	1073	207	5899
Cibracon Blue F3G-A	266	0	35	622

Cytidine, cell culture	136	0	37	147
di- Ammonium hydrogen citrate	174	67	80	231
Dibenzoylmethane	211	66	97	12590
Dimethylglyoxim	40	0	27	10
4-Methy Catechol	108	175	0	1340
Diphenylcarbazone	169	0	33	6
Dithiooxamid	86	0	70	899
Dithizone	192	46	89	10609
Epichlorohydrin	91	0	0	59
Fluorescein Sodium	162	0	53	472
Gluconic acid potassium salt, sodium salt	109	75	46	12
HEDTA	167	116	63	109
Hippuric Acid 98%	51	0	36	40
Hydrazine sulfate	121	0	0	0
Mercury Ionophore I	91	0	38	0
Michler's Ketone	65	0	35	25
Murexid	290	0	35	763
N- Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine	198	0	57	53
N,N,N',N' - Tetramethyl-1,8- naphthalene diamine	152	0	41	20
N-Hydroxysulfosuccinide sodium salt	173	0	0	141
Nicotinic Acid	208	0	38	146
Nitroso-R-Salt	106	0	39	257
o-dianisidin	159	43	35	159
Orotic acid	85	0	48	138
Oxalate Sodium	181	70	44	93
Phenyl Acetate 99 %	99	0	66	84
Pyridine 2,6 dicarboxylic acid	48	0	34	0
Quinaldic Acid 98 %	0	0	30	0
Rhodizonic acid disodium salt	108	0	46	608
Sodium cyanide	120	0	63	13
Sodium dibenzylthiocarbamate	722	0	33	9976
Sodium diethylthiocarbamate trihydrate	56	82	45	497
syn-2-Dyridinealldoxime	93	0	57	23
Thymine Mynimin 93 %	85	0	0	0
Titriplex II / ethylenedinitrilotetraacetic acid	47	47	62	0
Triethylenetriamine-N,N,N',N'',N''',N'''' hexaacetic acid	13	0	42	0
Trioctylphosphine oxide	191	62	34	50
Xylenol Orange Sodium Salt	83	52	25	0
N,N,N',N' -Tetraacetic acid	39	54	43	0
N-Allylthiourea	416	107	41	403
Menthol	62	0	25	59
Cupferron	119	0	25	173

Thiourea	286	0	126	203
Strach	134	0	32	73
Toluene-3,4-dithiol	119	0	0	2003
1,1 carbolyldi (1,2,4 triazole)	42	0	45	23
L-Carnosine	118	0	95	205
Uracil	97	0	66	108
1,8,9 Anthracenetriol	137	164	45	3063
3,3' Diaminobenzidine	0	72	0	1108
o-phenanthrolin	0	84	0	0
citric acid	76	0	0	0
Arsenazo III	314	158	62	1391
Ferrocene	210	0	100	98

Επειδή κατά την διάρκεια των πειραμάτων και της ανάλυσης των αποτελεσμάτων φάνηκε ότι οι περισσότεροι συμπλοκοποιητές δέσμευαν τα στοιχεία που εμποτίστηκαν στο διάλυμα στην ανιοντική τους μορφή, η πλειοψηφία των μεμβρανών M2 (κατιοντικές μεμβράνες) δεν απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Γι' αυτό τον λόγο στον παρακάτω πίνακα θα αναφερθούν κάποια αποτελέσματα τα οποία έδειξαν οι μεμβράνες M2.

**Πίνακας 24:** Αποτελέσματα των συμπλοκοποιητών με EVA για Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	Ca	Fe	Ni	Zn	Sr	La	Au	U	Cu
Eriochrome Black T.	0	93	208	0	0	0	0	98	178
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	277	1505	355	30	0	30	264	0	0
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	116	393	303	0	0	0	4	98	178
1-Nitroso-2-Naphthol	233	1124	266	1538	0	17	11	19	1754
2- Aminobenzothiazol	0	273	0	24	60	46	38	83	47
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	200	206	184	2676	0	45	67	0	372
2-Mercaptopyrimidine	0	276	57	252	53	45	0	42	425
8-Hydroxyquinoline	42	169	0	1144	40	38	0	31	49
Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	263	213	355	191	32	37	0	0	792
Calconcarbonsaure	174	205	329	161	0	48	0	0	102
Mercury Ionophore I	207	0	0	0	45	45	97	0	0
o-dianisidin	0	28	158	0	0	38	109	0	267
Quinaldic Acid 98 %	75	314	231	10	0	44	8	0	0

Sodium dibenzylidithiocarbamate	0	120	298	0	0	67	155	0	62
Triplex II / ethylenedinitrilotetraacetic acid	48	2033	821	0	0	31	9	0	0
Triethylenetriamine-N,N,N',N'',N''',N''' hexaacetic acid	577	2128	699	0	71	42	31		0
Xylenol Orange Sodium Salt	0	1973	1004	0	0	65	0		0
N,N,N',N' -Tetraacetic acid	0	2029	697	0	0	0	12		0
Arsenazo III	0	60	0	327	0	0	0		0

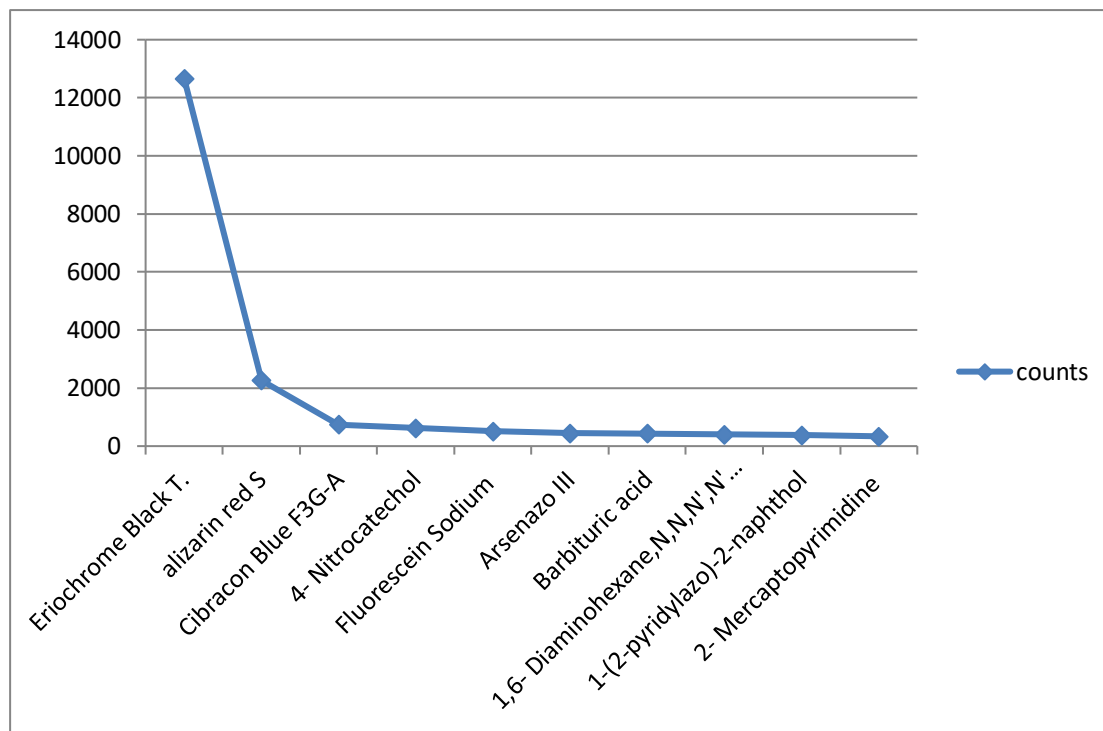
Από τα αποτελέσματα για την μεμβράνη M2 αφαιρέθηκαν οι τιμές του blank για την μεμβράνη EVA.

## 6.5 Οι καλύτεροι συμπλοκοποιητές με μεμβράνη EVA για κάθε στοιχείο

### ❖ Ca

**Πίνακας 25:** Οι 10 συμπλοκοποιητές με την καλύτερη απόδοση για το Ca.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
Eriochrome Black T.	12662
alizarin red S	2259
Cibracon Blue F3G-A	739
4- Nitrocatechol	622
Fluorescein Sodium	509
Arsenazo III	446
Barbituric acid	430
1,6- Diaminohexane,N,N,N',N' tetraacetic acid	404
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	381
2- Mercaptopyrimidine	338



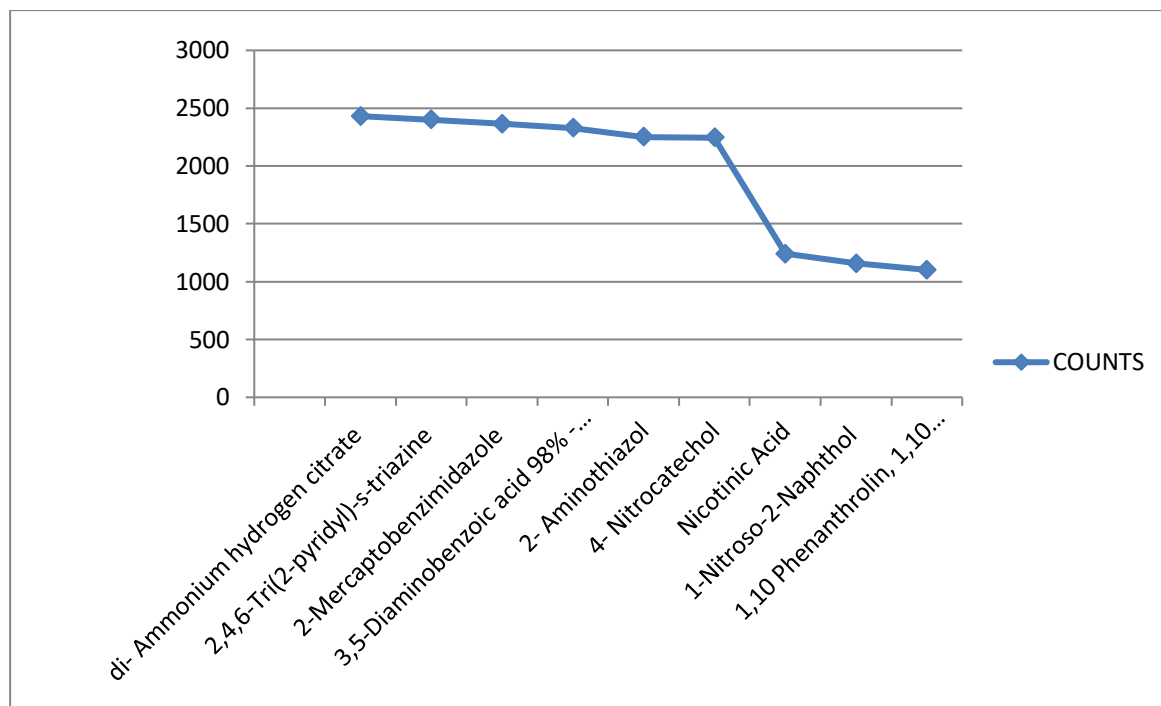
Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Ca

## ❖ Fe

Πίνακας 26: Οι εννιά συμπλοκοποιητές με τις καλύτερες αποδόσεις για το Fe.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
di- Ammonium hydrogen citrate	2431
2,4,6-Tri(2-pyridyl)-s-triazine	2401
2-Mercaptobenzimidazole	2364
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	2328
2- Aminothiazol	2250
4- Nitrocatechol	2246
Nicotinic Acid	1240
1-Nitroso-2-Naphthol	1157
1,10 Phenanthrolin, 1,10 Phenanthrolin monohydrat	1102



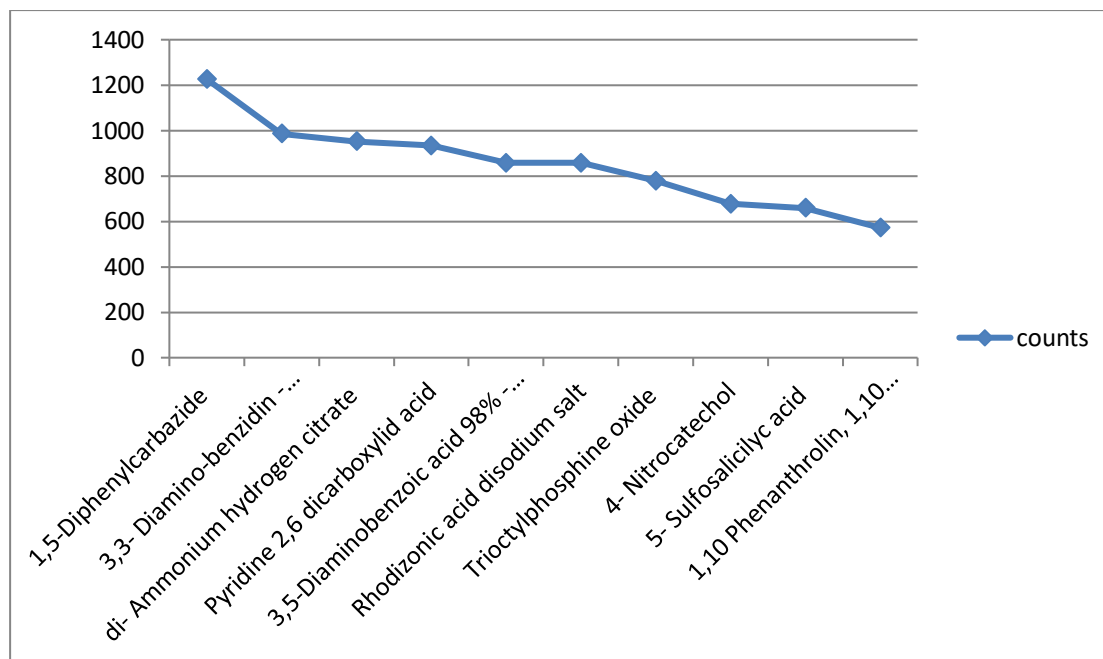


Σχήμα 21: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 9 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Fe

## ❖ Ni

Πίνακας 27: Οι δέκα συμπλοκοποιητές με τις καλύτερες αποδόσεις για το Ni.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
1,5-Diphenylcarbazine	1226
3,3- Diamino-benzidine -tetrahydrochloride dihydrate	986
di- Ammonium hydrogen citrate	952
Pyridine 2,6 dicarboxylic acid	934
3,5-Diaminobenzoic acid 98% - 27b 2,3-dihydroxybenzoic acid	857
Rhodizonic acid disodium salt	857
Triethylphosphine oxide	778
4- Nitrocatechol	677
5- Sulfosalicylic acid	659
1,10 Phenanthroline, 1,10 Phenanthroline monohydrate	572

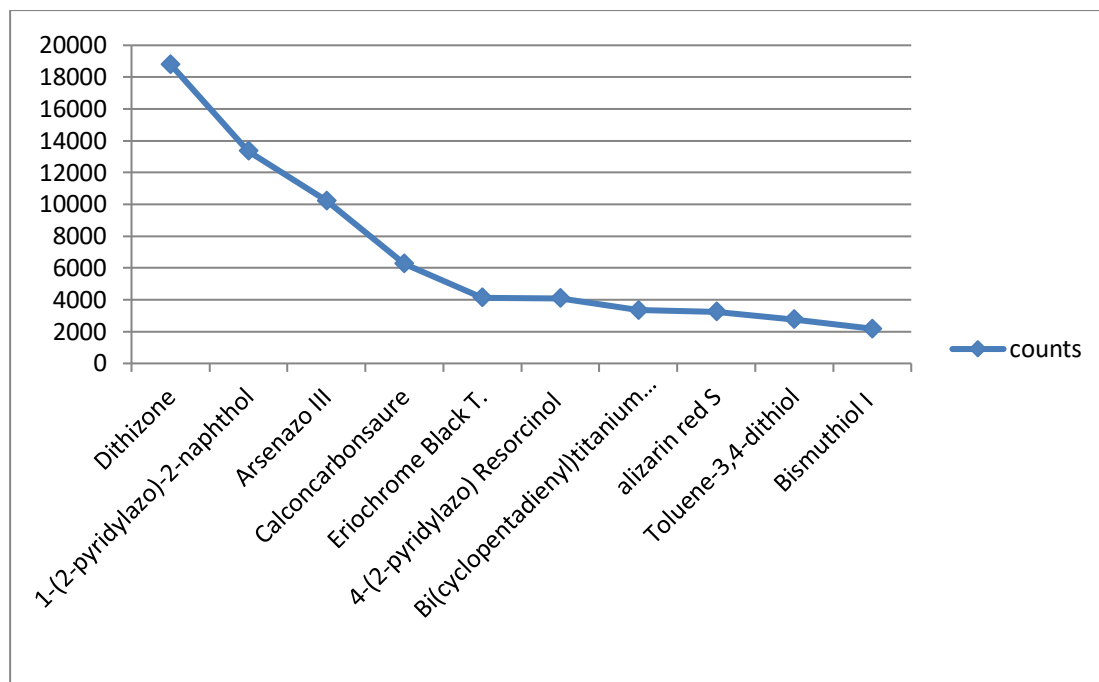


Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Ni

## ❖ Zn

Πίνακας 28: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Zn.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
Dithizone	18809
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	13357
Arsenazo III	10232
<b>Calconcarbonsaure</b>	6267
Eriochrome Black T.	4132
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	4085
Bi(cyclopentadienyl)titanium dichloride	3353
alizarin red S	3246
Toluene-3,4-dithiol	2774
Bismuthiol I	2182

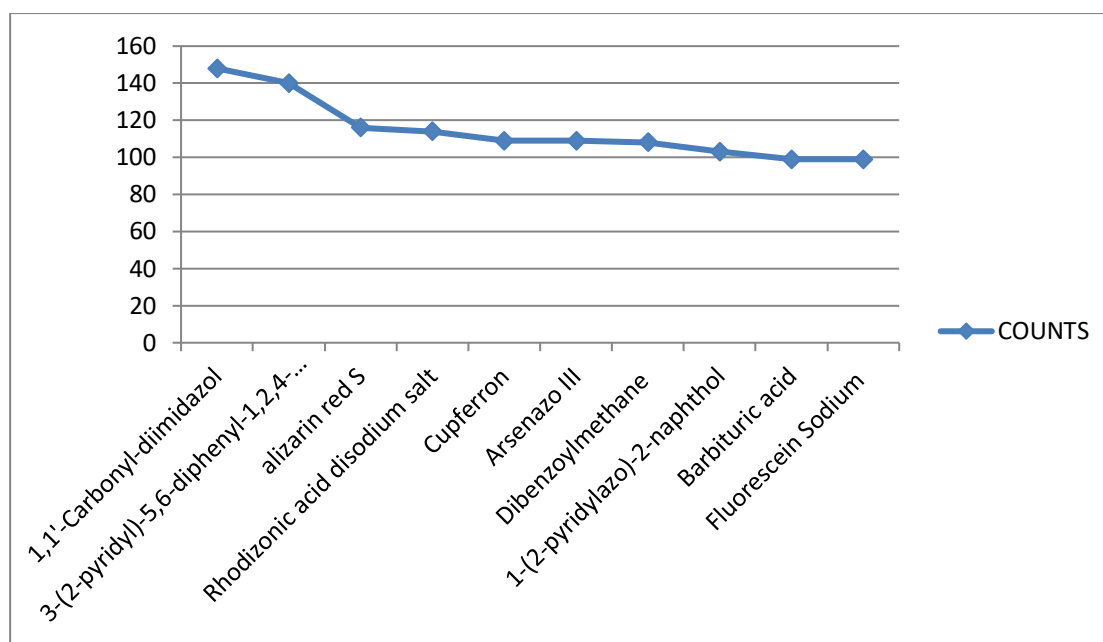


Σχήμα 13: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Zn

## ❖ Sr

Πίνακας 29: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Sr.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
1,1'-Carbonyl-diimidazol	148
3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p-p' disulfonic acid	140
alizarin red S	116
Rhodizonic acid disodium salt	114
Cupferron	109
Arsenazo III	109
Dibenzoylmethane	108
1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	103
Barbituric acid	99
Fluorescein Sodium	99

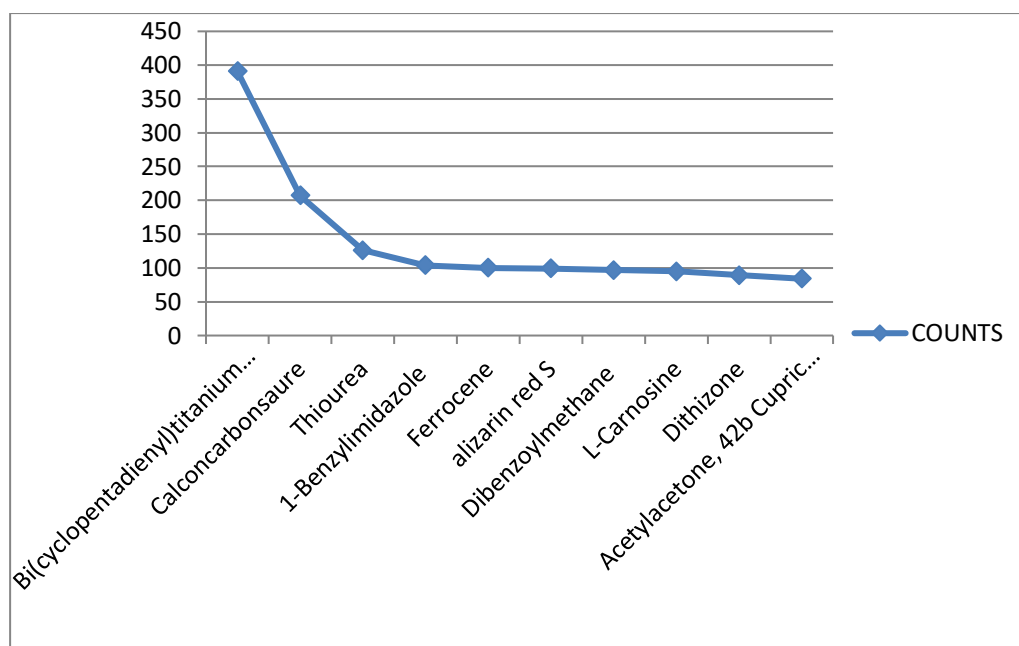


**Σχήμα 14:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Sr

## ❖ La

**Πίνακας 30:** Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το La.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
Bi(cyclopentadienyl)titanium dichloride	391
Calconcarbonsaure	207
Thiourea	126
1-Benzylimidazole	104
Ferrocene	100
alizarin red S	99
Dibenzoylmethane	97
L-Carnosine	95
Dithizone	89
Acetylacetone, 42b Cupric acetylacetone	84

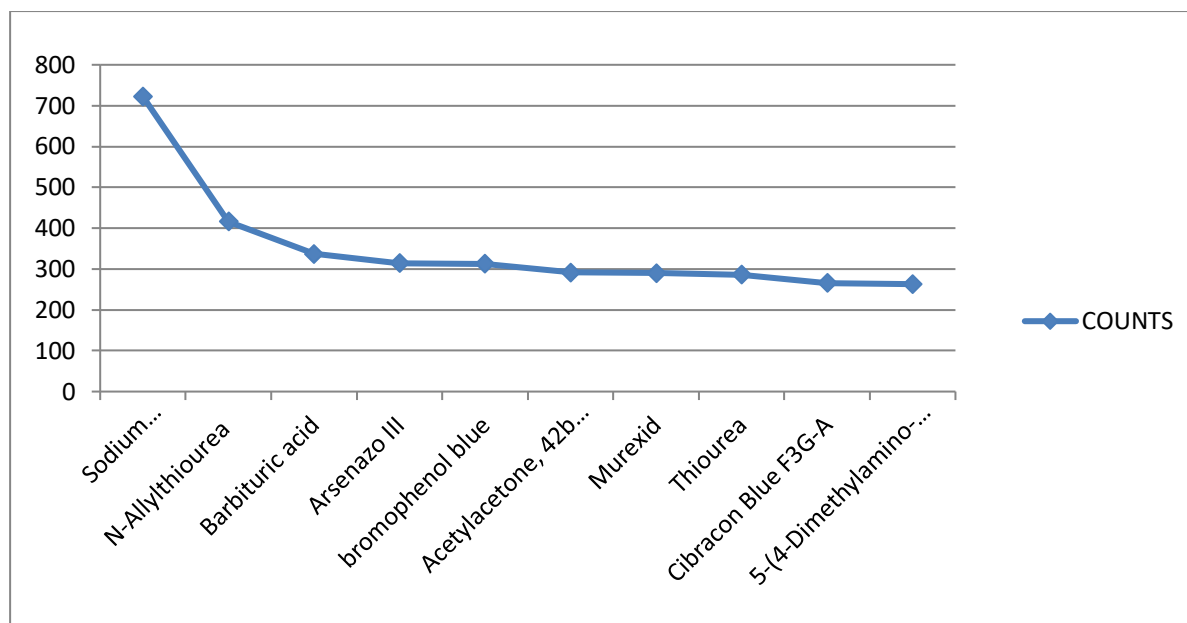


Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το La

## ❖ Au

Πίνακας 31: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Au.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
Sodium dibenzylthiocarbamate	722
N-Allylthiourea	416
Barbituric acid	337
Arsenazo III	314
bromophenol blue	313
Acetylacetone, 42b Cupric acetylacetone	292
Murexid	290
Thiourea	286
Cibracon Blue F3G-A	266
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	263

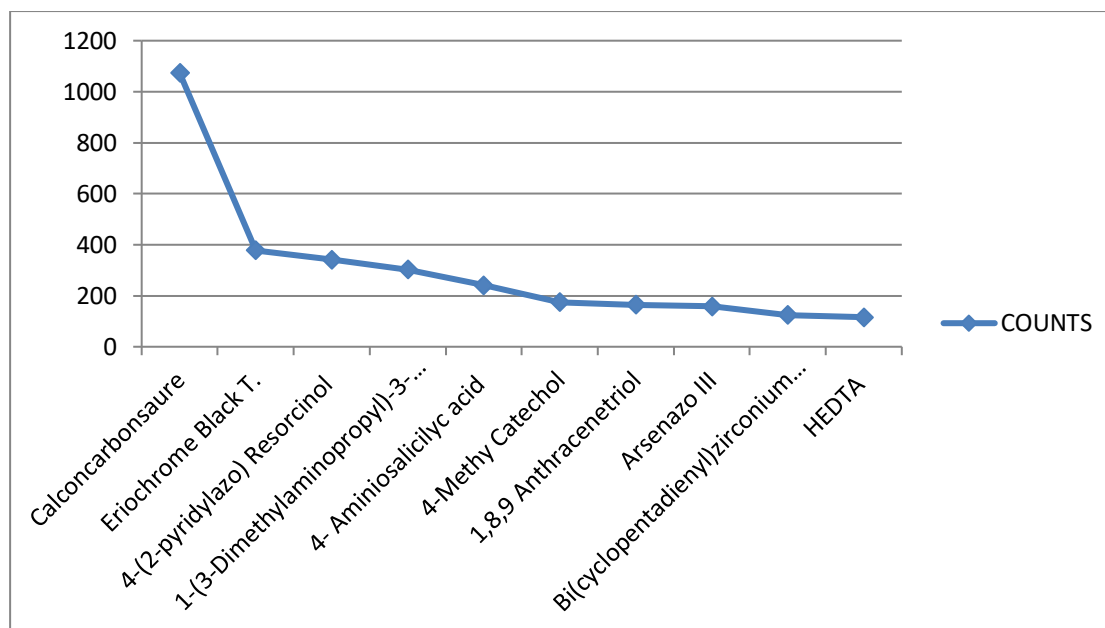


Σχήμα 16: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Au

## ❖ U

Πίνακας 32: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το U.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
<b>Calconcarbonsaure</b>	<b>1073</b>
Eriochrome Black T.	378
4-(2-pyridylazo) Resorcinol	341
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	303
4- Aminiosalicilic acid	241
4-Methy Catechol	175
1,8,9 Anthracenetriol	164
Arsenazo III	158
Bi(cyclopentadienyl)zirconium dichloride	124
HEDTA	116



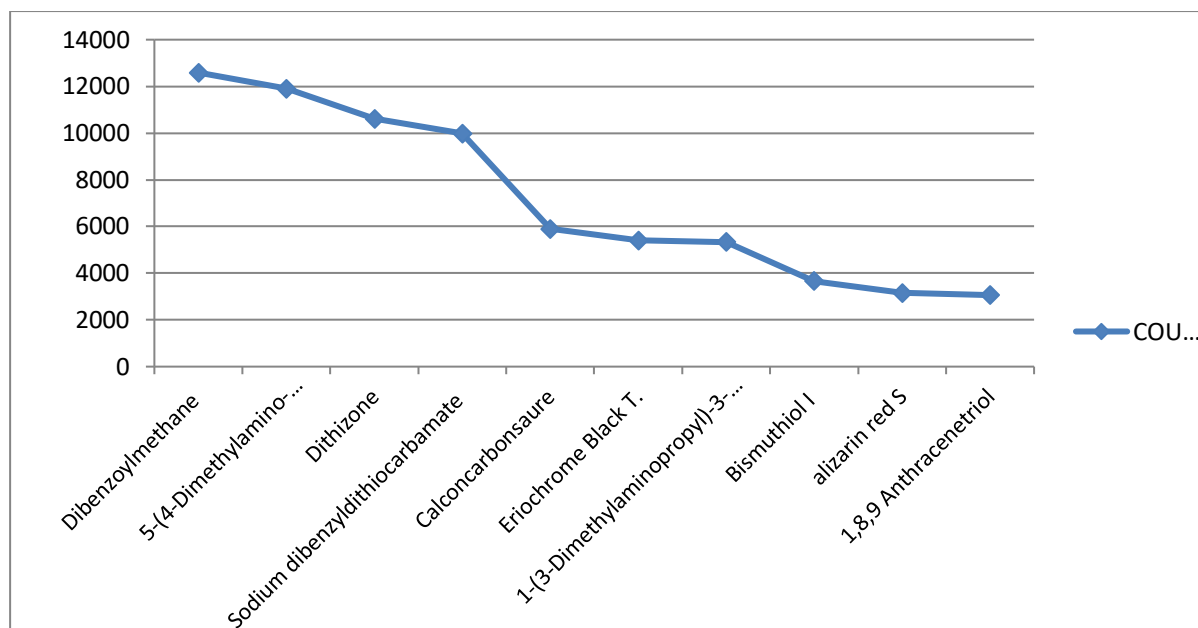
Σχήμα 17: Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για το U

#### ❖ Cu

Πίνακας 33: Οι αποδόσεις των δέκα καλύτερων συμπλοκοποιητών για το Cu.

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	COUNTS/300s
Dibenzoylmethane	12590
5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin	11903
Dithizone	10609
Sodium dibenzylidithiocarbamate	9976
<b>Calconcarbonsaure</b>	5899
Eriochrome Black T.	5402
1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	5333
Bismuthiol I	3656
alizarin red S	3153
1,8,9 Anthracenetriol	3063



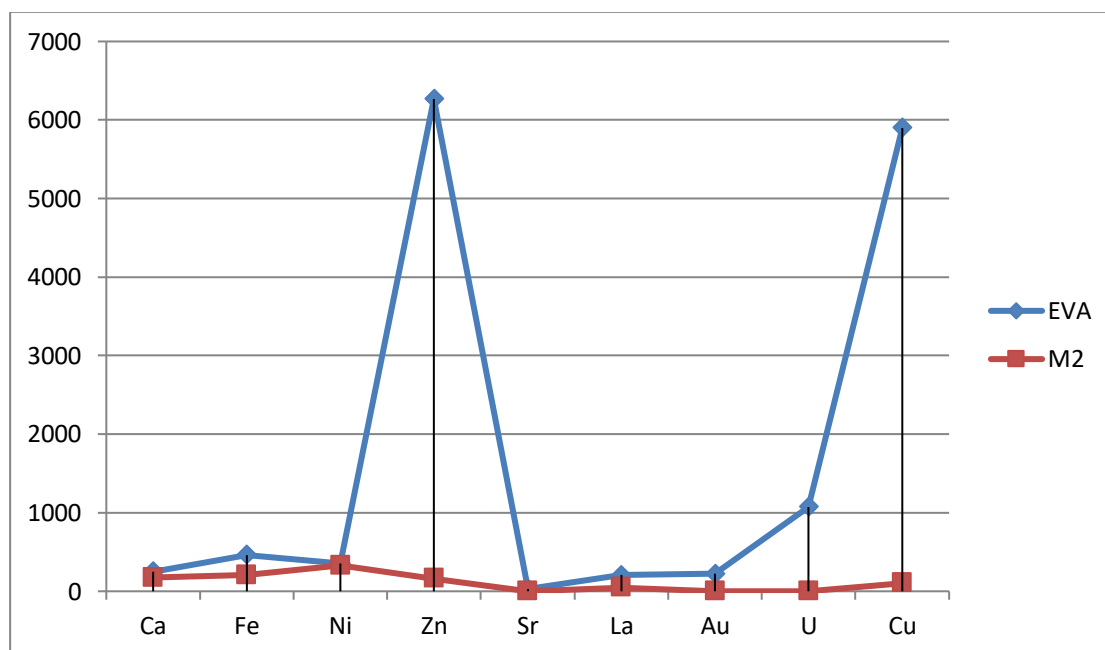


**Σχήμα 18:** Σχηματική απεικόνιση της απόδοσης των 10 καλύτερων συμπλοκοποιητών για τον Cu

## 6.7 Αποτελέσματα για το Calconcarbonsaure

**Πίνακας 34:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Calconcarbonsaure για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	251	174
Fe	463	205
Ni	351	329
Zn	<b>6267</b>	161
Sr	30	0
La	207	48
Au	224	0
U	<b>1073</b>	0
Cu	<b>5899</b>	102



**Σχήμα 19:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Calconcarbonsaure για τις μεμβράνες EVA και M2

Το ligand Calconcarbonsaure έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για το Ουράνιο(U). Στο συγκεκριμένο πείραμα παρουσιάζεται η δράση της εκλεκτικής ανιοντικής μεμβράνης EVA σε συνδυασμό με το συμπλοκοποιητικό αντιδραστήριο Calconcarbonsaure. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτός ο συνδυασμός παρουσίασε εκλεκτική δέσμευση του ουρανίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις (50ppb- 1073 και 20ppb -249) και σε χαμηλά όρια ανίχνευσης. Ιδιαίτερα σημαντικό ως προς τα αποτελέσματα είναι ότι η μεμβράνη M2 με το ίδιο αντιδραστήριο δεν δέσμευσε

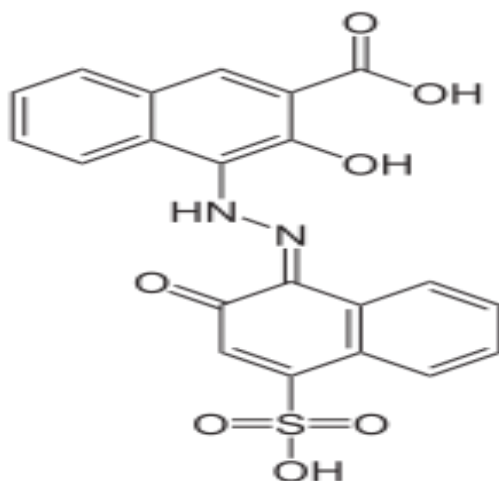
καθόλου ποσότητα ουρανίου. Αυτό μας αποδεικνύει την εξειδίκευση του συγκεκριμένου αντιδραστήριου ως προς το ουράνιο και ειδικότερα στην ανιοντική του μορφή.

Ο στόχος της έρευνας ήταν η εύρεση συμπλοκοποιητών οι οποίοι παρουσιάζουν εκλεκτικότητα και δημιουργούν σύμπλοκα συστήματα με τα χρησιμοποιημένα στοιχεία και επίσης η εύρεση της μορφής με την οποία τα στοιχεία αυτά εμφανίζονται μέσα στα υδάτινα διαλύματα.

Το παραπάνω αποτέλεσμα μας δίνει μια ξεκάθαρη απάντηση στο ότι δεν έχουν όλοι οι συμπλοκοποιητές εκλεκτικότητα προς όλα τα στοιχεία και επίσης πως η εκλεκτικότητα αυτή εξαρτάται και από την μορφή με την οποία εμφανίζονται τα στοιχεία (ανιοντική/κατιοντική).

Επίσης, εξαιρετικά καλή απόδοση είχε το αντιδραστήριο και για τον Zn, όπως επίσης και για τον Cu. Εντύπωση όμως προκαλεί και το γεγονός ότι ενώ οι κατιοντικές και ανιοντικές μεμβράνες βυθιστήκαν μαζί στα ίδια διαλύματα τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε πολλές περιπτώσεις και οι δύο μεμβράνες εμφανίζουν να έχουν δεσμεύσει ποσότητα των χημικών στοιχείων. Σε κάποιες περιπτώσεις οι διαφορά της απόδοσης ανάμεσα στις μεμβράνες είναι μεγάλη (περίπτωση Cu) και σε άλλες περιπτώσεις οι αποδόσεις κυμαίνονται περίπου ίδιες (περίπτωση Ni).

Το Calconcarbonsaure είναι ένα αζώχρωμα το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ασβεστίου. Το καλκονκονικό οξύ είναι αδιάλυτο στο νερό, ενώ στην αιθανόλη διαλύεται έχοντας ένα ιώδες χρώμα. Εκτός, από το ασβέστιο σχηματίζει επίσης αντιδράσεις με το βάριο και το στρόντιο.

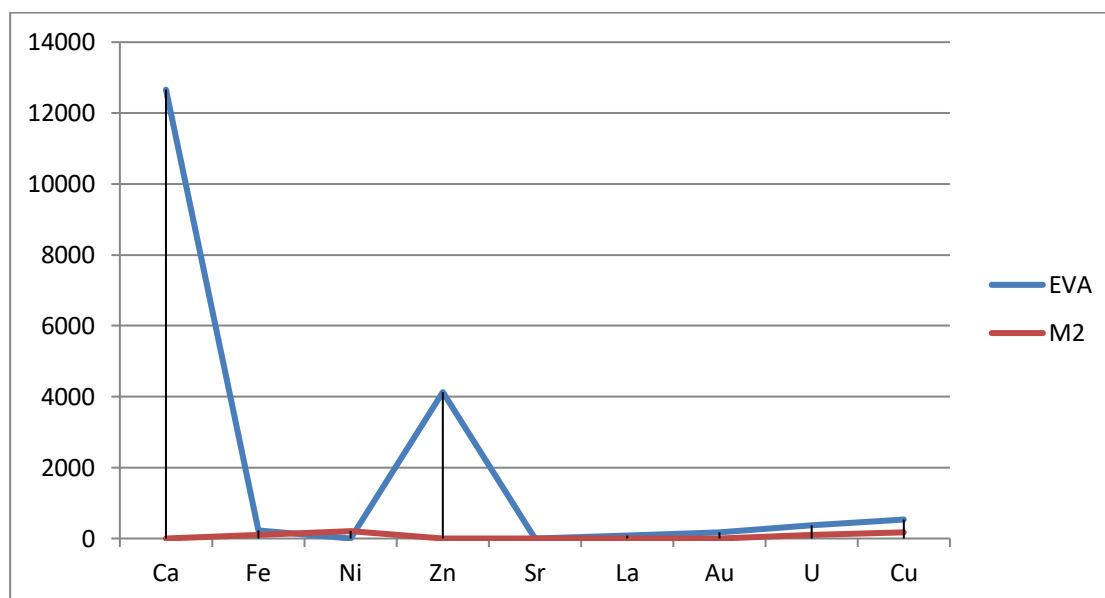


Εικόνα 47: Χημικός τύπος του Calconcarbonsaure

## 6.8 Αποτελέσματα για το Eriochrome Black T.

**Πίνακας 35:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Eriochrome Black T. για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

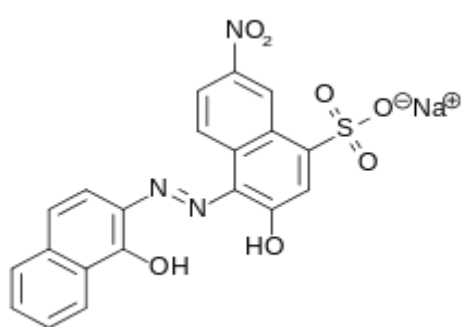
ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	<b>12662</b>	<b>0</b>
Fe	235	93
Ni	0	208
Zn	<b>4132</b>	<b>0</b>
Sr	0	0
La	78	0
Au	175	0
U	<b>378</b>	98
Cu	<b>540</b>	178



**Σχήμα 20:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Eriochrome Black T. για τις μεμβράνες EVA και M2

Ο συμπλοκοποιητής Eriochrome Black T. έδωσε εξαιρετικά καλά αποτελέσματα για τον Zn (**4132 counts**) και στο Ca (**12662**) όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα με την ανιοντική μεμβράνη EVA σε αντίθεση με την κατιοντική μεμβράνη M2 η οποία δεν δέσμευσε στην επιφάνεια της καθόλου ποσότητα από τον Zn. Επιπλέον, φάνηκε ότι στην περίπτωση του Ni η μεμβράνη η οποία ήταν πιο αποδοτική ήταν η κατιοντική μεμβράνη M2 και όχι η ανιοντική μεμβράνη, δείχνοντας έτσι την εκλεκτικότητα των μεμβρανών να δεσμεύουν ιόντα στην επιφάνεια τους.

Το αντιδραστήριο Eriochrome Black T. είναι μια υδατοδιαλυτή ανιονική αζωχρωστική ουσία, η οποία περιέχει υδροξύλ ναφθαλινοαιμία και συμπεριφέρεται σαν δείκτης του pH και σαν δείκτης μέταλλου. Σε διαφορετικά pH έχει 3 ιονικές μορφές (H<sub>2</sub>In<sup>-</sup>, HIn<sup>2-</sup>, In<sup>3-</sup>). Η όξινη μορφή του (H<sub>2</sub>In<sup>-</sup> Ph 6.2) έχει κόκκινο χρώμα, η φυσική μορφή του (HIn<sup>2-</sup>, pH από 6,2-11,5) έχει μπλέ χρώμα και η βασική μορφή του (In<sup>3-</sup> σε pH πάνω από 11,5) είναι κόκκινη. Επιπλέον, το Eriochrome Black T. χαρακτηρίζεται ως ένας πολύπλοκος δείκτης.

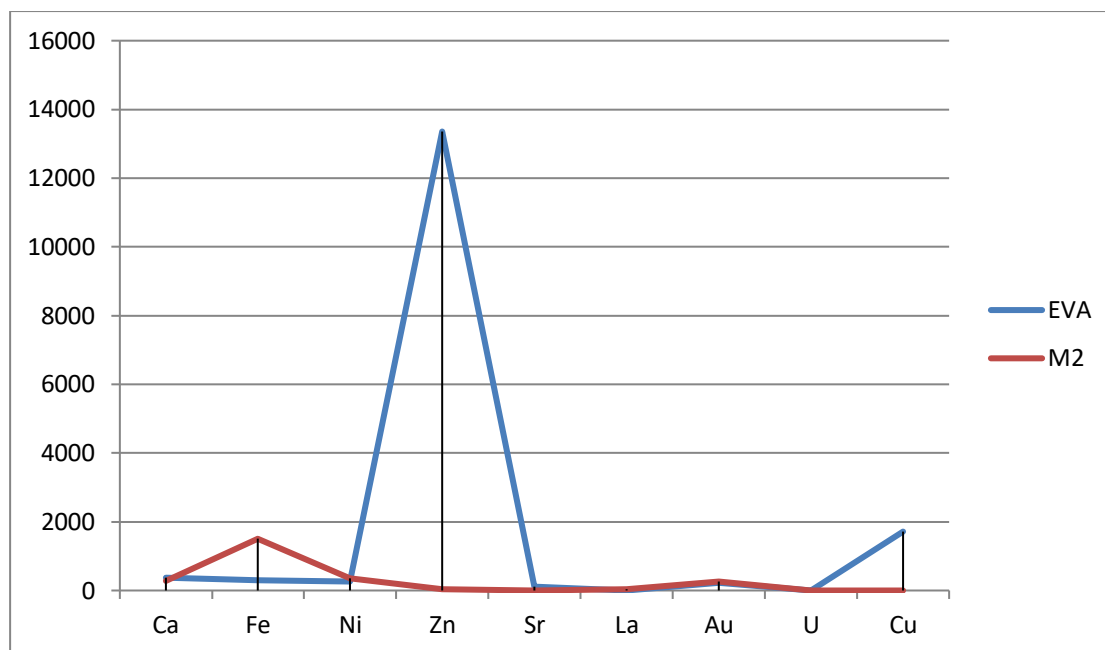


**Εικόνα 48:** Χημικός τύπος του Eriochrome Black T. και τα χρώματα του ανάλογα με το pH

## 6.9 Αποτελέσματα για 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

**Πίνακας 36:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

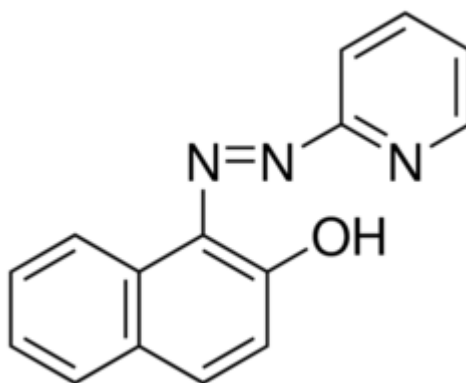
ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	381	277
Fe	289	<b>1505</b>
Ni	<b>265</b>	<b>355</b>
Zn	<b>13357</b>	<b>30</b>
Sr	103	0
La	0	30
Au	217	264
U	0	0
Cu	<b>1713</b>	<b>0</b>



**Σχήμα 21:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol για τις μεμβράνες EVA και M2

Ο συγκεκριμένος συμπλοκοποιητής έδειξε πολύ καλή απόδοση ως προς τον Fe με την μεμβράνη M2, ενώ η μεμβράνη Eva είχε πολύ καλά αποτελέσματα ως προς τον Zn και τον Cu. Επιπλέον, οι αποδόσεις των μεμβρανών M2 και EVA ήταν σχεδόν ίδιες για τον Au.

Το 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol είναι μια χημική ένωση από την ομάδα των ναφθολών και σχηματίζει αδιάλυτα, κόκκινα προς πράσινα χηλικά σύμπλοκα, με πολλά από τα μεταβατικά μέταλλα.

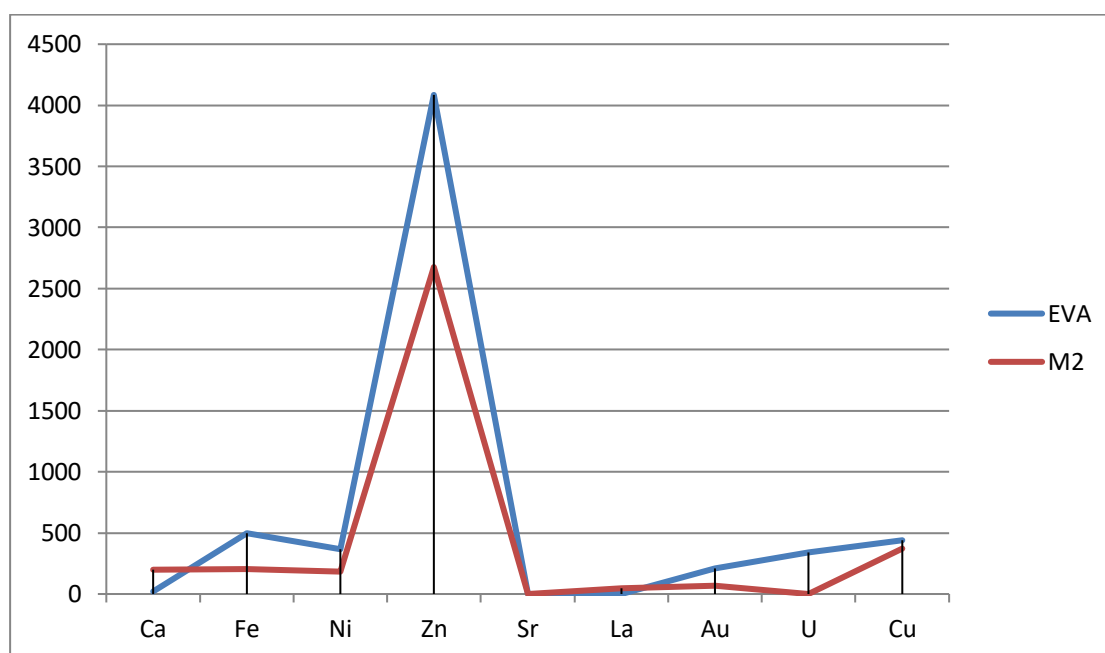


**Εικόνα 49:** Χημικός τύπος του 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

## 6.10 Αποτελέσματα για το 4-(2-pyridylazo) Resorcinol

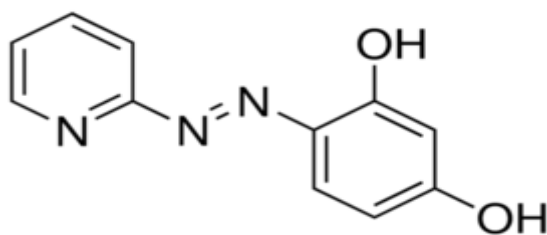
**Πίνακας 37:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή 4-(2-pyridylazo) Resorcinol για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	22	200
Fe	498	206
Ni	364	184
Zn	<b>4085</b>	<b>2676</b>
Sr	0	0
La	0	45
Au	210	67
U	<b>341</b>	<b>0</b>
Cu	439	372



**Σχήμα 22:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή 4-(2-pyridylazo) Resorcinol για τις μεμβράνες EVA και M2

Ο συμπλοκοποιητής 4-(2-pyridylazo) Resorcinol είχε πολύ καλή απόδοση ως προς το U με την μεμβράνη EVA, όπως επίσης και για τον Fe και τον Zn. Ενώ η μεμβράνη M2 είχε απόδοση ως προς τα περισσότερα χημικά στοιχεία αλλά οι αποδόσεις της ήταν μικρότερες από εκείνες της ανιοντικής μεμβράνης EVA.

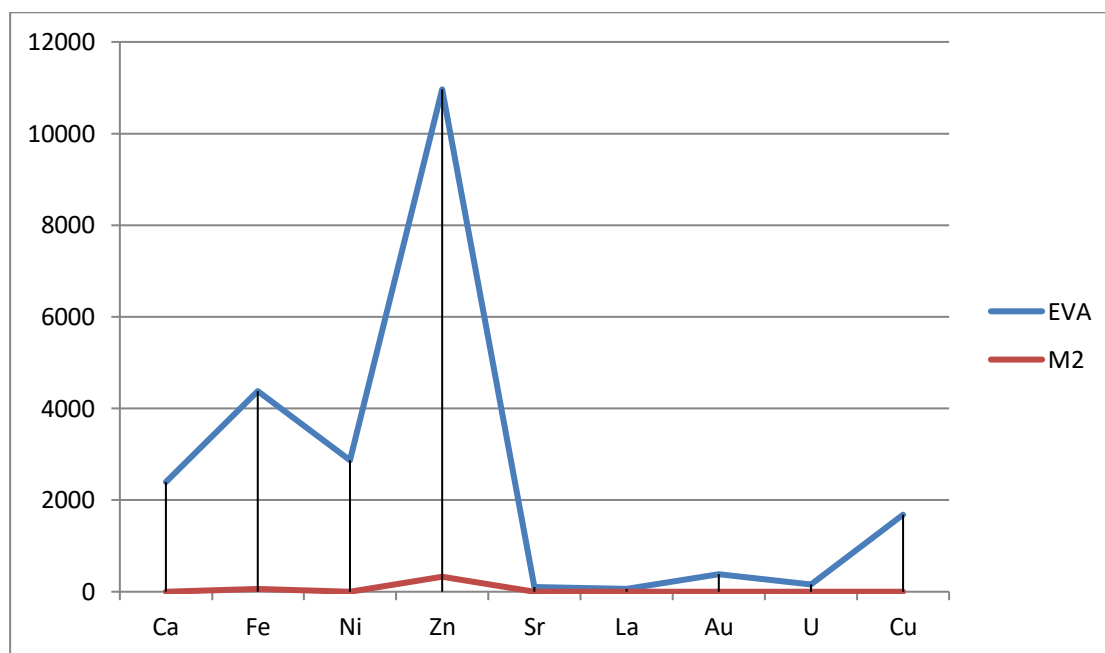


**Εικόνα 50:** Χημικός τύπος του 4-(2-pyridylazo) Resorcinol

### 6.11 Αποτελέσματα για το Arsenazo III

**Πίνακας 38:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Arsenazo III για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	2395	0
Fe	4378	60
Ni	2876	0
Zn	<b>10965</b>	<b>327</b>
Sr	109	0
La	62	0
Au	<b>388</b>	<b>0</b>
U	<b>158</b>	<b>0</b>
Cu	1685	0





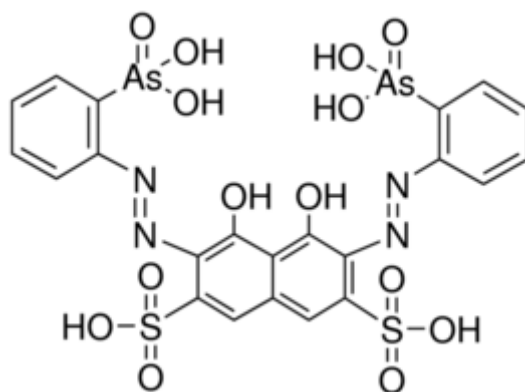
**Σχήμα 23:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Arsenazo III για τις μεμβράνες EVA και M2

Τα αποτελέσματα των αποδόσεων αυτού του συμπλοκοποιητή ήταν εξαιρετικά καλά για την ανιοντική μεμβράνη EVA σε σύγκριση με την κατιοντική μεμβράνη M2 που σχεδόν σε όλα τα στοιχεία οι αποδόσεις κυμαίνονταν στο μηδέν. Αυτό, πιθανόν να δείχνει ότι το αντιδραστήριο Arsenazo III δρα καλύτερα μέσα στην μεμβράνη EVA και είναι πιο αποδοτικό ή ότι τα ιόντα μέσα στο διάλυμα ήταν στην ανιοντική τους μορφή με αποτέλεσμα να προσδεθούν στην επιφάνεια της ανιοντικής μεμβράνης.

Το Arsenazo III παρήχθη το 1959 και λαμβάνεται με την μορφή του δινατρίουχου άλατος του και είναι μία κρυσταλλική σκούρα κόκκινη σκόνη, η οποία είναι διαλυτή στο νερό ή σε ασθενή οξέα. Έχει καταστεί ως αλκαλικό με όξινο ανθρακικό νάτριο ή ανθρακικό νάτριο και είναι αδιάλυτο σε συμπυκνωμένα οξέα ή σε διαλύματα κορεσμένα με χλωριούχο νάτριο, ακετόνη, αλκοόλη ή αιθυλαιθέρα.

Είναι ένα αντιδραστήριο το οποίο δίνει αντιδράσεις με πολλά στοιχεία και η βασική του χαρακτηριστική ιδιότητα συνίσταται στην ικανότητα του να σχηματίζει σταθερά χηλικά.

Χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του θορίου, του ζirkονίου, του ουρανίου, για το πρωτακτίριο, το σκάνδιο, το ποσειδώνιο, το λανθάνιο και για τις σπάνιες γαίες.

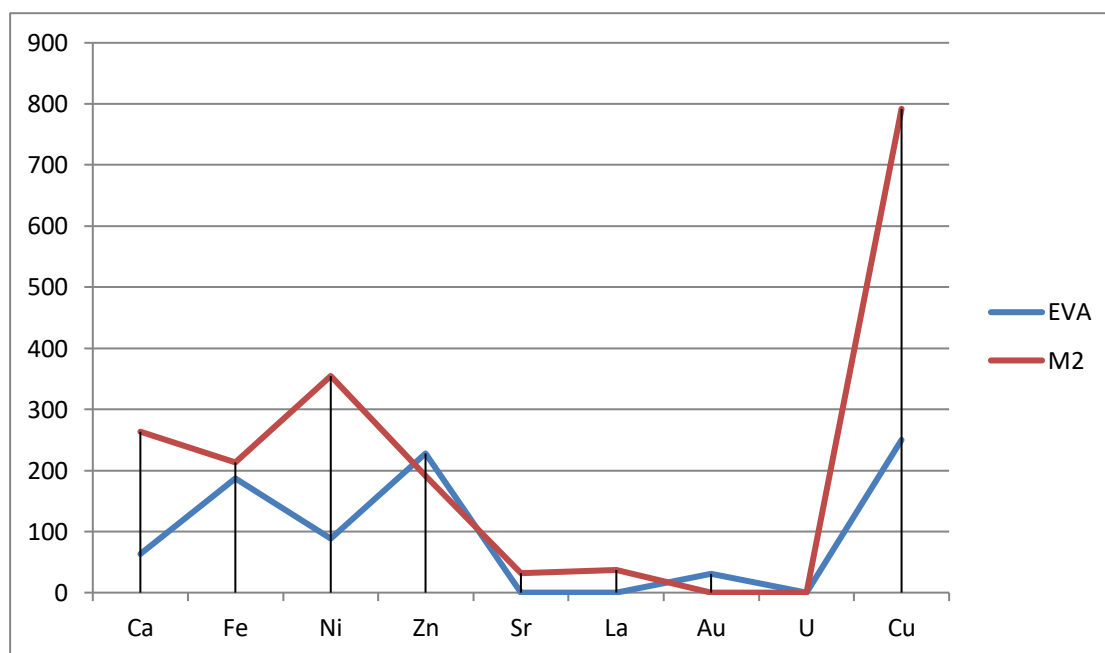


**Εικόνα 51:** Χημικός τύπος του Arsenazo III

## 6.12 Αποτελέσματα για το Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

**Πίνακας 39:** Αποδόσεις των μεμβρανών EVA και M2 με τον συμπλοκοποιητή Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate για τα Ca, Fe, Ni, Zn, Sr, La, Au, U, Cu.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	EVA	M2
Ca	63	263
Fe	187	213
Ni	<b>88</b>	<b>355</b>
Zn	<b>228</b>	<b>191</b>
Sr	0	32
La	0	37
Au	<b>31</b>	<b>0</b>
U	<b>0</b>	<b>0</b>
Cu	<b>250</b>	<b>792</b>

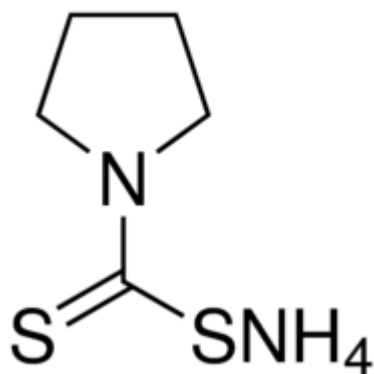


**Σχήμα 24:** Απόδοση του συμπλοκοποιητή Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate για τις μεμβράνες EVA και M2

Αυτό το αντιδραστήριο ήταν από τα λίγα αντιδραστήρια από όλα όσο ερευνήθηκαν το οποίο παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα αποδόσεων με την κατιοντική μεμβράνη M2 σε σχέση με την ανιοντική EVA.

Το Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate είναι ένα πολύ αποτελεσματικό χηλικό αντιδραστήριο και χρησιμοποιείται σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές,

όπως στην αποσιδήρωση των μετάλλων και στην πρόληψη της επαγωγής της συνθάσης νιτρικού οξειδίου.



**Εικόνα 52:** Χημικός τύπος του Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην συγκεκριμένη εργασία παρουσιάστηκε η ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου κατά την οποία ανιχνεύθηκαν χημικά στοιχεία τα περισσότερα εκ των οποίων σημαντικού περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, είτε σε ανιοντική είτε σε κατιοντική μορφή με την βοήθεια εκλεκτικών πολυμερών μεμβρανών, τα οποία απειλούν τους ζωντανούς οργανισμούς και ρυπαίνουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις το περιβάλλον.

Ο κύριος στόχος της εργασίας ήταν η ανεύρεση συμπλοκοποιητών οι οποίοι παρουσιάζουν επιλεκτικότητα και εξειδίκευση ως προς ορισμένα χημικά στοιχεία, με στόχο τον διαχωρισμό και την δέσμευση των μεταλλικών και αμεταλλικών στοιχείων με μια απλή και αξιόπιστη τεχνική βασισμένη στην ικανότητα των πολυμερών μεμβρανών να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα στις θέσεις πρόσδεσης τους.

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βασισμένες σε PVC και EVA ως πολυμερής μήτρες μαζί με διάφορους συμπλοκοποιητές και έναν ειδικό ανιοανταλλάκτη (Aliquat 336) για τις ανιοντικές μεμβράνες EVA.

Τα στοιχεία τα οποία εμποτίστηκαν μέσα στα διαλύματα στα οποία βυθίστηκαν οι μεμβράνες ήταν το U, ο Au, το La, το Sb, το Sr. Κατά την διάρκεια της ανάλυσης των αποδόσεων εντοπίστηκαν μέσα στα δείγματα και ποσότητες από Ca, Ni, Fe, Cu, Zn οι οποίες εξετάστηκαν για κάθε δείγμα.

Στην περίπτωση του Sb δεν επιτεύχθηκε ανάκτηση του από τα δείγματα και δεν εντοπίστηκε κάποιος συμπλοκοποιητής ο οποίος να παρουσιάζει εξειδίκευση ως προς αυτό το στοιχείο.

Αντιθέτως, για τα υπόλοιπα στοιχεία τα αποτελέσματα ήταν ποικίλα αποδεικνύοντας την αρχική ιδέα της έρευνας ότι ορισμένοι συμπλοκοποιητές εμφανίζουν κάποια εκλεκτικότητα ως προς ορισμένα στοιχεία, έχοντας την ικανότητα να τα δεσμεύουν και να δημιουργούν σύμπλοκα μαζί τους.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των αποδόσεων και των δύο μεμβρανών συμπεραίνεται ότι δεν δεσμεύουν όλα τα στοιχεία όλα τα αντιδραστήρια και σε όλες τις μορφές τους. Υπάρχει μια εξειδίκευση των αντιδραστηρίων ως προς κάποια χημικά στοιχεία και ορισμένες μορφές τους. Αυτό γίνεται καλύτερα αντιληπτό με την σύγκριση των μεμβρανών καθώς εμφανίζονται αντιδραστήρια τα οποία έχουν καλή απόδοση στην κατιοντική μεμβράνη και κάποια που εμφανίζουν καλή απόδοση στην ανιοντική μεμβράνη. Επιπλέον, βρέθηκαν περιπτώσεις στις οποίες και τα δύο είδη μεμβρανών είχαν εξίσου καλή απόδοση στα ίδια χημικά στοιχεία.

Πιο συγκεκριμένα, εντύπωση προκάλεσε το αντιδραστήριο Arsenazo III το οποίο είχε πολύ καλή απόδοση σχεδόν σε όλα τα στοιχεία στην ανιοντική μεμβράνη EVA, ενώ στην κατιοντική μεμβράνη με PVC η απόδοση σε όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία κυμαίνονταν στο μηδέν.

Ένα ακόμα παράδειγμα, ήταν τα αντιδραστήρια Calconcarbonsaure, το 4-(2-pyridylazo)resorcinol και το Eriochrome Black T., τα οποία έδωσαν τις καλύτερες αποδόσεις για το U με την μεμβράνη EVA, σε αντίθεση με την M2 όπου οι αποδόσεις ήταν μηδέν. Ιδιαίτερα η απόδοση του Calconcarbonsaure για το ουράνιο ήταν εξαιρετικά καλή (1073) συγκρίσει με τις αμέσως επόμενες καλύτερες αποδόσεις όπου ήταν 378 και 341. Αυτό φανερώνει μια ξεκάθαρη εξειδίκευση του Calconcarbonsaure στο να δεσμεύει το U.

Επίσης, το συμπλοκοποιητικό αντιδραστήριο Arsenazo III είχε εξαιρετικά αποτελέσματα στην απόδοση του Zn (10965) επίσης με την κατιοντική μεμβράνη

EVA. Επιπλέον, για τον Zn εξίσου καλή απόδοση είχε το 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (13357) με την μεμβράνη EVA.

Ένα ακόμα αντιδραστήριο το οποίο έχει πολύ καλές αποδόσεις στην ανιοντική μεμβράνη είναι το Eriochrome Black T. το οποίο πέρα από την καλή απόδοση στο U όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πολύ καλές αποδόσεις είχε και για το Ca(12662) και το Zn (4132). Ενώ στην κατιοντική μεμβράνη οι αποδόσεις για τα ίδια στοιχεία ήταν μηδέν.

Γενικά παρατηρήθηκε ότι οι καλύτερες αποδόσεις δόθηκαν με την ανιοντική μεμβράνη EVA, ενώ με την μεμβράνη M2 οι αποδόσεις ήταν ή πολύ μικρότερες ή ήταν μηδενικές.

Ένα παράδειγμα αντιδραστηρίου το οποίο παρουσίασε καλύτερες αποδόσεις με την μεμβράνη M2 απ' ότι με την EVA ήταν το Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate το οποίο σχεδόν σε όλα τα στοιχεία έδωσε καλύτερες αποδόσεις με την μεμβράνη M2. Η απόδοση του Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate για το Ni ήταν 355 για την κατιοντική μεμβράνη σε αντίθεση με την ανιοντική που έδωσε απόδοση 88.

Αυτά ήταν κάποια παραδείγματα μέσα από τα οποία συγκρίθηκαν τα 2 είδη μεμβρανών για να γίνει πιο αντιληπτή η δράση τους ως προς τα διάφορα χημικά στοιχεία. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι στην πλειοψηφία των αποτελεσμάτων πιο δραστική μεμβράνη αποτελεί η ανιοντική EVA, οδηγώντας μας στα εξής συμπεράσματα:

- Αρχικά συμπεραίνεται ότι από την στιγμή που υπερिσχύει η ανιοντική μεμβράνη πιθανόν τα στοιχεία να βρίσκονται μέσα στο διάλυμα σε ιόν ανιοντική μορφή και γι' αυτό τον λόγο να γίνεται η πρόσδεση σε αυτή την μεμβράνη.
- Έπειτα, η επόμενη υπόθεση που μπορεί να γίνει είναι ότι γενικά η δομή αυτής της μεμβράνης είναι πιο αποδοτική από την M2 και γι' αυτό τον λόγο οι περισσότερες υψηλές αποδόσεις έχουν δοθεί από αυτή την μεμβράνη σε αντίθεση με την M2 που στην πλειοψηφία οι αποδόσεις ήταν μηδενικές.
- Επιπλέον, μια ακόμα υπόθεση που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η πιθανότητα τα αντιδραστήρια να δρουν καλύτερα μέσα στην ανιοντική μεμβράνη απ' ότι στην κατιοντική. Σκεπτόμενοι την δυνατότητα κάποιων αντιδραστηρίων, τα οποία είναι πολύ δυνατά, να προσελκύουν πάνω τους και κατιοντικές και ανιοντικές μορφές ιόντων δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο ότι όλα τα στοιχεία τα οποία προσδέθηκαν στην ανιοντική μεμβράνη και έδωσαν ικανοποιητικές αποδόσεις βρίσκόντουσαν και στην ανιοντική τους μορφή μέσα στο διάλυμα. Είναι πιθανό κάποια αντιδραστήρια να ήταν τόσο ισχυρά έτσι ώστε να μπόρεσαν και μετέτρεψαν τις κατιοντικές μορφές σε ανιοντικές και κατάφεραν την πρόσδεση των στοιχείων στην επιφάνεια των ενεργών θέσεων της μεμβράνης.

Αξιοσημείωτο επίσης είναι το γεγονός ότι σε μερικές περιπτώσεις τα αντιδραστήρια έδωσαν περίπου ίδιες αποδόσεις τόσο με την κατιοντική, όσο και με την ανιοντική μεμβράνη για τα ίδια χημικά στοιχεία.

Συμπερασματικά, ο σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η εύρεση συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων τα οποία θα φανερώνουν εκλεκτικότητα ως προς κάποια στοιχεία τα οποία έχουν αρκετό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Μέσα από αυτή την έρευνα λοιπόν επιτεύχθηκε ο αρχικός στόχος και βρέθηκαν τέτοιου είδους συμπλοκοποιητές με κύριο το Calconcarbonsaure, που είχε την καλύτερη

απόδοση για το U, ένα στοιχείο το οποίο ενδιαφέρει την επιστημονική κοινότητα τόσο για τις τοξικές του, όσο και για τις ραδιενεργές του ιδιότητες.

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Πολλά από τα χημικά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέσα στα υδάτινα διαλύματα με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις την ρύπανση και την υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων. Γι' αυτό τον λόγο σε πολλές περιπτώσεις εκλεκτικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση τέτοιων στοιχείων από τα υδάτινα περιβαλλοντικά δείγματα. Η παρασκευή λοιπόν εκλεκτικών πολυμερών μεμβρανών με συμπλοκοποιητές οι οποίοι εξειδικεύονται στην απομάκρυνση των επιθυμητών στοιχείων, είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με περαιτέρω έρευνα ως μέθοδος απορρύπανσης σε περιπτώσεις για παράδειγμα αστικών λυμάτων όπου τα φορτία σε χημικά επικίνδυνα στοιχεία είναι μεγάλο.

Μια πιθανή μελλοντική έρευνα μπορεί να αφορά την επιπλέον ανάλυση για την μορφή με την οποία τα χημικά στοιχεία βρίσκονται στο υδάτινο διάλυμα και δεσμεύονται από τις κατιοντικές και ανιοντικές μεμβράνες, έτσι ώστε να είναι ξεκάθαρη η δραστηριότητα του κάθε συμπλοκοποιητικού αντιδραστηρίου ως προς τα ανιοντικά και κατιοντικά ιόντα των στοιχείων, για την βελτιστοποίηση της μεθόδου και των αποτελεσμάτων.

Λόγω της όλο και αυξανόμενης ρύπανσης του περιβάλλοντος από τις ανθρώπινες δραστηριότητες η επιστημονική κοινότητα καλείται συνεχώς να βρίσκει λύσεις ως προς θέματα που αφορούν την περιβαλλοντική ρύπανση με την εύρεση καινούργιων τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον.

Βασισμένη σε αυτή την ανάγκη, η συγκεκριμένη εργασία προσπάθησε να εφαρμόσει μια τεχνολογία η οποία χρησιμοποιεί πολύ μικρές ποσότητες αντιδραστηρίων και διαλυτών και με πολύ μικρή προετοιμασία των δειγμάτων έτσι ώστε να βρεθεί μια τεχνική πιο φιλική προς το περιβάλλον, η οποία δεν απαιτεί μεγάλο όγκο αναλώσιμων και χημικών αντιδραστηρίων, με σκοπό την βοήθεια στην αντιμετώπιση και στην επίλυση προβλημάτων τα οποία σχετίζονται με το περιβάλλον και απασχολούν την επιστημονική κοινότητα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

EIKONA1:[https://www.google.gr/search?q=EM+spectrum&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjTz6H43ofZAhWJ-6QKHaFJDvAQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=TOQKoEEUc4jgM](https://www.google.gr/search?q=EM+spectrum&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjTz6H43ofZAhWJ-6QKHaFJDvAQ_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=TOQKoEEUc4jgM)

EIKONA2:[https://www.google.gr/search?tbm=isch&q=%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BE%CE%B7+&xrf&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwi966jk34fZAhUHbFAKHdxoCaYQBQg6KAA&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=ZDCYc\\_S9nYSUeM](https://www.google.gr/search?tbm=isch&q=%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CF%84%CE%B1%CE%BE%CE%B7+&xrf&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwi966jk34fZAhUHbFAKHdxoCaYQBQg6KAA&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=ZDCYc_S9nYSUeM)

EIKONA3:[https://www.google.gr/search?q=DiegersiApodiegarsi&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj\\_tLzL4IfZAhXD2aQKHYfjBtsQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=9xjiB8coLjr9DM](https://www.google.gr/search?q=DiegersiApodiegarsi&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj_tLzL4IfZAhXD2aQKHYfjBtsQ_AUICigB&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=9xjiB8coLjr9DM):

EIKONA5:[https://www.google.com/search?q=density+log+and+compton+scattering&hl=el&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiloEC10ZbZAhUI2ywKHUcrASwQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=j6GGuU mzI2RizM](https://www.google.com/search?q=density+log+and+compton+scattering&hl=el&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiloEC10ZbZAhUI2ywKHUcrASwQ_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=j6GGuU mzI2RizM):

EIKONA6:<https://www.google.com/search?q=density+log+and+compton+scattering&hl=el&tbm=isch&tbs=rimg:CY->

[hhrlJsyNkIjIoJxs6veZ2BywtqsaH6rGD65rd0k1jzYi8TEi6gCn1b5RqSGQaRn\\_1832BBZNd9308rx2yBQRyiyoS CQignGzq95nYEUEI-vPkJURDKhIJHLC2qxofqsYReQ6v2qvo4z0qEgkPrmt3STWPNhEUUJuLCtNFxCoSCSLxMSLqAKfVER-KX4aPtoDVKhIJvIGpIZBpGf8RBK\\_1F8mWBNOAqEgnzfYEFk133fRHCTavF430dOyoSCTyvHbIFBHKLEY1g vIUttS4g&tbo=u&sa=X&ved=0ahUKEwik1K240ZbZAhVLKywKHW2lCucQ9C8IHw&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=vlGpIZBpGf-f5M](https://www.google.com/search?q=density+log+and+compton+scattering&hl=el&tbm=isch&tbs=rimg:CY-hhrlJsyNkIjIoJxs6veZ2BywtqsaH6rGD65rd0k1jzYi8TEi6gCn1b5RqSGQaRn_1832BBZNd9308rx2yBQRyiyoS CQignGzq95nYEUEI-vPkJURDKhIJHLC2qxofqsYReQ6v2qvo4z0qEgkPrmt3STWPNhEUUJuLCtNFxCoSCSLxMSLqAKfVER-KX4aPtoDVKhIJvIGpIZBpGf8RBK_1F8mWBNOAqEgnzfYEFk133fRHCTavF430dOyoSCTyvHbIFBHKLEY1g vIUttS4g&tbo=u&sa=X&ved=0ahUKEwik1K240ZbZAhVLKywKHW2lCucQ9C8IHw&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=vlGpIZBpGf-f5M):

EIKONA7: <http://docplayer.gr/2398237-Analytik-es-methodoi-fasmatoskopia-fthorismoy-aktinon-h-x-ray-fluorescence-spectroscopy-xrf.html>

EIKONA8:[https://www.google.gr/search?q=%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%AF%CE%B8%CE%BB%CE%B1%CF%83%CE%B7+%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD+%CE%A7&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwiS09ys0JbZAhWJDCwKHUZkBFQQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=rdwJIsscJ7BJUM](https://www.google.gr/search?q=%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%AF%CE%B8%CE%BB%CE%B1%CF%83%CE%B7+%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD+%CE%A7&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwiS09ys0JbZAhWJDCwKHUZkBFQQ_AUICigB&biw=1280&bih=694&dpr=1#imgrc=rdwJIsscJ7BJUM):

EIKONA9:[https://www.google.gr/search?q=%CE%A3%CF%85%CE%BD%CE%B5%CF%87%CE%AD%CF%82+%CE%86%CE%AC%CF%83%CE%BC%CE%B1+%CE%B5%CE%BA%CF%80%CE%BF%CE%BC%CF%80%CF%8E%CE%BD+%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD+%CE%A7&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwianvzR0JbZAhXE1iwKHQXrDwoQ\\_AUICygC&biw=1280&bih=694#imgrc=oOXL3ltpEVPwAM](https://www.google.gr/search?q=%CE%A3%CF%85%CE%BD%CE%B5%CF%87%CE%AD%CF%82+%CE%86%CE%AC%CF%83%CE%BC%CE%B1+%CE%B5%CE%BA%CF%80%CE%BF%CE%BC%CF%80%CF%8E%CE%BD+%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD+%CE%A7&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwianvzR0JbZAhXE1iwKHQXrDwoQ_AUICygC&biw=1280&bih=694#imgrc=oOXL3ltpEVPwAM):

EIKONA10:[https://www.google.gr/search?q=APORROFHSH+AKTINVN+X&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjU5LyK9InZAhUGVSwKHUnnBlkQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgdii=Jh5BzEQyyWfirhM:&imgrc=Dn5cUXwu\\_xnQGM](https://www.google.gr/search?q=APORROFHSH+AKTINVN+X&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjU5LyK9InZAhUGVSwKHUnnBlkQ_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgdii=Jh5BzEQyyWfirhM:&imgrc=Dn5cUXwu_xnQGM):

EIKONA 11: <http://docplayer.gr/128588-Fasmatoskopia-aktinon-h.html>

EIKONA12:[https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=MW58WqSVL8WMmgW5tr74CQ&q=Coolidge+TUBE&oq=Coolidge+TUBE&gs\\_l=psy-ab.3..0i19k112j0i8i30i19k1.16656.17968.0.18352.6.6.0.0.0.229.940.0j4j1.5.0....0...1c.1.64.psy-ab..1.4.749...0j0i30k1.0.9dnh4qSB6E8#imgdii=qnQB2kMVF7X-DM:&imgrc=\\_KANK5Y6qKTOFM](https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=MW58WqSVL8WMmgW5tr74CQ&q=Coolidge+TUBE&oq=Coolidge+TUBE&gs_l=psy-ab.3..0i19k112j0i8i30i19k1.16656.17968.0.18352.6.6.0.0.0.229.940.0j4j1.5.0....0...1c.1.64.psy-ab..1.4.749...0j0i30k1.0.9dnh4qSB6E8#imgdii=qnQB2kMVF7X-DM:&imgrc=_KANK5Y6qKTOFM):

EIKONA14:[https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=QW98Wr\\_dJYGQsAGc3JbADQ&q=%CE%87%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%BF+SYMPLOKO&oq=%CE%87%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%BF+SYMPLOKO&gs\\_l=psy-ab.3...11798.15244.0.15539.10.10.0.0.0.225.1286.0j5j2.7.0....0...1c.1.64.psy-ab..3.2.416...0j0i24k1.0.srYUzHieO04#imgrc=cMil-KQjwB9wDM](https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=QW98Wr_dJYGQsAGc3JbADQ&q=%CE%87%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%BF+SYMPLOKO&oq=%CE%87%CE%B7%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%BF+SYMPLOKO&gs_l=psy-ab.3...11798.15244.0.15539.10.10.0.0.0.225.1286.0j5j2.7.0....0...1c.1.64.psy-ab..3.2.416...0j0i24k1.0.srYUzHieO04#imgrc=cMil-KQjwB9wDM):

EIKONA15:<https://www.google.gr/imgres?imgurl=http://slideplayer.gr/2776019/10/images/14/%25CE%25A3%25CF%2584%25CE%25B5%25CF%2581%25CE%25B5%25CE%25BF%25CF%258A%25CF%2583%25CE%25>

BF%25CE%25BC%25CE%25AD%25CF%2581%25CE%25B5%25CE%25B9%25CE%25B1%2B%25282%2529%2B%25CE%259F%25CF%2580%25CF%2584%25CE%25B9%25CE%25BA%25CE%25AE%2B%25CE%25B9%25CF%2583%25CE%25BF%25CE%25BC%25CE%25AD%25CF%2581%25CE%25B5%25CE%25B9%25CE%25B1.jpg&imgrefurl=http://slideplayer.gr/slide/2776019/&h=720&w=960&tbnid=6r8ydaq4iNORDDM&tbnh=194&tbnw=259&usq=\_\_jdGwHoVFOzKU7Ng8qG8xCuLZpfc=&hl=el&docid=LGwo\_EZyxGmHiM

EIKONA16:[https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=CXF8WvKWHcSgsAHFm5xI&q=%CE%94%CE%A5%CE%9D%CE%91%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A3+COULOMP&oq=%CE%94%CE%A5%CE%9D%CE%91%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A3+COULOMP&gs\\_l=psy-ab.3...2097.12330.0.12700.29.25.1.0.0.0.420.3717.0j9j6j1j1.19.0....0...1c.1.64.psy-ab..9.11.2265.0..0j0i13k1j0i13i5i30k1j0i5i10i30k1j0i5i30k1j0i30k1.285.CpZchls5\\_F0#imgsrc=vkAfHxmwVs\\_vIM](https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=CXF8WvKWHcSgsAHFm5xI&q=%CE%94%CE%A5%CE%9D%CE%91%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A3+COULOMP&oq=%CE%94%CE%A5%CE%9D%CE%91%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A3+COULOMP&gs_l=psy-ab.3...2097.12330.0.12700.29.25.1.0.0.0.420.3717.0j9j6j1j1.19.0....0...1c.1.64.psy-ab..9.11.2265.0..0j0i13k1j0i13i5i30k1j0i5i10i30k1j0i5i30k1j0i30k1.285.CpZchls5_F0#imgsrc=vkAfHxmwVs_vIM)M:

EIKONA17:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%94%CE%B5%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82+%CF%83&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJCjo-stmHdAoaiwELEKjU2AQaBAGVCAkMCxCwjKcIGmIKYAgDEijuCO8I4wjoCO8T8xP0E5QTWQOxE5M3nD3uP-MzkjfbPuEznj3ZPZU9GjAUR3f8Wtf3uMv-osfz-jeXOwOSFwljwqmheT9DZXk4HYy0VMtsh-OEFg-Aq0NHUhggBAwLEI6u\\_1ggaCgoICAESBJ3rgK4M&ved=0ahUKEwjU0JSM1JbZAhVFBsWKHb2kB84Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=Cjo-stmHdAqYBM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%94%CE%B5%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82+%CF%83&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJCjo-stmHdAoaiwELEKjU2AQaBAGVCAkMCxCwjKcIGmIKYAgDEijuCO8I4wjoCO8T8xP0E5QTWQOxE5M3nD3uP-MzkjfbPuEznj3ZPZU9GjAUR3f8Wtf3uMv-osfz-jeXOwOSFwljwqmheT9DZXk4HYy0VMtsh-OEFg-Aq0NHUhggBAwLEI6u_1ggaCgoICAESBJ3rgK4M&ved=0ahUKEwjU0JSM1JbZAhVFBsWKHb2kB84Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=Cjo-stmHdAqYBM):

EIKONA18:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=polymer+van+der+waals&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJSak4ITBsQswaiwELEKjU2AQaBAGVCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEij-CZoduQj\\_1CZcU9QOVFPoJlhSZA8InkSSBNbAjsTXIN8MnvDbSNsM9GjBTPk7KO0NzVJX1voVAAe9oH6-\\_1clKOjYwDhqNjGnmd1dcWV-V8AlfnLFafKRPqINYgBAwLEI6u\\_1ggaCgoICAESBCioJRMm&ved=0ahUKEwiCh8C-1ZbZAhXGhKYKHx9dDUUQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=UycV8WBi\\_vXZQM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=polymer+van+der+waals&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJSak4ITBsQswaiwELEKjU2AQaBAGVCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEij-CZoduQj_1CZcU9QOVFPoJlhSZA8InkSSBNbAjsTXIN8MnvDbSNsM9GjBTPk7KO0NzVJX1voVAAe9oH6-_1clKOjYwDhqNjGnmd1dcWV-V8AlfnLFafKRPqINYgBAwLEI6u_1ggaCgoICAESBCioJRMm&ved=0ahUKEwiCh8C-1ZbZAhXGhKYKHx9dDUUQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=UycV8WBi_vXZQM):

EIKONA19:[https://www.google.gr/search?q=%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF+%CF%85%CE%B4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%BF%CE%B2%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%CF%82&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi8g8HQ1ZbZAhULBiwKHcsLB3QQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgsrc=\\_](https://www.google.gr/search?q=%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF+%CF%85%CE%B4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%BF%CE%B2%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%CF%82&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi8g8HQ1ZbZAhULBiwKHcsLB3QQ_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgsrc=_)

EIKONA20:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CF%83%CF%85%CF%83%CF%83%CF%8E%CF%81%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7+%CE%B5%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%BD%CE%B5%CF%83&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJlvGxjnyR7wYajQELEKjU2AQaBggVCAEICQwLELCMPwgaYgpgCAMSKM4IzWjXCNEIzQjTAtAlyAfTCKIDmTmaOe4-5jfcKaUr8T6YObg3pCsaMGOOT0GuBHSuepCg\\_1zQlnXGQgYjlrIFdONq83hQ2lA\\_16KPawFAOT4HVIQFY-1fdUiiAEDAsQjq7-CBoKcggIARIEuUnX9ww&ved=0ahUKEwixrer-1ZbZAhUuiaYKHSBLDRQqWg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=JSWOj\\_Y6ROIYcM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CF%83%CF%85%CF%83%CF%83%CF%8E%CF%81%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7+%CE%B5%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%BD%CE%B5%CF%83&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJlvGxjnyR7wYajQELEKjU2AQaBggVCAEICQwLELCMPwgaYgpgCAMSKM4IzWjXCNEIzQjTAtAlyAfTCKIDmTmaOe4-5jfcKaUr8T6YObg3pCsaMGOOT0GuBHSuepCg_1zQlnXGQgYjlrIFdONq83hQ2lA_16KPawFAOT4HVIQFY-1fdUiiAEDAsQjq7-CBoKcggIARIEuUnX9ww&ved=0ahUKEwixrer-1ZbZAhUuiaYKHSBLDRQqWg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=JSWOj_Y6ROIYcM):

EIKONA21:[https://www.google.gr/search?q=technique+of+diffusive+gradients+in+thin+films&hl=el&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjp5qCw1pbZAhWBHiwKHTKPAKgQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgsrc=Sj8L895G8nNs-M](https://www.google.gr/search?q=technique+of+diffusive+gradients+in+thin+films&hl=el&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjp5qCw1pbZAhWBHiwKHTKPAKgQ_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgsrc=Sj8L895G8nNs-M)

EIKONA22:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%BA%CF%85%CE%BA%CE%BB%CE%BF%CF%83+%CF%84%CE%BF%CF%85+%CE%BA%CE%B1%CE%B4%CE%BC%CE%B9%CE%BF%CF%85+%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD+%CF%86%CF%85%CF%83%CE%B7&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJ5JTCp\\_1OAX6cajQELEKjU2AQaBggVCAEIBAwLELCMPwgaYgpgCAMSKOkI8RPNCogI0wj0E5gJzgY A-8Twj6aOZk55jfbPqUrlDeePZw9kzCaMGm4T2CFuAeI202LMR4emUN5tAwmwUPk1aM3fg\\_15Di5KSbG0sN8xqoR\\_15AVO\\_1ybyiAEDAsQjq7-CBoKcggIARIEjQ2UYww&ved=0ahUKEwjrrOLx1pbZAhUJDiwKHRk6ARUQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=5JTCp\\_OAX6eLFM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%BA%CF%85%CE%BA%CE%BB%CE%BF%CF%83+%CF%84%CE%BF%CF%85+%CE%BA%CE%B1%CE%B4%CE%BC%CE%B9%CE%BF%CF%85+%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD+%CF%86%CF%85%CF%83%CE%B7&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJ5JTCp_1OAX6cajQELEKjU2AQaBggVCAEIBAwLELCMPwgaYgpgCAMSKOkI8RPNCogI0wj0E5gJzgY A-8Twj6aOZk55jfbPqUrlDeePZw9kzCaMGm4T2CFuAeI202LMR4emUN5tAwmwUPk1aM3fg_15Di5KSbG0sN8xqoR_15AVO_1ybyiAEDAsQjq7-CBoKcggIARIEjQ2UYww&ved=0ahUKEwjrrOLx1pbZAhUJDiwKHRk6ARUQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=5JTCp_OAX6eLFM):

EIKONA23:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=corrosion+of+iron+equation&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJV5pdaEIB8AMaiwELEKjU2AQaBAGVCAEMCxCwjKcIGmIKYAgDEii-E9UCsROIE4wIvBOwE7MT5wX2H-4\\_1wT6hPp09-TOSN5w9vCjRNtA2GjALMIyJQ\\_1HHMZ2V8ffBHHjgVo92Z-lSz6-58ULqpH6QQK2pNGelBuOfh9XkKvZd3IogBAwLEI6u\\_1ggaCgoICAESBCAy6lcM&ved=0ahUKEwiJ7ta115bZAhWCXiWKhXwrAt0Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=1ZIdk8Cky9qcdM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=corrosion+of+iron+equation&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJV5pdaEIB8AMaiwELEKjU2AQaBAGVCAEMCxCwjKcIGmIKYAgDEii-E9UCsROIE4wIvBOwE7MT5wX2H-4_1wT6hPp09-TOSN5w9vCjRNtA2GjALMIyJQ_1HHMZ2V8ffBHHjgVo92Z-lSz6-58ULqpH6QQK2pNGelBuOfh9XkKvZd3IogBAwLEI6u_1ggaCgoICAESBCAy6lcM&ved=0ahUKEwiJ7ta115bZAhWCXiWKhXwrAt0Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgsrc=1ZIdk8Cky9qcdM):



EIKONA25:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=e&q=primary+and+secondary+deposits+of+gold&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmAEJRTHg3uPYnV8ajAELEKjU2AQaBgVCAQICwwLCLMPwgaYQpfCAMSJ0ngCdcCtAPTCnA2JAjUCnJG1vseEOeYq7iKDOFAi4yqiK4Y34SriPxoWKLXP1HZlrtbDOy4rfmRjaa5FZXDTd4SrunvrlZ\\_U1UT9pMUEBcUgLv3sIf\\_16gdLeJYIoAQMCxCOrv4IGoKcAGBEgFRdKVFDA&ved=0ahUKEwiXlfiQ2JbZAhVKjSwKhbVvKAnoQwgd4JC9gA&biw=1280&bih=694#imgsrc=hhlRfRrHdEa4jM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=e&q=primary+and+secondary+deposits+of+gold&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmAEJRTHg3uPYnV8ajAELEKjU2AQaBgVCAQICwwLCLMPwgaYQpfCAMSJ0ngCdcCtAPTCnA2JAjUCnJG1vseEOeYq7iKDOFAi4yqiK4Y34SriPxoWKLXP1HZlrtbDOy4rfmRjaa5FZXDTd4SrunvrlZ_U1UT9pMUEBcUgLv3sIf_16gdLeJYIoAQMCxCOrv4IGoKcAGBEgFRdKVFDA&ved=0ahUKEwiXlfiQ2JbZAhVKjSwKhbVvKAnoQwgd4JC9gA&biw=1280&bih=694#imgsrc=hhlRfRrHdEa4jM):

ELKONA27:https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=6XR8WojOOMexsAGzjb0Q&q=Oxidation+of+zinc&oq=Oxidation+of+zinc&gs\_l=psy-ab..0i19k1j0i8i30i19k1.38081.39530.0.40054.3.3.0.0.0.190.190.0j1.3.0....0...1c.1j2.64.psy-ab..0.1.189.0...128.2KuFOWlAXGw#imgsrc=nq48AxQGQ\_j0UM:

EIKONA29:https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=3HV8Wt3JNbKJmgWkiuo  
DQ&q=URANIUM&oq=URANIUM&gs\_l=psy-  
ab.3..014j0i30k1l6.3048.5166.0.5367.8.7.0.1.1.0.199.912.0j5.6.0....0...1c.1.64.psy-  
ab..1.6.923.0...120.. QcqObeJ\_o#imgrc=2JtL0t7k0C-cgM:

EIKONA31:https://www.google.gr/search?q=%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiNstWS2pbZAhXE2SwKHb2GATQQ\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=zRPJgcmaNmf6bM:

EIKONA33:https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=xHZ8WqDfLMqMmgX5yqr4CQ&q=%CE%B9%CE%BF%CE%BD+%CF%83%CE%B5%CE%BB%CE%B5%CF%88%CF%84%CE%B9%CE%BD%CE%B5+%CE%BC%CE%B5%CE%BC%CE%B2%CF%81%CE%B1%CE%BD%CE%B5&oq=CE%B9%CE%BF%CE%BD+%CF%83%CE%B5%CE%BB%CE%B5%CF%88%CF%84%CE%B9%CE%BD%CE%B5+%CE%BC%CE%B5%CE%BC%CE%B2%CF%81%CE%B1%CE%BD%CE%B5&gs\_l=psy-ab.3...6452.10941.0.11060.23.21.0.0.0.275.2946.0j8j6.15.0....0...1c.1.64.psy-ab..8.3.593.0..0.138.u7lcRtpiko8#imgrc=-VGUj\_W5Vq3PyM:

EIKONA35:https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=694&tbm=isch&sa=1&ei=K3h8Wr7uB4uksgHvoJ3YDw&q=GLASS+ION+MEMBRANE&oq=GLASS+ION+MEMBRANE&gs\_l=psy-ab.3...5517.5956.0.6181.4.3.0.0.0.309.501.0j1j0j1.2.0....0...1c.1.64.psy-ab..3.0.0....0.F3JDrDH--\_8#imgsrc=3cGHM7JgGknz2M:

131

ab..7.11.2053.0..0j0i30k1j0i19k1j0i30i19k1j0i8i30i19k1j0i13i30i19k1j0i8i13i30i19k1.138.SuZf\_91DK1E#imgrc=dCMXS4yC-kkUoM:

EIKONA37:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=ion+selective+electrode+principle&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJEPU9E\\_1fLNSgaiwELEKjU2AQaBAGVCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEii2E6gUzR23E70InAi1E58U1gLcHag-7j\\_1RNuc3oz6vPq0-pD6fPvA\\_1GjCTptkjaITokZ7AFvPBWFNeXs1cEUrQ3qhWobRYz2UivtezCDsNkymj2fP0Kr\\_1C9sgBAwLEI6u\\_1ggaCgoICAESBL\\_1IQ9kM&ved=0ahUKEwiaisnZ3JbZAhVBBiwKHVuxByEQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgrc=EPu9E\\_fLNShuCM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=ion+selective+electrode+principle&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJEPU9E_1fLNSgaiwELEKjU2AQaBAGVCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEii2E6gUzR23E70InAi1E58U1gLcHag-7j_1RNuc3oz6vPq0-pD6fPvA_1GjCTptkjaITokZ7AFvPBWFNeXs1cEUrQ3qhWobRYz2UivtezCDsNkymj2fP0Kr_1C9sgBAwLEI6u_1ggaCgoICAESBL_1IQ9kM&ved=0ahUKEwiaisnZ3JbZAhVBBiwKHVuxByEQwg4IJCgA&biw=1280&bih=694#imgrc=EPu9E_fLNShuCM):

EIKONA38:[https://www.google.gr/search?q=CHEMICAL+TYPE+OF+PVC&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiX37\\_Q3ZbZAhWQHkYKHbvJCe8Q\\_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=WUkIVrZswe0nnM](https://www.google.gr/search?q=CHEMICAL+TYPE+OF+PVC&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiX37_Q3ZbZAhWQHkYKHbvJCe8Q_AUICigB&biw=1280&bih=694#imgrc=WUkIVrZswe0nnM):

EIKONA39:[https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=645&tbm=isch&sa=1&ei=13l8Wq2TOMKksAHAqDQ&q=CHEMICAL+TYPE+OF+EVA&oq=CHEMICAL+TYPE+OF+EVA&gs\\_l=psy-ab.3...141775.143495.0.144166.6.6.0.0.0.186.524.0j3.3.0....0...1c.1.64.psy-ab..3.0.0....0.Y\\_NEg-7lhqw#imgrc=Nq0Ue51hTmLw1M](https://www.google.gr/search?biw=1280&bih=645&tbm=isch&sa=1&ei=13l8Wq2TOMKksAHAqDQ&q=CHEMICAL+TYPE+OF+EVA&oq=CHEMICAL+TYPE+OF+EVA&gs_l=psy-ab.3...141775.143495.0.144166.6.6.0.0.0.186.524.0j3.3.0....0...1c.1.64.psy-ab..3.0.0....0.Y_NEg-7lhqw#imgrc=Nq0Ue51hTmLw1M):

EIKONA40:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=beta+d+galactose+1+phosphate&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJbLK5M5zV4DMaiwELEKjU2AQaBAGUCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEijWE9Id0x2EA54IyRPLE9UTogj5H9kpxTe5NMM9hiqlPsYn0jaMOIcqGjDUPTIM\\_1F0pLGWiMDeQ8UegrQLlMvBqk9KIEQrU7UuMlZjwLUAsau526sj1mBCWUogBAwLEI6u\\_1ggaCgoICAESBM-Oez0M&ved=0ahUKEwjVgOfy3pbZAhVCWCwKHeCBDQ8Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=GDCN2mwRJmDemM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=beta+d+galactose+1+phosphate&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlwEJbLK5M5zV4DMaiwELEKjU2AQaBAGUCAoMCxCwjKcIGmIKYAgDEijWE9Id0x2EA54IyRPLE9UTogj5H9kpxTe5NMM9hiqlPsYn0jaMOIcqGjDUPTIM_1F0pLGWiMDeQ8UegrQLlMvBqk9KIEQrU7UuMlZjwLUAsau526sj1mBCWUogBAwLEI6u_1ggaCgoICAESBM-Oez0M&ved=0ahUKEwjVgOfy3pbZAhVCWCwKHeCBDQ8Qwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=GDCN2mwRJmDemM):

EIKONA41: [https://www.google.gr/search?q=aliquat-336&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiTwpWH35bZAhXKEywKHd68A1MQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=hxBRnGu47gNSNM](https://www.google.gr/search?q=aliquat-336&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiTwpWH35bZAhXKEywKHd68A1MQ_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=hxBRnGu47gNSNM)

EIKONA42:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=Prolene&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlQEJ3mqZi1ESCBAAiQELEKjU2AQaAggKDasQsIynCBpiCmAIAxIoJxKQEvkF\\_1gX7Bf8F\\_1AWJEoS-gX7Nuw2xjXqNvg2-TTXJ-U1tD7NNRowh\\_1h9qGU1OZS8RtFbcPy-8pvOmfJwzBuj791CcDIVkmXcfE-7oSGHZQaP2OZrMWEKIAQMCxCOrv4IGgoKCAgBEgTnsj67DA&ved=0ahUKEwjP4LDm35bZAhVkgayKHfW\\_CFYQwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=7Al2hY7ojCqZTM](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=Prolene&tbm=isch&tbs=simg:CAQSlQEJ3mqZi1ESCBAAiQELEKjU2AQaAggKDasQsIynCBpiCmAIAxIoJxKQEvkF_1gX7Bf8F_1AWJEoS-gX7Nuw2xjXqNvg2-TTXJ-U1tD7NNRowh_1h9qGU1OZS8RtFbcPy-8pvOmfJwzBuj791CcDIVkmXcfE-7oSGHZQaP2OZrMWEKIAQMCxCOrv4IGgoKCAgBEgTnsj67DA&ved=0ahUKEwjP4LDm35bZAhVkgayKHfW_CFYQwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=7Al2hY7ojCqZTM):

EIKONA43:[https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%95%CF%80%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJZXXooKe7-OAAjQELEKjU2AQaBgVCAMICwwLELCMPwgaYggCAMSCLMB1wbWBtESsgGRAfsFvwKKEvIG8TbyNqI2nzb5NuY2iz6gNuU2wDUaMBRhUM3pQqkC-ShE9Nxya-hypFVC9ipocNc4p\\_1PboYCDTkRU6rGj1uGmXPjubpbz-iAEDAsQjq7-CBoKCggIARIEBnBo5Qw&ved=0ahUKEwi3jYCB4JbZAhWHhKYKHRL4AeQQwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=gKZps83SExY20M](https://www.google.gr/search?sa=G&hl=el&q=%CE%95%CF%80%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CF%81%CE%B7%CF%83%CE%B7&tbm=isch&tbs=simg:CAQSmQEJZXXooKe7-OAAjQELEKjU2AQaBgVCAMICwwLELCMPwgaYggCAMSCLMB1wbWBtESsgGRAfsFvwKKEvIG8TbyNqI2nzb5NuY2iz6gNuU2wDUaMBRhUM3pQqkC-ShE9Nxya-hypFVC9ipocNc4p_1PboYCDTkRU6rGj1uGmXPjubpbz-iAEDAsQjq7-CBoKCggIARIEBnBo5Qw&ved=0ahUKEwi3jYCB4JbZAhWHhKYKHRL4AeQQwg4IJCgA&biw=1280&bih=645#imgrc=gKZps83SExY20M):

EIKONA47:[https://www.google.gr/search?q=Calconcarbonsaure&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwient6Z4JbZAhVHjSwKHaExASwQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=QZ5kbH1ntm\\_v-M](https://www.google.gr/search?q=Calconcarbonsaure&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwient6Z4JbZAhVHjSwKHaExASwQ_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=QZ5kbH1ntm_v-M):

EIKONA48:[https://www.google.gr/search?q=Eriochrome+Black+T.&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEWjo95Gy4JbZAhXLXSwKHfMrCRMQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=adaVfX\\_xKdmrgM](https://www.google.gr/search?q=Eriochrome+Black+T.&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEWjo95Gy4JbZAhXLXSwKHfMrCRMQ_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=adaVfX_xKdmrgM):

EIKONA49:[https://www.google.gr/search?q=1-\(2-pyridylazo\)-2-naphthol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi4xonI4JbZAhXBISwKHY5ABnwQ\\_AUICygC&biw=1280&bih=645#imgrc=W-pFCqSA6R5SfM](https://www.google.gr/search?q=1-(2-pyridylazo)-2-naphthol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi4xonI4JbZAhXBISwKHY5ABnwQ_AUICygC&biw=1280&bih=645#imgrc=W-pFCqSA6R5SfM):

EIKONA50:[https://www.google.gr/search?q=4-\(2-pyridylazo\)+Resorcinol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwilneHe4JbZAhUEDiWKhZID-UQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=MJlwsLb8J0nQnM](https://www.google.gr/search?q=4-(2-pyridylazo)+Resorcinol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwilneHe4JbZAhUEDiWKhZID-UQ_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=MJlwsLb8J0nQnM):

EIKONA51:[https://www.google.gr/search?q=Arsenazo+III&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjNga v74JbZAhWth6YKHWOCdnUQ\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=3jQAYvLF1AX5IM](https://www.google.gr/search?q=Arsenazo+III&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjNga v74JbZAhWth6YKHWOCdnUQ_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=3jQAYvLF1AX5IM):

EIKONA52:[https://www.google.gr/search?q=Ammonium+pyrrolidine+dithiocarbamate&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjHueuX4ZbZAhXFECwKHaT2C80Q\\_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=foDHHIR j83VviM](https://www.google.gr/search?q=Ammonium+pyrrolidine+dithiocarbamate&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjHueuX4ZbZAhXFECwKHaT2C80Q_AUICigB&biw=1280&bih=645#imgrc=foDHHIR j83VviM):