



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ (PGE)
ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Της

ΓΚΙΩΝΗ ΑΝΝΑΣ

Α.Μ.: 2014020088

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Χανιά,

Οκτώβριος, 2023

Η Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Καλλίθρακας - Κόντος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Εμμανουήλ Μανούτσου, Καθηγητής

Δέσποινα Πεντάρη, Επίκουρη Καθηγήτρια

Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η επισκόπηση των μεθόδων προσδιορισμού των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας / Λευκοχρύσου (Platinum Group of Metals, Platinum Group Elements) ή αλλιώς PGE, και οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον. Στο πρώτο κεφάλαιο, αναλύονται όλα τα μέταλλα της ομάδας των PGE, παραθέτοντας τόσο την ιστορία τους, όσο και τις ιδιότητες που έχουν. Μέσα από την ανάλυση αυτών των στοιχείων, γίνεται λόγος και για τις χρήσεις τους από τη πρώτη τους εμφάνιση, έως και σήμερα. Στο επόμενο κεφάλαιο, αναφέρονται τα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας στο περιβάλλον, μελετώντας έτσι την εμφάνιση τους στο έδαφος, στη βλάστηση, στα ποτάμια, σε διάφορα παράκτια ύδατα, αλλά και σε ωκεανούς. Έπειτα, πραγματοποιούνται συγκρίσεις ανάμεσα σε διάφορες δειγματοληψίες και τοποθεσίες, σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει όλα αυτά τα χρόνια, τα οποία αποτελέσματα, παρατίθενται με συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών για κάθε δείγμα και τοποθεσία. Στο τρίτο κεφάλαιο, αναλύονται οι συνέπειες των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας, τόσο στην υγεία του ανθρώπου, αλλά και στο περιβάλλον, καθιστώντας το νερό της βροχής ως το πιο σημαντικό παράγοντα στη μεταφορά αυτών των μετάλλων στο περιβάλλον. Έτσι, αναλύονται και οι επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, θεωρώντας το στοιχείο της πλατίνας ως ένα μέταλλο με πιθανή τοξική δράση. Στο τελευταίο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά σε τεχνικές διαχωρισμού και ανίχνευσης των στοιχείων PGE σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα. Σημειώνεται ότι ο κίνδυνος μόλυνσης μέσω αυτών των δειγμάτων είναι χαμηλός, λόγω της εξαιρετικά μικρής ποσότητας των στοιχείων αυτών. Οι μέθοδοι προσδιορισμού των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας, που θα αναφερθούν είναι οι εξής: η Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικής δέσμης πλάσματος (ICP-AES), η Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAES), η Φασματομετρία ηλεκτρικής θερμικής ατομικής απορρόφησης (GF-AAS ή ET-AAS), η Βολταμετρία, η Χημειοφωταύγεια και τέλος η Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (NAA). Σε όλες τις παραπάνω μεθόδους, αναλύεται περαιτέρω η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και οι παρεμποδίσεις που συχνά έχουν αυτές οι τεχνικές, μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: Βαρέα μέταλλα, Στοιχειακή ανάλυση, Λευκόχρυσος, Πλατίνα, Στοιχεία ομάδας λευκόχρυσου, Περιβάλλον.

ABSTRACT

The aim of this work is to review the methods of determination of the metals of the Platinum Group (Platinum Group Metals, Platinum Group Elements) or PGE, and their effects on human health and the environment. In the first chapter, all the metals of the PGE group are analyzed, referring both their history and their properties. Through the analysis of these elements, it is also discussed about their uses from their first appearance until today. In the next chapter, the elements of the platinum group in the environment are mentioned, thus studying their appearance in the soil, in vegetation, in rivers, in various coastal waters, but also in oceans. Then, comparisons are made between various samplings and locations, according to studies that have been done over the years, the results of which are listed with concentrations of these metals for each sample and location. In the third chapter, the consequences of platinum group metals are analyzed, both on human health and on the environment, making rainwater the most important factor in the transport of these metals to the environment. Thus, the effects on human health are analyzed, considering the platinum element as a metal with quite a potential toxic effect. In the last chapter, reference is made to techniques for the separation and detection of PGE elements in various environmental samples. Noting that the risk of contamination through these samples is low, due to the extremely small amount of these elements in the samples. The platinum group element determination methods that will be mentioned are: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Inductive Beam Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAES) , Electric Thermal Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS or ET-AAS), Voltammetry, Chemiluminescence and finally Neutron Activation Analysis (NAA). In all the above methods, the working principle of the method and the obstacles that these techniques often have are further analyzed along with their advantages and disadvantages.

KEYWORDS: Heavy metals, Elemental analysis, Platinum, Platinum, Platinum group elements, PGE, Environment

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ανωτέρω διπλωματική εργασία διεκπεραιώνω τις προπτυχιακές μου σπουδές στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η παρούσα εργασία, ολοκληρώθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Νικόλαου Καλλίθρακα –Κόντου.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και τις ευχαριστίες μου, στον επιβλέποντα κ. Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο, τόσο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, όσο και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εξεταστική επιτροπή, τον Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου, αλλά και τη Καθηγήτρια κ. Δέσποινα Πεντάρη, που δέχτηκαν να είναι μέρος της επιτροπής αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την απaráμιλλη στήριξη και συμπαράσταση τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Όλους τους φίλους, και τους ανθρώπους που με τον ένα ή τον άλλο τρόπο με στήριξαν, βάζοντας το δικό τους λιθαράκι στη προσπάθεια αυτή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ: Βαρέα μέταλλα, Στοιχειακή ανάλυση, Λευκόχρυσος, Πλατίνα, Στοιχεία ομάδας λευκόχρυσου, Περιβάλλον.	4
ABSTRACT	5
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ	10
1.1 Εισαγωγή.....	10
1.2 Ιστορία της πλατίνας	11
1.3 Ιδιότητες των μετάλλων ομάδας πλατίνας.....	11
1.4 Ανάλυση των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας	12
1.4.1 Πλατίνα (Platinum)	13
1.4.2 Ρόδιο (Rhodium).....	14
1.4.3 Ιρίδιο (Iridium).....	15
1.4.4 Παλλάδιο (Palladium)	15
1.4.5 Όσμιο (Osmium)	16
1.4.6 Ρουθήνιο (Ruthenium).....	17
1.5 Ζήτηση και Αξία των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	20
2.1 Εμφάνιση των PGE	20
2.2 Τα PGE στο έδαφος, τη σκόνη και τη βλάστηση.....	23
2.2.1 Συμπεράσματα	26
2.3 PGE σε ποτάμια, παράκτια ύδατα και ωκεανούς (στο υδατικό οικοσύστημα).....	27
2.4 Μετασχηματισμός των PGEs στο περιβάλλον	27
2.5 Συμπεράσματα	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΟΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΩΝ PGE ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	29
3.1 Οι επιπτώσεις των PGE στην υγεία	29
3.2 Τα PGE στο περιβάλλον και η συμπεριφορά τους.....	29
3.3 Η χρήση της Πλατίνας ως αντικαρκινικό φάρμακο.....	30
3.4 Οι επιπτώσεις της Πλατίνας στην υγεία	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ PGE	32
4.1 Εισαγωγή.....	32

4.1.1 Δειγματοληψία.....	32
4.1.2 Παρεμποδίσεις.....	32
4.2 Τεχνικές Ανίχνευσης.....	33
4.3. Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)	33
4.3.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου.....	33
4.3.2 Βασικά μέρη του φασματομέτρου.....	34
4.3.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS	36
4.3.4 Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS.....	37
4.3.5 Παρεμβολές	38
4.4 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικής δέσμης πλάσματος (ICP-AES)	38
4.4.1 Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής ICP-AES.....	38
4.4.2 Τα βασικά μέρη ενός φασματομέτρου ICP-AES.....	39
4.4.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-AES	40
4.4.4 Παρεμβολές	40
4.4.5 Εφαρμογές	40
4.5 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAES).....	41
4.5.1 Τα κύρια μέρη του οργάνου ατομικής απορρόφησης	41
4.5.2 Παρεμποδίσεις	42
4.5.3 Διάφοροι τύποι φλόγας και θερμοκρασίες σε οC σε διάφορα οξειδωτικά μέσα. ...	43
4.6 Φασματομετρία ηλεκτρικής θερμικής ατομικής απορρόφησης (GF-AAS ή ET-AAS)...	44
4.6.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου.....	44
4.6.2 Διαδικασία θέρμανσης του δείγματος.....	44
4.6.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής GF-AAS.....	45
4.7 Βολταμετρία.....	45
4.7.1 Η αρχή της Βολταμετρίας.	45
4.7.2 Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων.	46
4.7.3 Τύποι βολταμετρίας.	47
4.7.4 Κυκλική βολταμετρία.....	48
4.7.5 Εφαρμογές της ανοδικής βολταμετρίας.....	48
4.7.6 Πλεονεκτήματα της βολταμετρίας.....	48
4.7.7 Μειονεκτήματα της βολταμετρίας.....	49
4.8 Χημειοφωταύγεια	49
4.8.1 Η αρχή λειτουργίας	49
4.8.2 Χρήσεις	49

4.9 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (NAA).....	50
4.9.1 Η ευαισθησία και η ακρίβεια της τεχνικής NAA	52
4.9.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής NAA.....	52
4.9.3 Περιορισμοί.....	53
4.9.4 Εφαρμογές	53
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	56
ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ.....	57

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ενδεικτικός πίνακας διαχωρισμού μετάλλων λόγω διαφορετικής φυσικοχημικής συμπεριφοράς (Mondal,2011 , Rolinson,1993).

Πίνακας 2: Γεωχημική ταξινόμηση των στοιχείων.

Πίνακας 3: Συγκριτικά αποτελέσματα Pt και Pd σε έδαφος κήπου (0-5 cm) και σκόνη δρόμου στο Nottingham (Hutchinson.et.al.,2000).

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις PGE σε χώμα και σε σκόνη του δρόμου σε διαφορετικές τοποθεσίες (Rosner.et.al.,1991, Waber.et.al.,1996).

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις PGE στη βλάστηση για συγκεκριμένες τοποθεσίες.

Πίνακας 6: Δειγματοληψίες σε θαλασσινό νερό & Συγκεντρώσεις PGE στο υδατικό οικοσύστημα.

Πίνακας 7 : Χαρακτηριστικά απόδοσης για ICP-MS (Whiteley and Murray 2005, Wichmann et al. 2007, tsogaw et al.2008).

Πίνακας 8: Τύποι φλόγας και θερμοκρασίες (oC) σε διάφορα οξειδωτικά μέσα.

Πίνακας 9: Ευαισθησία στοιχείων με ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων, υπολογισμένη μεροή $1013 \text{ n}^* \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Meinke, 1955).

Πίνακας 10: Όρια ανίχνευσης με τη μέθοδο της ανάλυσης νετρονικής ενεργοποίησης.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Απεικόνιση του περιοδικού πίνακα και σήμανση των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας.

Σχήμα 2: Απεικόνιση της γένεσης των πλατινοειδών.

Σχήμα 3: Διάγραμμα ενός απλού φασματόμετρου μάζας.

Σχήμα 4: Τυπικά όρια ανίχνευσης για τετραπολικό ICP-MS.

Σχήμα 5: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ

1.1 Εισαγωγή

Τα στοιχεία της ομάδας πλατίνας είναι ένα υποσύνολο των πολύτιμων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα αυτή αποτελείται συνολικά από έξι μέταλλα μετάβασης στο d-block του περιοδικού πίνακα. Τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας συγκεντρώνονται μαζί στον περιοδικό πίνακα, γύρω από το στοιχείο της πλατίνας (Pt), ενώ τείνουν να εμφανίζονται μαζί στις ίδιες εναποθέσεις ορυκτών. Τα μέταλλα αυτά είναι τα εξής:

- ο Λευκόχρυσος ή Πλατίνα (Pt),
- το Ρουθήνιο (Ru),
- το Ρόδιο (Rh),
- το Παλλάδιο (Pd),
- το Όσμιο (Os) ,
- και το Ιρίδιο (Ir),

και ως εκ τούτου συγκεντρώνονται στον πυρήνα και το μανδύα της Γης, για αυτό είναι από τα λιγότερο άφθονα στοιχεία στον ηπειρωτικό φλοιό της Γης. Συνήθως, αναφέρονται ως Μέταλλα ή Στοιχεία της ομάδας της Πλατίνας ή όπως θα αναφέρονται εις το εξής ως PGE (Platinum Group Elements) ή PGM (Platinum Group Metals). Έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Το παρακάτω σχήμα εκφράζει παραστατικά τη θέση των PGE στον Περιοδικό Πίνακα:

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

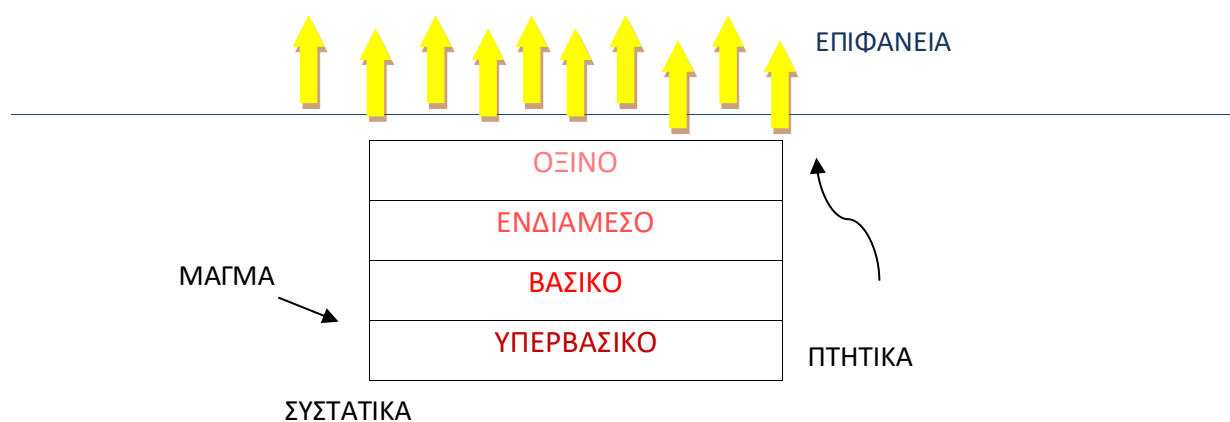
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

- Ομάδα της Πλατίνας / Platinum Group of Elements.

Σχήμα 1: Απεικόνιση του περιοδικού πίνακα και σήμανση των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας.

1.2 Ιστορία της πλατίνας

Η πρώτη αναφορά για το μέταλλο της πλατίνας, σε ευρωπαϊκό επίπεδο έγινε το 1557, όπου και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Κολομβιανούς λαούς. Μάλιστα, ένας Ιταλός συγγραφέας, έκανε λόγο για ένα μυστηριώδες μέταλλο που βρέθηκε στα ορυχεία της Κεντρικής Αμερικής μεταξύ Παναμά και Μεξικού. Η πλατίνα, σαν λέξη, είναι Ισπανικής προέλευσης και σημαίνει στα Ελληνικά «λίγο ασήμι» και ονομάστηκε έτσι από Ισπανούς που είχαν ιδρύσει αποικία στην Κολομβία. Θεωρούσαν την πλατίνα ως ένα ανεπιθύμητο υλικό στις επιχειρήσεις εξόρυξης αργύρου στην Κολομβία. Να σημειωθεί δε, ότι τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας ή αλλιώς PGE, όπως θα αναφέροντα για συντομία, βρίσκονται μαζί σε μεταλλεύματα. Στο παρακάτω σχήμα, απεικονίζεται η γένεση των πλατινοειδών.



Σχήμα 2: Απεικόνιση της γένεσης των πλατινοειδών

1.3 Ιδιότητες των μετάλλων ομάδας πλατίνας

Τα έξι στοιχεία της ομάδας της πλατίνας PGE μοιράζονται παρόμοιες ιδιότητες και έχουν αξιοποιηθεί περισσότερο τα τελευταία τριάντα χρόνια, λόγω των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων που παρουσιάζονται παρακάτω:

- Εξαιρετικά υψηλή πυκνότητα (το πυκνότερο στοιχείο είναι PGM).

- Ιδιαίτερη ανθεκτικότητα στη φθορά και μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Υψηλή αντοχή στη διάβρωση ή στη χημική επίθεση (αναφέρονται ως “ευγενή” μέταλλα).
- Υψηλό σημείο τήξης και σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Καταλυτικές ιδιότητες.
- Σταθερές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Όλες αυτές οι ιδιότητες οδήγησαν σε αναδυόμενη περιβαλλοντική μόλυνση σε διάφορα μέσα, όπως είναι ο αέρας και το έδαφος, και θα μελετηθούν στο επόμενο κεφάλαιο, σχετικά με τη μόλυνση του εδάφους και το πιθανό περιβαλλοντικό αντίκτυπο τόσο σε ανθρώπινο επίπεδο αλλά και στο περιβαλλοντικό. Λόγω όλων των παραπάνω φυσικών και χημικών ιδιοτήτων απαντώνται σε ένα μεγάλο πεδίο εφαρμογών, μεταξύ άλλων:

- Σε κοσμήματα,
- Σε διάφορες χρήσεις στα αυτοκίνητα, όπως μπουζί και αισθητήρες οξυγόνου. Ειδικότερα, σε καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων.
- Σε εξοπλισμό ηλεκτρικών υπολογιστών και τηλεπικοινωνιών.
- Σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό, όπως οι εξωτερικοί σκληροί δίσκοι υπολογιστών.

Συμπεραίνουμε ότι τα PGE είναι εξίσου σημαντικά τόσο στη αυτοκινητοβιομηχανία, στη βιομηχανία ηλεκτρονικών υπολογιστών και τη χημική βιομηχανία.

1.4 Ανάλυση των στοιχείων της ομάδας της πλατίνας

Τα PGE βρίσκονται μαζί στην ίδια φλέβα μεταλλεύματος, όντας στη φυσική τους κατάσταση. Συνήθως, έχουν την τάση να επικεντρώνονται με μέταλλα της ομάδας του σιδήρου (σίδηρος, χαλκός, νικέλιο, κοβάλτιο και χρώμιο). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας.

44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42
76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08

Εικόνα 1: Ενδεικτικός πίνακας απεικόνισης των PGE (Johnson Matthey, 2018)

1.4.1 Πλατίνα (Platinum)

Η πλατίνα είναι ένα από τα έξι στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα της πλατίνας ή αλλιώς των PGE (Platinum Group of Elements). Είναι ένα ακριβό αλλά και σπάνιο πολύτιμο μέταλλο. Χαρακτηρίζεται ως βαρύ και αρκετά ανθεκτικό στη φθορά και στην αντοχή. Ο ατομικός της αριθμός (Z) ισούται με 78, ενώ η σχετική ατομική μάζα (A_r) ισούται με 195,084. Όσον αφορά το χρώμα του, χαρακτηρίζεται ως αργυρόλευκο, είναι λευκό από τη φύση του και έχει ισχυρή μεταλλική λάμψη. Συμβολίζεται με το χημικό σύμβολο “Pt”, ανήκει στην 10^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 6^η περίοδο και στο d-block, της 3^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Η πρώτη του εμφάνιση στην Ευρώπη έγινε το 1550, αλλά χρησιμοποιήθηκε σαν μέταλλο το 1741. Η εξόρυξη της πλατίνας πραγματοποιήθηκε από μεγάλα κοιτάσματα που εντοπίστηκαν στη Ρωσία, ενώ σήμερα κύρια πηγή τροφοδότησης είναι η Νότια Αφρική, όπου παράγεται το 80% της παγκόσμιας παραγωγής.



Εικόνα 2: Φυσικό απόξεσμα Pt από την περιοχή Κράι Χαμπάροβσκ της Ανατολικής Ρωσίας (Wiley, 2004)

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην βιομηχανία αυτοκινήτων και στην κατασκευή κοσμημάτων, καθώς και στην κατασκευή ιατρικού και εργαστηριακού εξοπλισμού.

1.4.2 Ρόδιο (Rhodium)

Το χημικό στοιχείο ρόδιο, γνωστό και στη λατινική του μορφή ως Rhodium, που ανήκει στην ομάδα των PGE, είναι ένα σκληρό και ανθεκτικό μέταλλο με υψηλό συντελεστή ανάκλασης. Το ρόδιο, μαζί με τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας, θεωρείται ένα ευγενές μέταλλο. Πιο συγκεκριμένα, το σπανιότερο μη-ραδιενεργό χημικό στοιχείο στη Γη. Ο ατομικός του αριθμός (Z) ισούται με 45 και η σχετική ατομική του μάζα (A_r) είναι ίση με 102,9055. Όσον αφορά το χρώμα του, είναι ασημί λευκό. Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη «ρόδο», που σημαίνει τριαντάφυλλο, επειδή ορισμένα υδατικά διαλύματα αλάτων του έχουν χρώμα ροζ. Ο χημικός συμβολισμός του είναι 'Rh', ανήκει στην 9^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 5^η περίοδο και στο d-block, της 2^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Η πρώτη αναφορά για το χημικό στοιχείο ρόδιο, έγινε το 1803, λίγο μετά την ανακάλυψη του παλλαδίου και κατά πάσα πιθανότητα, από μετάλλευμα λευκόχρυσου προέλευσης από τη Νότια Αμερική.



Εικόνα 3: Χημικό στοιχείο Ρόδιο. Δείγμα 78 g κυβοειδούς, λιωμένο με φακό συγκόλλησης προπάνιού/οξυγόνου, (Wiley, 2004)

Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία αυτοκινήτων, ως καταλυτικός μετατροπέας σε αυτοκίνητα, ο οποίος αποτελεί μέρος συστημάτων αυτόματης εξάτμισης, που βοηθά στη μείωση των εκπομπών τοξικών αερίων. Το ρόδιο έχει την ικανότητα να μετατρέπει το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τα οξείδια του αζώτου (NO) και υδρογονάνθρακες, που εκπέμπονται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), νερό (H₂O) και υδρογόνο (H₂).

1.4.3 Ιρίδιο (Iridium)

Το χημικό στοιχείο Ιρίδιο είναι ένα από τα πιο πολύτιμα μέταλλα, καθώς κατατάσσεται στα σπανιότερα στοιχεία που βρίσκονται στο φλοιό της Γης. Ο ατομικός αριθμός (Z) του Ιριδίου ισούται με 77 και η σχετική ατομική του μάζα (A_r) είναι ίση με 192,217. Το όνομα του προέρχεται από τα χρώματα που είχαν τα άλατα του, καθώς θεωρούνται έντονα, σε συνδυασμό με το όνομα της θεάς Ίριδας, η οποία αποτελεί την προσωποποίηση του ουράνιου τόξου. Το χημικό του σύμβολο είναι το 'Ir', ανήκει στην 9^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 6^η περίοδο, στον τομέα d και στην 3^η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1803 στο Λονδίνο, έπειτα από την κατεργασία της πλατίνας. Τα μεγαλύτερα αποθέματα ιριδίου βρίσκονται, κατά κύριο λόγο, στη Νότια Αφρική και στη Ρωσία. Μικρότερα αποθέματα βρίσκονται στον Καναδά και στις ΗΠΑ.



Εικόνα 4: Καθαρό δείγμα Ιριδίου 1 γραμμαρίου, (Maria Barysz, Lukasz Syrocki, 2020)

Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία, και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή συσκευών και εξαρτημάτων που είναι ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες και στην διάβρωση, όπως είναι τα ηλεκτρόδια, τα μπουζί, τα χωνευτήρια και οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες ραδιοϊσοτόπων.

1.4.4 Παλλάδιο (Palladium)

Το παλλάδιο ανήκει και αυτό στην ομάδα των στοιχείων της πλατίνας ή αλλιώς PGE. Είναι σπάνιο και είναι γνωστό ως «Palladium» στην λατινική γραφή. Ο ατομικός του αριθμός (Z) είναι ίσος με 46 και η σχετική ατομική του μάζα (A_r) ισούται με 106,42. Χαρακτηρίζεται ως ασημί με γκρι μέταλλο, έχοντας έντονη μεταλλική λάμψη και συμβολίζεται με το χημικό

σύμβολο (Pd). Ανήκει στην 10^η ομάδα, στην 5^η περίοδο και στο d-block του περιοδικού πίνακα, της 2^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Ανακαλύφθηκε το 1803, και πήρε το όνομα του από τον αστεροειδή «Παλλάς», που είχε εντοπιστεί το 1801. Ο αστεροειδής αυτός πήρε το όνομα του από την προσφώνηση της «Αθηνάς Παλλάδας», θεάς των Αρχαίων Ελλήνων. Παρότι, είναι ένα από τα σπάνια μέταλλα, συναντάται κυρίως στην Νότια Αφρική, στη Ρωσία, στον Καναδά και στις ΗΠΑ. Χαρακτηρίζεται ως εγχώριο μέταλλο, καθώς βρίσκεται μόνο του στη φύση, και συναντάται με τη μορφή θειούχων ή ενώσεων αρσενικού. Η ζήτηση του, ωστόσο, καλύπτεται μέσα από την ανακύκλωση του από τους ανενεργούς καταλυτικούς μετατροπείς.



Εικόνα 5: Παλλάδιο καθαρότητας 99,99%, (Marz 2006).

Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αυτοκινήτων, κυρίως για την κατασκευή καταλυτών αυτοκινήτων. Επίσης, τόσο το παλλάδιο, όσο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, στην οδοντιατρική, στον καθορισμό του υδρογόνου και στην κατασκευή κοσμημάτων.

1.4.5 Όσμιο (Osmium)

Το χημικό στοιχείο Όσμιο, είναι ένα από τα σκληρότερα στοιχεία που βρίσκονται στη φύση. Θεωρείται το πιο ακριβό και το πολυτιμότερο μέταλλο στον πλανήτη. Ο ατομικός αριθμός (Z) ισούται με 76 και η σχετική ατομική μάζα (A_r) είναι ίση με 190,23. Όσον αφορά το χρώμα του, είναι ένα ασημί με χρυσό μέταλλο με πολύ αμυδρή γαλαζωπή απόχρωση και έχει έντονη, ισχυρή μεταλλική λάμψη. Το χημικό του σύμβολο είναι 'Os', ανήκει στην 8^η ομάδα, στην 6^η περίοδο και στον d-τομέα του περιοδικού πίνακα, στην ομάδα της 3^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Η ανακάλυψη του έγινε το 1803, όπως και τα άλλα

στοιχεία της ομάδας της πλατίνας και οφείλει το όνομα του στην ελληνική λέξη, την οποία και αποκτά έπειτα από την έκθεση του στον ατμοσφαιρικό αέρα, όπου και εμφανίζει μια χαρακτηριστική μυρωδιά. Συναντάται στη Ρωσία, στις ΗΠΑ και στον Καναδά. Ένα από τα κύρια και βασικά ορυκτά του οσμίου είναι ο ερλιχμανίτης (O_2S_2), ο οποίος έχει περιεκτικότητα σε όσμιο (Os) 74,78%.



Εικόνα 6: Κρύσταλλοι οσμίου, (Pergamos.lib.uoa.gr)

Χρησιμοποιείται ως μέσο για «σκλήρυνση» της πλατίνας, λόγω της μεγάλης αντοχής του στην τριβή και στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και σε κράματα ιριδίου και πλατίνας για την κατασκευή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και άλλων.

1.4.6 Ρουθήνιο (Ruthenium)

Το χημικό στοιχείο του Ρουθηνίου κατατάσσεται και αυτό στα σπανιότερα μέταλλα που υπάρχουν επάνω στη Γη. Πιο συγκεκριμένα, συμπεριλαμβάνεται στα πρώτα εκατό (100) στοιχεία που είναι σε αφθονία στο φλοιό της Γης. Βρίσκεται ως ελεύθερο μέταλλο και γράφεται 'Ruthenium' σε λατινική μορφή. Ο ατομικός του αριθμός (Z) είναι ίσος με 44 και η σχετική ατομική του μάζα (A_r) ισούται με 101,07. Το χημικό του σύμβολο είναι το 'Ru', ανήκει στην 8^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 5^η περίοδο και στο d-block, της 2^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Η ανακάλυψη του έγινε το 1844, από ένα Ρώσο επιστήμονα, όπου και πήρε την ονομασία του προς τιμήν της πατρίδας του, της Ρουθίνιας, η οποία είναι μεσαιωνική λατινική λέξη για την Ρωσία. Είναι από τα στοιχεία των PGE, που ανακαλύφθηκε τελευταίο. Βρίσκεται μαζί με τα άλλα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας και εξάγεται ως δευτερεύον προϊόν.



Εικόνα 7: Μισό πλίνθωμα (μπάρα) ρουθηνίου καθαρότητας 99,99%, (Wiley,2004).

Μία από τις χρήσεις του είναι για την δημιουργία ορισμένων κραμάτων πλατίνας, αλλά και στη βελτίωση της πλατίνας, ώστε να γίνεται πιο ανθεκτική στην οξείδωση. Χρησιμοποιείται, κατά κύριο λόγο, στην ηλεκτρονική και στην ηλεκτρολογία, για την δημιουργία ηλεκτρικών επαφών και αντιστάσεων, λόγω της ανθεκτικότητας του στη φθορά και της υψηλής του αντοχής.

1.5 Ζήτηση και Αξία των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας

Ξεκινώντας από το στοιχείο του Ροδίου, είναι το ακριβότερο και το πιο πολύτιμο μέταλλο. Πέρα από τη σπανιότητα του, λόγω των μικρών συγκεντρώσεων που έχει, η τιμή του, σύμφωνα με το New York Spot Price το 2018, είναι γύρω στα 1.100 δολάρια ανά ουγκιά. Ενώ, το 2021 η τιμή του κυμαίνεται γύρω στα 21.000 δολάρια ανά ουγκιά. Η διαφορά, όπως φαίνεται είναι μεγάλη, καθώς υπήρξε μία κακή χρονική περίοδος για όλες της χώρες τόσο σε οικονομικό επίπεδο αλλά και σε θέματα ζήτησης και ακρίβειας γενικότερα. Δεύτερο πιο πολύτιμο μέταλλο των PGE και τρίτο πιο πολύτιμο μέταλλο στο κόσμο είναι η Πλατίνα, η τιμή της οποίας σύμφωνα με το Chicago Mercantile Exchange (CME), το 2018, διαμορφώνεται στα 830 δολάρια ανά ουγκιά. Το 2021, η τιμή της διαμορφώνεται περίπου 1.000 δολάρια ανά ουγκιά. Επόμενο έρχεται το Ιρίδιο, το οποίο κατέχει τη τέταρτη θέση στη σειρά κατάταξης με τα πιο ακριβά μέταλλα, με τιμή γύρω στα 1.400 δολάρια ανά ουγκιά, για το έτος του 2018, και 6.000 δολάρια ανά ουγκιά για το έτος 2021. Το παλλάδιο, το οποίο στηρίζεται αρκετά στην ανακύκλωση του, διαμορφώνεται για το έτος 2018 στα 1.250 δολάρια ανά ουγκιά, και για το έτος 2021 στα 2.500 δολάρια ανά ουγκιά. Στη συνέχεια, για το έτος 2018, η τιμή του οσμίου διαμορφώνεται περίπου στα 400 δολάρια ανά ουγκιά, ενώ για το 2021 στα 1.500

δολάρια ανά ουγκιά. Τελευταίο έρχεται το ρουθίνιο, όπου η τιμή του το 2018 διαμορφώνεται στα 270 δολάρια ανά ουγκιά, ενώ για το 2021 κυμαίνεται στα 19.000 δολάρια ανά ουγκιά.

Σήμερα, η τιμή του Ιριδίου είναι περίπου στα 4.500 δολάρια ανά ουγκιά, ενώ το Ρόδιο διαμορφώνεται αμέσως μετά στα 4.100 δολάρια ανά ουγκιά. Το παλλάδιο ακολουθεί με 1.200 δολάρια ανά ουγκιά και η τιμή της Πλατίνας διαμορφώνεται στα 900 δολάρια ανά ουγκιά. Τέλος, η τιμή του Ρουθηνίου υπολογίζεται ίση με 460 δολάρια ανά ουγκιά. Οι τιμές διαμορφώνονται σύμφωνα με το Daily Metal Price, για το μήνα του Σεπτεμβρίου 2023.

Ως συμπέρασμα, οι τιμές των μετάλλων αυτών είναι εξαιρετικά υψηλές και έχουν μεγάλη διακύμανση μεταξύ τους, πράγμα που υποδηλώνει την αύξηση αυτών των μετάλλων στο μέλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1 Εμφάνιση των PGE

Τα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας (Platinum Groups of Metals), συσσωρεύονται ολοένα και περισσότερα στο περιβάλλον με το πέρασμα του χρόνου. Οι PGE εμφανίζονται φυσικά σε ενώσεις νικελίου, χαλκού και σιδήρου (Bradford, 1988). Αυτά τα μέταλλα, έχουν ως βασικό στοιχείο τη Πλατίνα (Pt), είναι ευγενή μέταλλα και υπάρχουν στη φύση ως φυσικά κράματα. Η εμφάνιση, ωστόσο, των PGEs στον άνω φλοιό της Γης είναι συνήθως στην περιοχή κάτω των mg kg^{-1} και περιορίζεται σε συγκεκριμένες τοποθεσίες, ανάλογα με το που βρίσκονται οι PGE και το μέρος των μεταλλευμάτων που είναι πλούσια σε ευγενή μέταλλα. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει κατά τη δεκαετία του '90 και μετέπειτα, η συγκέντρωση της Πλατίνας στη λιθόσφαιρα εκτιμάται περίπου $0,001$ έως $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$, για το Παλλάδιο και για το Ρουθήνιο γύρω στα $0,0001 \text{ mg kg}^{-1}$, για το στοιχείο του Ρόδου εκτιμάται περίπου στα $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$, και τέλος για το Όσμιο και το Ιρίδιο η συγκέντρωση κυμαίνεται στα $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ (Greenwood and Earnshaw, 1989, Hartley, 1991). Ωστόσο, παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων της ομάδας της Πλατίνας, βάση άλλων ερευνών της δεκαετίας του '95, (Wedepohl, 1995): Ρουθήνιο: $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, Ρόδιο: $0,06 \mu\text{g kg}^{-1}$, Παλλάδιο: $0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$, Όσμιο: $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$, Ιρίδιο: $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$ και Πλατίνα: $0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Τα μέταλλα αυτά, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, εξαιτίας της διαφορετικής φυσικής αλλά και χημικής τους συμπεριφοράς. Η πρώτη κατηγορία ονομάζεται ομάδα Ιριδίου PGE ή αλλιώς IPGE, το οποίο αποτελείται από τα εξής χημικά στοιχεία: Ιρίδιο (Ir), Όσμιο (Os), Ρουθήνιο (Ru), ενώ η δεύτερη κατηγορία ονομάζεται ομάδα Παλλάδιο PGE ή αλλιώς PPGE, η οποία αποτελείται από τα εξής χημικά στοιχεία: Παλλάδιο (Pd), Πλατίνα (Pt) και Ρόδιο (Rh), και παρουσιάζονται ενδεικτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Ενδεικτικός πίνακας διαχωρισμού μετάλλων λόγω διαφορετικής φυσικοχημικής συμπεριφοράς (Mondal,2011 , Rolinson,1993).

Ομάδα της Πλατίνας	PGE	
Υπο-ομάδες	IPGE	PPGE
Χημικά Στοιχεία	Ir	Pd
	Os	Pt
	Ru	Rh

Τα στοιχεία της ομάδας IPGE είναι πιο σιδηρόφιλα, έχουν δηλαδή σχετικά ασθενή τάση να ενωθούν με το οξυγόνο (O) και το θείο (S). Είναι διαλυτά σχετικά εύκολα με σιδηρούχα τήγματα και αρκετά διαδεδομένα στους μετεωρίτες σιδήρου καθώς και στο εσωτερικό της Γης, κυρίως στον πυρήνα.

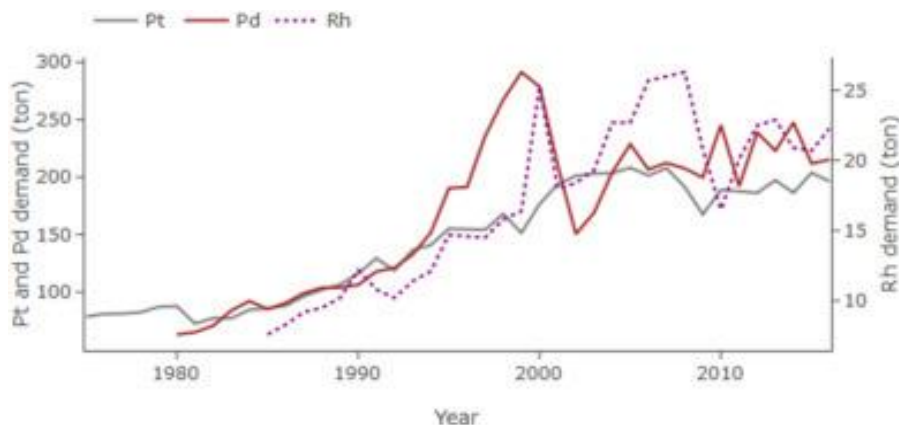
Τα στοιχεία της PPGE, από την άλλη πλευρά, είναι περισσότερο χαλκόφιλα από τα IPGE. Που σχετίζονται με σουλφίδια Fe, Cu, Ni. Έχουν δηλαδή την τάση να συγκεντρώνονται σε θειούχα ορυκτά. Είναι άφθονα στην σουλφιδική φάση των μετεωριτών σε σχέση με την μεταλλική ή την πυριτική και είναι διαδεδομένα κυρίως στο μανδύα της Γης παρά στον πυρήνα και στο φλοιό. Στο παρακάτω Πίνακα, τα στοιχεία ταξινομούνται με βάση τη γεωχημική συμπεριφορά τους.

Πίνακας 2: Γεωχημική ταξινόμηση των στοιχείων.

		ΕΝΩΣΕΙΣ	ΜΕΤΕΩΡΙΤΕΣ	ΓΗ
IPGE	ΣΙΔΗΡΟΦΙΛΑ	O & S διαλυτά σε Fe-τήγματα	Σιδηρομετεωρίτες, Άφθονα στη μεταλλική φάση	Εσωτερικό της Γης (Πυρήνας)
PPGE	ΧΑΛΚΟΦΙΛΑ	S-ούχα ορυκτά	Σουλφιδική Φάση	Κυρίως στον μανδύα της Γης

Η όλο και πιο υψηλή χρήση των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας (PGE) και το γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά απελευθερώνονται συνεχώς τα τριάντα τελευταία χρόνια στην ατμόσφαιρα, οδήγησαν στην εμφάνιση περιβαλλοντικής μόλυνσης. Ο τρόπος που απελευθερώνονται θα αναλυθεί σε επόμενα κεφάλαια. Να σημειωθεί, ότι αποτέλεσμα της

απελευθέρωσης είναι και η μεγάλη ζήτηση των στοιχείων αυτών που παρουσιάζεται, κυρίως για την ομάδα του Παλλαδίου (PPGE), στην παρακάτω εικόνα:

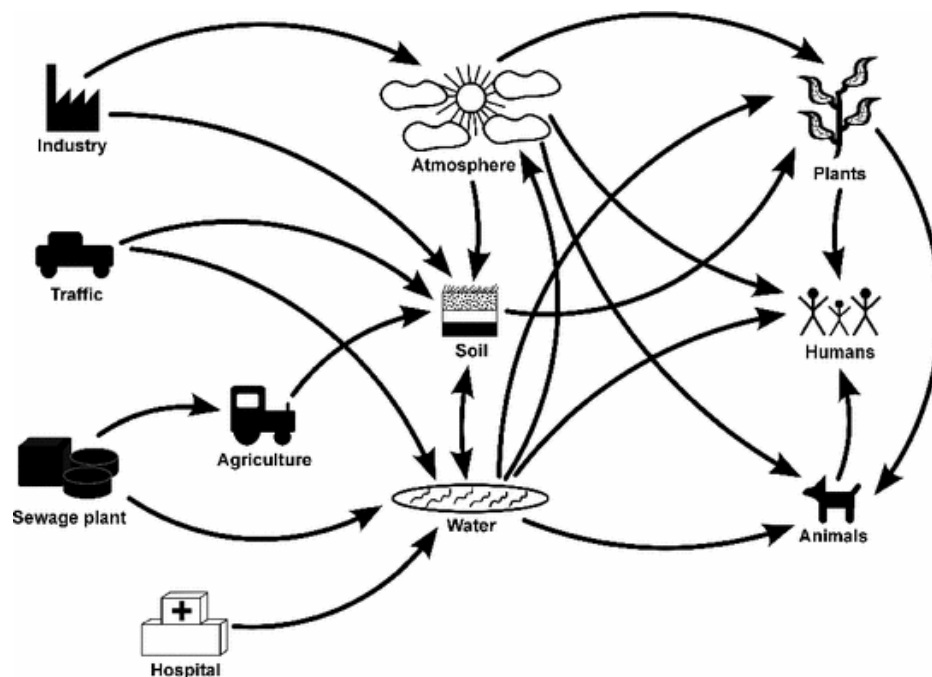


Εικόνα 1: Εξέλιξη της ζήτησης των Pt, Pd και Rh από το 1976 (Johnson Matthey, 2017)

Σε ανθρώπινο επίπεδο, τα μέταλλα της ομάδας της Πλατίνας, απελευθερώνονται κυρίως από καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, από βιομηχανίες κοσμημάτων, κλινικών και χημικών αποβλήτων και εγκαταστάσεων αποχέτευσης. Τα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας εκπέμπονται από τις παραπάνω πηγές σε νερά (ποταμοί, λίμνες κλπ), σε εδάφη και γενικότερα στην ατμόσφαιρα, όπου και εισέρχονται στα φυτά, στα ζώα και κατά κύριο λόγο στον άνθρωπο. Ωστόσο, η κυριότερη πηγή ρύπανσης PGE, είναι οι καταλυτικοί μετατροπείς νέων χρονολογικά αυτοκινήτων – οχημάτων. Ειδικότερα, έρευνες δείχνουν ότι η συσχέτιση δυο μετάλλων, της πλατίνας (Pt) και του ρόδιου (Rh), έχουν αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες σε ποικίλους περιβαλλοντικούς πίνακες, όπως αερομεταφερόμενα σωματίδια, χώμα, σκόνη και βλάστηση στο δρόμο, ποτάμι, παράκτιο και ωκεάνιο περιβάλλον. Γενικότερα, τα μέταλλα των PGE δεν ενεργούν και δεν αντιδρούν σε προκλήσεις στο περιβάλλον, πράγμα που καθιστά τη συμπεριφορά τους ως αδρανή.

Ωστόσο, οι ενδείξεις ύπαρξης αυτών των μετάλλων στο περιβάλλον είναι αρκετές. Υπάρχει αρκετή περιεκτικότητα σε πλατίνα, εναποθετημένη σαν σκόνη σε δρόμους, με αποτέλεσμα να εισέρχεται τόσο στα νερά αλλά και στα ιζήματα του εδάφους. Η χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε Πλατίνα, αλλά και σε ενώσεις πλατίνας, είναι πιθανόν να παρουσιάσει διάφορες αλλεργίες, αντιδράσεις δηλαδή ενάντια σε συνήθως αβλαβείς ουσίες που βρίσκονται στο φυσικό μας περιβάλλον. Όσον αφορά, τη τοξικότητα των ανθρωπογενών βιολογικά διαθέσιμων Pt, δεν γίνεται να τεκμηριωθεί, αφού είναι αναγκαία μια μελέτη

σχετικά με την μακροχρόνια έκθεση των ανθρώπων σε χαμηλά επίπεδα των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας αλλά και των ενώσεων της.



Εικόνα 9: Ενδεικτικό διάγραμμα της βιοσυσσώρευσης των μετάλλων σε ανθρώπινο επίπεδο (Review: Kerstin Leopold, 2015).

2.2 Τα PGE στο έδαφος, τη σκόνη και τη βλάστηση

Τα PGE συγκεντρώνονται στα εδάφη και στα φυτά, λόγω της έντονης κυκλοφορίας. Για αυτό το λόγο, οι περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τέτοιου είδους έρευνες, προέρχονται από δειγματοληψίες εδάφους και βλάστησης που βρίσκονται πολύ κοντά στους αυτοκινητόδρομους και η σκόνη είναι αρκετά μεγάλη σε ποσότητα στην επιφάνεια των δρόμων. Τέτοιου είδους έρευνες έδειξαν ανοδική τάση στις συγκεντρώσεις των PGE, με την πάροδο των χρόνων, αλλά και με τις συνθήκες που επικρατούσαν το εν λόγω διάστημα (Πίνακας 3). Σε σημεία όπου η δειγματοληψία έγινε σε βλάστηση του δρόμου, τα δεδομένα δεν είναι και τόσο αντιπροσωπευτικά όσον αφορά τη πραγματική ύπαρξη των PGE, αλλά την απόθεση της σκόνης και της συλλογή της στην εξωτερική επιφάνεια των φυτών που βρίσκονται στους δρόμους (Πίνακας 4).

Πίνακας 3: Συγκριτικά αποτελέσματα Pt και Pd σε έδαφος κήπου (0-5 cm) και σκόνη δρόμου στο Nottingham (Hutchinson.et.al.,2000).

			<i>Pt (ng g⁻¹)</i>		<i>Pd (ng g⁻¹)</i>	
Έτος	Δείγμα	n	Εύρος	Αποτελέσματα	Εύρος	Αποτελέσματα
1982	Έδαφος	42	0,27-1,37	0,61	0,64-0,99	0,05
1996	Έδαφος	42	0,19-1,33	0,80	0,21-1,11	0,18
1982	Σκόνη δρόμου	10	0,46-1,58	0,90	0,6-4,92	1,24
1996	Σκόνη δρόμου	8	0,82-6,59	2,29	0,19-1,43	0,75
1998	Σκόνη δρόμου	20	7,3-298	69,55	5,6-556	92,95

n-αριθμός λήψης δείγματος.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις PGE σε χώμα και σε σκόνη του δρόμου σε διαφορετικές τοποθεσίες (Rosner.et.al.,1991, Waber.et.al.,1996).

Δείγματα	Τοποθεσία	Άλλες καταστάσεις	Συγκέντρωση (ng g ⁻¹ , εάν δεν αναφέρεται διαφορετικά)	Βιβλιογραφικές αναφορές
Καλλιεργημένο έδαφος	Γερμανία	Κήπος, γεωργία, μούχλα	0,15-3,9 (μέσος όρος 1,1)	Alt.et.al.,1997
Ακαλλιεργητο έδαφος	Γερμανία	Βουνό, δάσος, ακτή	0,03-0,26 (μέσος όρος 0,14)	Alt.et.al.,1997
Οδικό έδαφος	Γερμανία	Αυτοκινητόδρομος	15,6-31,7 (μέσος όρος 20,9)	Alt.et.al.,1997
Σκόνη	Γερμανία	Αυτοκινητόδρομος	7-198 Rh 8-31	Helmerts and Mergel,1998
Σκόνη στο δρόμο	Φρανκφούρτη	1994	Pd: 6-117 Rh: 1.26	Zereini et.al.,1997

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ (PGE) ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ
ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Σκόνη στο δρόμο	Φρανκφούρτη	1995	170	Zereini et.al.,1997
Έδαφος	Φρανκφούρτη	1996 (Highway A66,A67)	Σημ.:45 Rh: 7	Zereini et.al.,1997
Οδική σκόνη	Μαδρίτη	Έξι θέσεις δειγματοληψίας	Σημ.: 31-2252 (μέσος όρος: 317) Rh: 11-182 (μέσος όρος: 74)	Gomez et al.,2001
Οδική σκόνη	Μαδρίτη	Περιφερειακός δρόμος, κέντρο της πόλης (<65 μm)	Pd: 39-191 ng g ⁻¹	Garsi et al.,2001

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις PGE στη βλάστηση για συγκεκριμένες τοποθεσίες.

Δείγματα	Τοποθεσία	Άλλες καταστάσεις	Συγκέντρωση	Βιβλιογραφικές αναφορές
Ραπανάκι, κριθάρι, καπνός	Στουτγάρδη	Ολόκληρο το φυτό (μη μολυσμένο)	Σημ.:≤40	Alt et al.,1988
Ραπανάκι	Στουτγάρδη	Ολόκληρο το φυτό (μολυσμένο) Ρίζα Φύλλα	Σημ.: 1450- 2.070.000 Σημ.: 530 Σημ.: 180	Alt et al.,1988
Κριθάρι	Στουτγάρδη	Ρίζα(μολυσμένη) Φύλλα	Σημ.: 5.670.000 Σημ.: 29.800	Alt et al.,1988
Καπνός	Στουτγάρδη	Ολόκληρο το φυτό(μολυσμένο) Ρίζα	Σημ.: 1.050.000 Σημ.: 110.000	Alt et al.,1988

		Φύλλα	Σημ.: 23.300	
Πευκοβελόνες	Παλέρμο, Ιταλία	Αστικές και αγροτικές περιοχές	Σημ.: 1-102	Dongarra et al.,2003
Καλλιέργεια σταφυλιών	Παλέρμο, Ιταλία	Έδαφος Κοντά σε δρόμους υψηλής κυκλοφορίας (Βλάστηση του 1991)	Σημ.: 0,84	Alt et al.,1997
Καλλιέργεια σταφυλιών	Παλέρμο, Ιταλία	Κοτσάνι	Σημ.: 0,13	Alt et al.,1997
Καλλιέργεια σταφυλιών	Παλέρμο, Ιταλία	Μούρο	Σημ.: 0,009	Alt et al.,1997
Καλλιέργεια σταφυλιών	Παλέρμο, Ιταλία	Κρασί	Σημ.: 0,0004	Alt et al.,1997

2.2.1 Συμπεράσματα

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, στον Πίνακα 4, στον Πίνακα 5, γενικά, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η συγκέντρωση των PGEs στη σκόνη του δρόμου, το έδαφος και τη βλάστηση αυξάνεται συνεχώς και εξαρτάται σημαντικά από τις τοπικές συνθήκες του χώρου παρακολούθησης (όπως είναι η κατεύθυνση του ανέμου κ.λπ.).

Συγκεκριμένα, στη Γερμανία, στις περιοχές παρακολούθησης με 100.000 έως 200.000 οχήματα την ημέρα, η συγκέντρωση Pt στο επιφανειακό έδαφος 0,2 εκατοστών δίπλα στο δρόμο σε σχέση με δείγμα που ελήφθη σε απόσταση μικρότερη των 20 μέτρων από το δρόμο, η συγκέντρωση των PGE μειώθηκε σημαντικά στα δείγματα εδάφους. Η κατανομή των συγκεντρώσεων των υπόλοιπων PGE: Ir, Os και Ru στο έδαφος εντοπίζονται να είναι συνήθως κάτω από το όριο ανίχνευσης ή να παίρνουν τιμές σχετικά χαμηλές, όπως για παράδειγμα: 0,08 ng g⁻¹ για το στοιχείο του Ιριδίου και 0,11 ng g⁻¹ για το στοιχείο του Ρουθηνίου, σύμφωνα με Heinrich et al.,1996. Ωστόσο, συμπεραίνουμε ότι η ρύπανση του εδάφους μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από τον αυτοκινητόδρομο.

Παράλληλα, οι Helmers και Mergel το 1998, διαπίστωσαν αυξημένα επίπεδα Pt και Rh στα δείγματα φυτών και σκόνης, αυξημένα κατά 2,7 και 3,9, αντίστοιχα, κατά τη σύγκριση δειγμάτων από το 1994 και το 1997. Γίνεται λόγος για τα αμάξια που έχουν καταλυτικούς

μετατροπείς, αφού το ποσοστό αυτών ήταν 2,4 φορές υψηλότερο από το 1997, σε σύγκριση με το 1994, πράγμα που υποδηλώνει και την συμμετοχή κι άλλων πηγών εκπομπών PGE.

2.3 PGE σε ποτάμια, παράκτια ύδατα και ωκεανούς (στο υδατικό οικοσύστημα)

Αρκετές μελέτες κάνουν λόγο για την αυξανόμενη συγκέντρωση των PGEs σε διάφορα μέρη του υδάτινου οικοσυστήματος, όπως βροχή, πόσιμο, υπόγειο και θαλασσινό νερό, ιζήματα ποταμών και ωκεανών καθώς και τα λήμματα. Παρακάτω, παρατίθεται ένας πίνακας συγκεντρώσεων για συγκεκριμένες τοποθεσίες.

Πίνακας 6: Δειγματοληψίες σε θαλασσινό νερό & Συγκεντρώσεις PGE στο υδατικό οικοσύστημα.

Δείγματα	Τοποθεσία	Συγκέντρωση	Βιβλιογραφικές αναφορές
Θαλασσινό νερό	Ειρηνικός Ωκεανός	Pd: 40 pg l ⁻¹	Lee,1983
Θαλασσινό νερό	Ινδικός Ωκεανός	Pt: 37 pg l ⁻¹	Lee,1983
Θαλασσινό νερό	Βαλτική Θάλασσα	Pt: 2.2 pg l ⁻¹	Messerschmidt et al.,1992

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, όπως βλέπουμε στα δεδομένα των παραπάνω βιβλιογραφικών αναφορών, η κατανομή των PGE στα ιζήματα αντιστοιχεί έντονα στις αλλαγές χρήσης (αστικές και αγροτικές περιοχές) και στα σημεία απορρίψεων από την επεξεργασία λυμάτων, αλλά δεν γίνεται να αναγνωριστεί η πηγή καθαυτή.

2.4 Μετασχηματισμός των PGEs στο περιβάλλον

Τα PGE στο περιβάλλον αυξάνονται ολοένα και περισσότερο, πράγμα που αποδεικνύεται σε κάθε κεφάλαιο. Σύμφωνα με έρευνες των Barbante et al. (2001), η εξάπλωση των PGE στο περιβάλλον παρομοιάζεται με μία παγκόσμια διαδικασία, παρά ορισμένα έργα που υποστηρίζουν την χαμηλή δυνατότητα μεταφοράς αυτών των ρύπων.

Έτσι, καθίσταται σημαντικό να μελετήσουμε την αλλαγή των μετάλλων αυτών σε χημικώς βιολογικά ενεργά ικανά σε αλληλεπιδράσεις σε διάφορες καιρικές συνθήκες, προκειμένου να δοθεί μια πρόβλεψη για τους πιθανούς κινδύνους των PGE για την ανθρώπινη υγεία.

2.5 Συμπεράσματα

Όπως ήδη προαναφέραμε στο Κεφάλαιο 2, κύρια πηγή εκπομπής των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας, θεωρούνται οι καταλύτες καυσαερίων αυτοκινήτων, για αυτό το λόγο τα ποσοστά των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων είναι αυξημένα τις τελευταίες δεκαετίες. Από την άλλη πλευρά, πηγή μόλυνσης του εδάφους, πέρα από τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, θεωρείται η εξόρυξη και η βιομηχανία. Οι κίνδυνοι που συνεπάγεται η περιβαλλοντική παρουσία των PGE σχετικά με τη πιθανή τοξικότητα εκπομπής PGE στους ζωντανούς οργανισμούς είναι συνεπώς πραγματικοί και άξιοι συζήτησης. Το έδαφος είναι ένα από τα δείγματα που προσβάλλονται περισσότερο, σε μολύνσεις, στις αποθέσεις των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας, που προκύπτουν από εκπομπές. Όπως είναι λογικό, και λόγω της υψηλής κυκλοφορίας των αυτοκινήτων, η μόλυνση είναι μεγαλύτερη στις αστικές περιοχές, παρότι στις αγροτικές. Αναμενόμενο θα είναι, να τηρείται πιο αυστηρά κάποιο πρότυπο, όσον αφορά τις εξατμίσεις και τους καταλύτες των αυτοκινήτων, τα επόμενα χρόνια, αφού με την αύξηση τόσο της χρήσης, αλλά και στις αγορές των αυτοκινήτων, υπάρχει ανησυχία για αύξηση της μόλυνσης εξαιτίας των αυτοκινήτων παγκοσμίως. Με αυτά τα δεδομένα, είναι αναγκαίο να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες για την εξέταση της μόλυνσης μεγάλης επιφάνειας, τον προσδιορισμό της χωρικής κατανομής και την αξιολόγηση των αποθεμάτων των PGE, τα οποία θα βοηθήσουν στον προσδιορισμό του ποσοστού απόθεσης και των παγκόσμιων ροών. Ωστόσο, η ανάλυση των ποσοστών αυτών παραμένει ακόμη μια πρόκληση, καθώς οι μελέτες σχετικά με τον προσδιορισμό των παγκόσμιων ροών όσον αφορά τα PGE, είναι ακόμη ελάχιστες. Η περιβαλλοντική μόλυνση από το PGE είναι επίσης ένα βασικό ζήτημα, καθώς και οι επιπτώσεις τόσο στο περιβαλλοντικό, όσο και στο ανθρώπινο επίπεδο, οι οποίες θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο. Οι μέθοδοι προσδιορισμού αναμένεται να λύσουν βασικά ζητήματα, πράγμα το οποίο θα βοηθήσει στην σωστή εκτίμηση της μόλυνσης από PGE. Περαιτέρω πληροφορίες θα αναφερθούν στο 4^ο Κεφάλαιο, όπου αναφέρονται αναλυτικά οι μέθοδοι προσδιορισμού των μετάλλων της ομάδας της Πλατίνας (PGE).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΟΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΩΝ PGE ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.1 Οι επιπτώσεις των PGE στην υγεία

Οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των στοιχείων της ομάδας πλατίνας PGE έχουν αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της χρήσης αυτοκινήτων καταλυτικών μετατροπών που χρησιμοποιούν αυτά τα μέταλλα ως καταλύτες καυσαερίων. Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχουν ακόμη ενδείξεις που σχετίζονται με την περιβαλλοντική έκθεση σε PGE, για αυτό το λόγο παραμένουν ελάχιστοι. Πρόσφατες μελέτες σχετικά με την τοξικότητα των PGE, τη βιοδιαθεσιμότητα του περιβάλλοντος και τις συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα έχουν αποδείξει ότι η περιβαλλοντική έκθεση σε αυτά τα μέταλλα είναι ικανοί να επιφέρουν κινδύνους στην υγεία του ανθρώπου. Όλα τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGE) που εκπέμπονται μπορούν εύκολα να διαλυθούν μέσω διάφορων ενώσεων που βρίσκονται στο περιβάλλον, αυξάνοντας έτσι το ποσοστό απορρόφησης από άλλες ενώσεις. Επίσης, τα PGE μπορούν να μετατραπούν σε τοξικές ουσίες κατά την πρόσληψη από τα αιωρούμενα σωματίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, η παρουσία ανόργανων χημικών ουσιών που περιέχουν χλώριο και βρίσκονται στα υγρά των πνευμόνων, είναι ικανή να σχηματίσει άλλες μορφές PGE, προκαλώντας πιθανότατα κυτταρική βλάβη.

3.2 Τα PGE στο περιβάλλον και η συμπεριφορά τους

Ο πιο σημαντικός παράγοντας στην μεταφορά των ευγενών μετάλλων στο περιβάλλον είναι το νερό της βροχής. Γενικότερα, η διαλυτότητα του Παλλαδίου είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή της πλατίνας και του ροδίου. Παρόλα αυτά, δείχνει να μην επηρεάζεται από τις εποχικές αλλαγές ή το μέγεθος της εκπομπής των σωματιδίων των μετάλλων. Για καταλύτες μεγαλύτερης ηλικίας το ποσοστό των μετάλλων Pd, Pt, Rh που διαλυτοποιούνται είναι μεγαλύτερο.

Δείκτης LD₅₀ (Leathal Dose 50%)

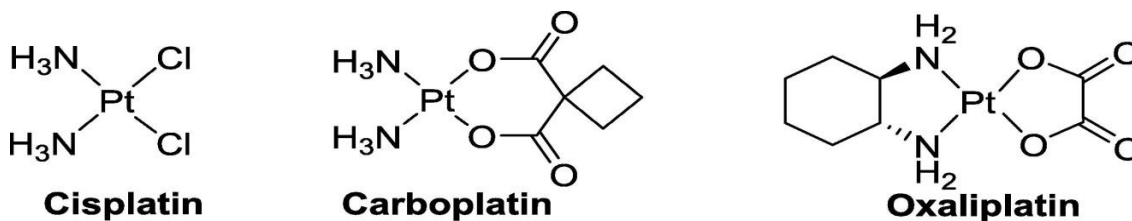
Θανατηφόρα δόση 50% (ή Leathal Dose 50%), όπως και μεταφράζεται και αντιστοιχεί στη συγκέντρωση μιας δοκιμασμένης ουσίας που κατά 50% προκαλεί θνησιμότητα σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Οι αριθμοί LD₅₀ χρησιμοποιούνται συχνά ως γενικοί δείκτες οξείας τοξικότητας μίας ουσίας. Μία χαμηλότερη LD₅₀ είναι ενδεικτική αυξημένης τοξικότητας. Βασίζεται συνήθως σε δοκιμές που γίνονται σε ζώα, όπως είναι τα ποντίκια, και εκφράζεται σε μάζα ανά μονάδα μάζας του υποκειμένου της δοκιμής, δηλαδή σε

χιλιοστογραμμάριο της ουσίας ανά χιλιόγραμμα σωματικής μάζας (mg/kg). Αυτός ο τρόπος μπορεί να κάνει δυνατή τη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ουσιών ως προς τη σχετική τοξικότητα.

3.3 Η χρήση της Πλατίνας ως αντικαρκινικό φάρμακο

Η μελέτη των συμπλεγμάτων πλατίνας έχει βοηθήσει αρκετά την πρόοδο στη χημική επιστήμη. Πιο συγκεκριμένα, τη δεκαετία του 1840 ανακαλύφθηκαν τα εξής σύμπλοκα πλατίνας, της σισπλατίνας και της τρανσπλατίνας, όπου έχουν την ίδια στοιχειομετρική σύνθεση: $[Pt (NH_3)_2 Cl_2]$. Αναφορικά, το 1893 ο Alfred Werner, ο ιδρυτής της σύγχρονης χημείας συντονισμού, κατέληξε στην ονομασία αυτών ως cis και trans ισομερή σύμπλοκα.

Τη δεκαετία του '60, γύρω στο 1965, άρχισε να αναβιώνει η σισπλατίνα, όταν ο Barnett Rosenberg έκανε ένα πείραμα, για να αναλύσει την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην ανάπτυξη των βακτηριακών κυττάρων. Πράγματι, το πείραμα αυτό απέτρεψε τη διαδικασία κυτταρικής διαίρεσης. Με την ιδέα ότι τα σύμπλοκα πλατίνας θα μπορούσαν να εμποδίσουν την ανάπτυξη αυτή, ο Rosenberg δοκιμάζοντας την επίδραση των συμπλεγμάτων πλατίνας έναντι των όγκων σε ποντίκια, απέδειξε ότι η σισπλατίνα ήταν η πιο αποτελεσματική. Το 1978, μετά από αρκετές δοκιμές και σχεδόν 130 χρόνια, η σισπλατίνα έγινε το πρώτο αντικαρκινικό φάρμακο με βάση το μέταλλο με έγκριση από τον FDA ή USFDA (The United States Food and Drug Administration). Αργότερα, προστέθηκαν στη λίστα βασικών φαρμάκων του Οργανισμού Υγείας επιπλέον δύο φάρμακα πέρα από τη σισπλατίνα, η καρβοπλατίνα $[Pt (NH_3)_2 (CBDCA)]$ (εγκεκριμένο από τον FDA το 1989) και η οξαλιπλατίνα $[Pt (DACH)]$ (εγκεκριμένο από τον FDA το 2002), λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους. Το 1981, κλινικές δομές της καρβοπλατίνας, έδειξαν παρόμοιο τρόπο δράσης με αυτόν της σισπλατίνας, με καλή αντιμετώπιση σε καρκίνους του κεφαλιού, των ωοθηκών, του προστάτη και του λαιμού. Για αυτό το λόγο είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο αντικαρκινικό φάρμακο στον κόσμο, ή αλλιώς όπως αναφέρεται ως η οργανική έκδοση της σισπλατίνας αλλά με λιγότερη τοξικότητα. Έτσι, το στοιχείο Πλατίνα (Pt), φαίνεται να είναι ένα ισχυρό στοιχείο για την ανθρώπινη ζωή, όσον αφορά την καταπολέμηση του καρκίνου.



Εικόνα 2 : Χημικές δομές αντικαρκινικών φαρμάκων με βάση την Πλατίνα, που έχουν εγκριθεί από τον FDA, (Coordination Chemistry Reviews, Zoufeng Xu,Zhigang Wang, Zhiqin Deng, Guangyu Zhu, 2021)

3.4 Οι επιπτώσεις της Πλατίνας στην υγεία

Η πλατίνα θεωρείται ένα μέταλλο με αρκετά τοξική δράση, καθώς και βιολογικά αδρανής και μη αλλεργιογόνος, όταν είναι στη μεταλλική της μορφή. Όταν βρίσκεται στη σκόνη των δρόμων, είναι ικανή να αλληλοεπιδρά με συστατικά του περιβάλλοντος, να μετατρέπεται και να εισχωρεί στον υδροφόρο ορίζοντα. Με τη σειρά τους, μικροσωματίδια λευκόχρυσου περνάνε στο υπέδαφος και έτσι μέσω των ψαριών στην τροφική αλυσίδα. Μάλιστα, σε πείραμα που αρουραίοι εκτέθηκαν σε συγκεντρώσεις των αλάτων πλατίνας δημιούργησε βλάβη στο DNA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ PGE

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, αναφέρονται διάφορες τεχνικές διαχωρισμού και ανίχνευσης των στοιχείων της ομάδας πλατίνας σε περιβαλλοντικά δείγματα. Ο κίνδυνος μόλυνσης κατά τη συλλογή και αποθήκευση περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι σχετικά χαμηλός, λόγω της μικρής ποσότητας αυτών στα δείγματα. Αυτό γίνεται με τη λήψη κάποιων δειγμάτων, είτε σε στέρεα, είτε σε υγρά..

4.1.1 Δειγματοληψία

Συνήθως, στις δοκιμές για τον προσδιορισμό αυτών των στοιχείων, χρησιμοποιούνται στερεά δείγματα, τα οποία με τη βοήθεια πλαστικού εξοπλισμού συλλέγονται και έπειτα αφού ξηραίνονται, αποθηκεύονται σε ειδικά δοχεία πολυπροπυλενίου. Ωστόσο, χρησιμοποιούνται και υγρά δείγματα, όπως τα επιφανειακά ύδατα ή τα λύματα, τα οποία συνήθως διηθούνται σε ειδικά φύλλα μεμβράνης και αποθηκεύονται μετά τη δειγματοληψία προκειμένου να διατηρηθούν τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGE) σε διάλυμα και να αποτραπεί η προσρόφηση στα τοιχώματα των δοχείων.

Σε σχεδόν όλες τις μεθόδους προσδιορισμού και ανίχνευσης των PGE, τα δείγματα είναι ανεπαρκή, λόγω της μικρής ποσότητας των στοιχείων αυτών στα δείγματα, είτε λόγω κάποιων παρεμβολών, που θα αναλυθούν ξεχωριστά. Για να ανιχνευτούν τα PGE, απαιτείται τυπικός διαχωρισμός αυτών και προ-συγκέντρωση των αναλυτών από τα διάφορα σύνθετα περιβαλλοντικά πλέγματα. Για αυτό το λόγο, έχει δημιουργηθεί ένα τεράστιο φάσμα διαθέσιμων μεθόδων, ανάλογα με το είδος του δείγματος, αν είναι στερεό ή υγρό. Όσον αφορά το στοιχείο του Παλλαδίου (Pd), είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός αυτού του στοιχείου, με τη μέθοδο της Φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η οποία πάσχει από αρκετές παρεμβολές στοιχείων, όπου και θα αναλυθεί παρακάτω. Από την άλλη πλευρά, το ρόδιο (Rh) προσδιορίζεται ευκολότερα σε δείγματα, παρά την χαμηλή συγκέντρωσή του στα δείγματα.

4.1.2 Παρεμποδίσεις

- Φασματικές παρεμποδίσεις (ισοβαρείς παρεμποδίσεις στη μέτρηση σε συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο m/z).

- Φυσικές παρεμποδίσεις (κατά βάση εμφανίζονται στο σύστημα εισαγωγής δείγματος).

4.2 Τεχνικές Ανίχνευσης

Γενικά, η φασματομετρία μάζας (MS) είναι η τεχνική με την οποία προσδιορίζεται η δομή αλλά και μετράτε η ποσότητα των στοιχείων ή των ενώσεων. Χρησιμοποιείται, δηλαδή για τη μέτρηση της μάζας προς το φορτίο του ιόντος (m/z), και ως αποτέλεσμα δίνεται ένα φάσμα μάζας, το οποίο είναι μία γραφική παράσταση του σήματος των ιόντων ως συνάρτηση του λόγου μάζας προς το φορτίο. Τα φάσματα αυτά, προσδιορίζουν τις μάζες των σωματιδίων αλλά και των μορίων, ξεκαθαρίζοντας έτσι την ταυτότητα και τη κατανομή της δομής αυτών, αλλά και άλλων χημικών ενώσεων.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές ανίχνευσης οργάνων, όπου είναι διαθέσιμες για ανάλυση PGE, όπως η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η φασματομετρία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος – ατομικής εκπομπής (ICP-AES), η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας, καθώς και ηλεκτρικής θερμικής ατομικής απορρόφησης, η βολταμετρία, η χημιφωταύγεια και τέλος η ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων PGE σε περιβαλλοντικά δείγματα και των παρεμβολών από άφθονα στοιχεία, συνήθως η προσυγκέντρωση και η εξάλειψη των παρεμβολών πραγματοποιούνται πριν από την ανίχνευση με οργανικές τεχνικές.

4.3. Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

4.3.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η χρήση του ICP-MS είναι αναμφίβολα η πιο δημοφιλής τεχνική στην ανάλυση ιχνοστοιχείων λόγω της υψηλής ευαισθησίας του. Διαθέτει τη μεγαλύτερη ποικιλία εφαρμογών και εντυπωσιακή ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία. Η μέθοδος αυτή έχει ως αρχή τη δημιουργία ιόντων από το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ICP (Inductively Coupled Plasma), συνήθως απλού φορτίου, των στοιχείων του περιοδικού συστήματος τα οποία έπειτα εισέρχονται στο φασματόμετρο μάζας, MS (Mass Spectrometry), το οποίο φιλτράρει και ανιχνεύει τα ιόντα αυτά.

Η τεχνική της Φασματομετρίας (MS) δίδει πληροφορίες σχετικά με:

- Τη σύνθεση των στοιχείων του δείγματος.
- Τη περιεκτικότητα ανόργανων, οργανικών, οργανομετάλλων και βιολογικών μορίων.
- Την σύσταση των μιγμάτων, ποιοτική και ποσοτική.
- Τη στοιχειακή σύσταση των επιφανειών.
- Την αναλογία ισοτόπων στοιχείων.

Η πηγή που χρησιμοποιείται για ατομοποίηση είναι επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP: 4000-6800°C), ενώ τα παραγόμενα ιόντα αναλύονται με τετραπολικό φίλτρο μάζας. Η σύνδεση του πλάσματος και του φασματομέτρου μάζας MS γίνεται με έναν κώνο επιλογής, όπου στην αρχή ψύχεται σταδιακά και στη συνέχεια μειώνεται η πίεση, προτού τα ιόντα εισχωρήσουν στο τετραπολικό φίλτρο μάζας σε πίεση μικρότερη των 10^{-5} Torr.

4.3.2 Βασικά μέρη του φασματομέτρου

Το φασματομέτρο ICP-MS αποτελείται από 5 βασικά μέρη, τα οποία είναι: η κύρια πηγή των ιόντων, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το σύστημα υψηλού κενού, το τετραπολικό φίλτρο μάζας και ο ανιχνευτής ιόντων, όπου και στη συνέχεια θα αναλυθούν περαιτέρω.

Κύρια πηγή των ιόντων

Τα μόρια των υλικών που αναλύονται ιονίζονται με διάφορες τεχνικές, όπως ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια, άλλα ιόντα ή μόρια, καθώς και φωτόνια, χρησιμοποιώντας υψηλή θερμοκρασία της τάξης των 8000°C ή ηλεκτρικό πεδίο υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τάξης των 10^{15} ηλεκτρονίων ανά cm^3 . Έτσι, σχηματίζεται ένα ελλειψοειδές μαγνητικό πεδίο. Τα ιόντα επιταχύνονται και προχωρούν στον αναλυτή μάζας.

Σύστημα εισαγωγής του δείγματος

Το δείγμα, το οποίο εισάγεται στη διάταξη, βρίσκεται σε υγρή ή αέρια μορφή, του οποίου οι ποσότητες που εισάγονται είναι μικρές της τάξης του μmol , διέρχεται από τον εκνεφωτή, όπου και παράγεται ένα ομοιόμορφο αέριο. Το δείγμα παραμένει αρκετή ώρα στον εσωτερικό σωλήνα, όπου και εισέρχεται σε αέρια μορφή πλέον και μετατρέπεται σε ιόντα κατά την επαφή του με το πλάσμα.

Σύστημα υψηλού κενού

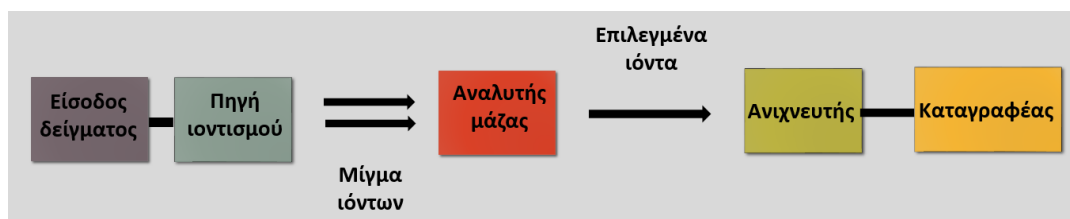
Το φασματομέτρο μάζας διαχωρίζει τα ιόντα με βάση το λόγο μάζας/φορτίου. Για μικρές απώλειες ιόντων, απαιτούνται υψηλές συνθήκες κενού (πιέσεις 10^{-5} - 10^{-8} Torr), όπου και δημιουργούνται με τη βοήθεια εσωτερικών και εξωτερικών αντλιών σε όλο το φασματογράφο εκτός από το σύστημα επεξεργασίας, ανάγνωσης και καταγραφής δεδομένων.

Αναλυτής μάζας (ή τετραπολικό φίλτρο μάζας)

Ο αναλυτής της μάζας αποτελεί κέντρο του συστήματος, καθώς αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού ιόντων με διαφορετική αναλογία της μάζας προς το φορτίο. Ωστόσο, γνωρίζοντας ότι τα ιόντα που κάνουμε λόγο φορτίζονται αποκλειστικά μόνα τους, η αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z) είναι ισοδύναμη με τη μάζα για πρακτικούς λόγους. Υπάρχουν τρεις τύποι αναλυτών μάζας που χρησιμοποιούνται για το ICP-MS: ο τετραπολικός ή αλλιώς τετραπολικό φίλτρο μάζας, ο χρόνος πτήσης (TOF) και ο μαγνητικός τομέας. Στην ουσία το τετραπολικό φίλτρο μάζας είναι ένας αναλυτής. Όσο πιο καλά γίνει ο διαχωρισμός των ιόντων, τόσο πιο μικρή είναι η ποσότητα των ιόντων που διέρχονται στον ανιχνευτή. Χρησιμοποιούνται διάφοροι αναλυτές μάζας, όπου ο καθένας έχει και διαφορετική αρχή λειτουργίας.

Ανιχνευτής ιόντων

Ο ανιχνευτής ιόντων μετατρέπει τα ιόντα που διαχωρίστηκαν από τον αναλυτή μάζας σε ηλεκτρικό σήμα. Η ανίχνευση αυτή γίνεται με ένα φωτοπολλαπλασιαστή τύπου CEM (Channel Electron Multiplier). Ο πολλαπλασιαστής συλλέγει διαδοχικά τις διαχωρισμένες δέσμες ιόντων, το οποίο προκαλεί ενίσχυση του σήματος και η καταγραφή του γίνεται με τη βοήθεια συστήματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ενός απλού φασματομέτρου μάζας.

4.3.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS

Πλεονεκτήματα:

Παρακάτω, αναφέρονται τα πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές. Συγκεκριμένα, το ICP-MS παρέχει τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης στο εύρος 0,1-100 pg ml⁻¹ (βλ. εικόνα 11), με τη μεγαλύτερη ταχύτητα, δίνοντας έτσι περισσότερες αναλύσεις σε μικρό χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα, έχοντας 150 δείγματα, αναλύοντας τα 72 στοιχεία σε διάστημα 8 ωρών, τότε θα πραγματοποιηθούν 10.800 αναλύσεις (150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10.800 αναλύσεις ανά 8h). Επίσης, καθιστά εύκολη την ανάλυση σπάνιων γαιών αλλά και την αποκλειστική δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης. Τέλος, δεν διαθέτει χημικές παρεμποδίσεις και έχει τη μεγαλύτερη δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους).

Μειονεκτήματα:

Παρόλα τα παραπάνω, έχει αναμφισβήτητα υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί την ίδια χρονική στιγμή.

Πίνακας 7 : Χαρακτηριστικά απόδοσης για ICP-MS (Whiteley and Murray 2005, Wichmann et al. 2007, tsogaw et al.2008).

	Τετράπολο	Μαγνητικός τομέας
Όριο ανίχνευσης (pg ml ⁻¹)	0,1-100	0,001-0,1 (ανάλυση 400)
		0,1-100 (ανάλυση 3500)
		0,1-100 (ανάλυση 3500)
Γραμμικό δυναμικό εύρος	10 ⁶	10 ⁶
	10 ⁹	10 ¹⁰
Ακρίβεια (% RSD)	1-2	1-2
Μαζική ανάλυση	400	400-10000

Συμπέρασμα:

Τα χαρακτηριστικά απόδοσης του τετράπολου και μαγνητικού τομέα φαίνονται στον πίνακα 5 και στο Σχήμα 4, όπου φαίνονται τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, στο εύρος 0,1-100 pg

4.3.5 Παρεμβολές

Με την μέθοδο ICP-MS λαμβάνονται υπόψη αρκετές παρεμβολές, όπου και έχουμε μεγαλύτερες εντάσεις για ένα ισότοπο ενός στοιχείου και επομένως λανθασμένα αποτελέσματα ως προς τη συγκέντρωση που έχει στη πραγματικότητα το στοιχείο.

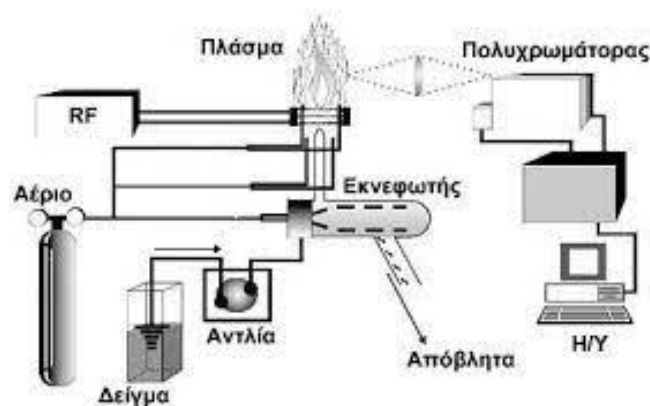
Οι κύριες παρεμβολές είναι οι εξής:

- **Παρεμβολές του υποστρώματος**, που εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες λόγω της ύπαρξης των φασμάτων ICP-MS του αργού πλάσματος, του νερού και των οξέων που χρησιμοποιούνται για την ανάμειξη των δειγμάτων.
- **Παρεμβολές από ισοβαρή**, εμφανίζονται σε ισότοπα διαφορετικών στοιχείων που έχουν όμως τον ίδιο λόγο μάζα ανά φορτίο.
- **Παρεμβολές από ιονισμένα μόρια**, δημιουργούνται όταν κάποια στοιχεία εκτός από ιόντα, σχηματίζουν και οξείδια MO^+ , MOH^+ και ιόντα διπλού φορτίου M^{2+} . Παρότι βρίσκονται σε μικροποσότητες μέσα στο δείγμα, είναι ικανά να δημιουργήσουν μεγάλες παρεμβολές για άλλα στοιχεία.
- **Παρεμβολές μητρών** δημιουργούνται από τα κύρια στοιχεία του δείγματος, τα οποία δημιουργούν κυρίως κορεσμό από οξείδια του κύριου στοιχείου.

4.4 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικής δέσμης πλάσματος (ICP-AES)

4.4.1 Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής ICP-AES

Η τεχνική της ICP-AES βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όπου γίνεται ατομοποίηση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση εκπομπής (Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής, AES). Συγκεκριμένα, τα άτομα του αναλυτή διεγείρονται, από κάποια πηγή διέγερσης, όπως είναι το πλάσμα, ενώ κατά την αποδιέγερση των ατόμων, καταγράφεται η αντίστοιχη ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται. Τα στοιχεία που αναλύονται προσδιορίζονται από το μήκος κύματος μέσω των ατομικών φασμάτων. Είναι μία πολυστοιχειακή ανάλυση, όπου μπορούν να αναλυθούν 60 με 70 στοιχεία.



Εικόνα 3: Βασικά τμήματα ενός φασματόμετρου ICP-AES, (Encyclopedia of Analytical Science, 2005).

4.4.2 Τα βασικά μέρη ενός φασματόμετρου ICP-AES

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζονται ονομαστικά τα περισσότερα τμήματα ενός φασματόμετρου ICP-AES, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω (βλ. εικόνα 12). Τα βασικά μέρη είναι τα εξής:

- Η πηγή παροχής αερίων που αφορά το πλάσμα, καθώς και οι ρυθμιστές των παροχών αυτών.
- Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας, στην οποία παράγεται και διατηρείται το πλάσμα
- Ο πυρσός, ο οποίος αποτελείται από το όργανο εισαγωγής δείγματος και τα αντίστοιχα εξαρτήματα του.
- Το σύστημα προώθησης και εισαγωγής του δείγματος, στον οποίο τα αέρια δείγματα εισέρχονται απευθείας, ενώ τα υγρά διαλύματα με τη βοήθεια μιας αντλίας που απεικονίζεται και αυτή στην παραπάνω εικόνα.
- Ο εκνεφωτής και ο θάλαμος ψεκασμού δείγματος, είναι απαραίτητοι στην ανάλυση υγρών δειγμάτων, όπου το υγρό δείγμα μετατρέπεται σε μικρά σταγονίδια.
- Το φασματοφωτόμετρο με τον πολυχρωμάτορα και τα απαραίτητα εξαρτήματα
- Ο ανιχνευτής, που συλλέγει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία σε όλα τα μήκη κύματος
- Και τέλος, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που είναι αναγκαίος για την καταγραφή και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που συλλέγονται στον ανιχνευτή.

4.4.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-AES

Πλεονεκτήματα:

Η τεχνική ICP-AES μπορεί να αναλύσει μεγάλο αριθμό στοιχείων σε μικρό χρόνο και με μεγάλη ακρίβεια. Ακόμη, υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης πολλών στοιχείων, συγκεκριμένα έως 48 στοιχεία, ενώ χρησιμοποιούνται πολυστοιχειακά πρότυπα διαλύματα, αφού τα στοιχεία μπορούν να αναλυθούν λόγω της μεγάλης ταχύτητας της χημικής ανάλυσης. Τελευταίο αλλά πολύ σημαντικό είναι ότι μπορεί να επιλεγεί τις κατάλληλες και καλύτερες παραμέτρους ανάλυσης, όπως η επιλογή του κατάλληλου εκνεφωτή ανάλογα με τη φύση του δείγματος, για ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα.

Μειονεκτήματα:

Παρόλα τα παραπάνω, το κόστος αγοράς του οργάνου θεωρείται αρκετά υψηλό, όπως και το κόστος χειρισμού.

4.4.4 Παρεμβολές

Οι παρεμβολές της τεχνικής ICP-AES, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

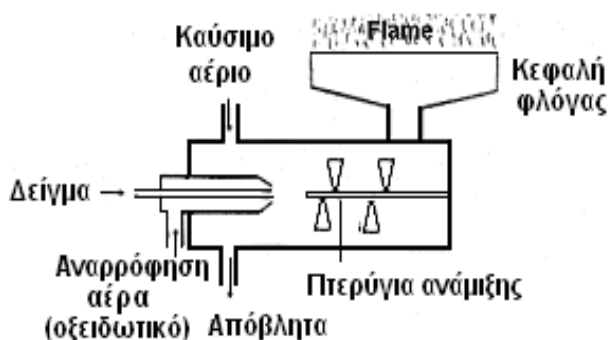
- **Παρεμβολές φάσματος**, οι οποίες οδηγούν σε τροποποίηση του σήματος λόγω μιας αλλαγής στη μεταφορά και στη διήθηση μικρών σταγονιδίων, καθώς και μία αλλαγή στον ψεκασμό.
- **Παρεμβολές μητρών**, όπου διαταράσσουν την παρατήρηση του σήματος επικαλύπτοντας μερική ή ολική την αναλυτική γραμμή, σε συνθήκες διέγερσης ή ιονισμού λόγω της μήτρας ή άλλων στοιχείων.

4.4.5 Εφαρμογές

Όλα τα είδη δειγμάτων, μπορούν να αναλυθούν με τη τεχνική της Φασματομετρίας ατομικής εκπομπής επαγωγικής δέσμης πλάσματος ή αλλιώς ICP-AES, χρησιμοποιώντας δείγματα βιολογικού χαρακτήρα, δείγματα μετάλλων, είτε αλλά υλικά αποτελούμενα από γυαλί, κεραμικά και άλλα περιβαλλοντικά δείγματα. Η τεχνική αυτή, έχει αρκετά μεγάλη απόδοση και συνάμα λογικό κόστος, για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται και από πολλές εταιρείες που εμπλέκονται σε αυτόν τον τομέα και χρησιμοποιούν τέτοιου είδους τεχνικές.

4.5 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAES)

Η τεχνική ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAES), βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται ελεύθερα στην θεμελιώδη κατάσταση. Τα ιόντα ή αλλιώς τα ελεύθερα άτομα απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος λ . Από τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται μέσα στη δέσμη φωτός, εξαρτάται και το πόσο μέρος από το σύνολο απορροφάται. Η πηγή που χρησιμοποιείται σε αυτή την τεχνική για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση περίπου 70 στοιχείων είναι η φλόγα και κυμαίνεται σε θερμοκρασία 1700 °C με 3150°C.



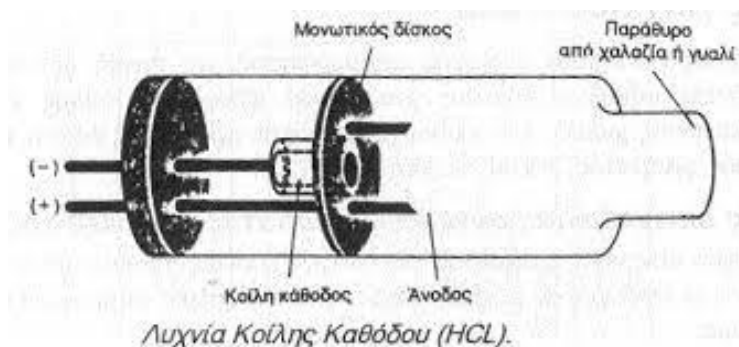
Εικόνα 4: Φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης απλής δέσμης, (Encyclopedia of Analytical Science, 2005).

4.5.1 Τα κύρια μέρη του οργάνου ατομικής απορρόφησης

Το όργανο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τρία βασικά μέρη:

- **Το σύστημα ατομοποίησης**, όπου τα στοιχεία μετατρέπονται σε άτομα (φορτίο = 0) στην αέρια κατάσταση ή στα αντίστοιχα ιόντα τους. Η διαδικασία αυτή εξαερώνει το δείγμα και ατομοποιεί τις διαλυμένες σε αυτό ουσίες, με τη βοήθεια της φλόγας.
- **Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας**, γνωστό και ως λυχνία κοίλης καθόδου, η οποία είναι και η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη για μετρήσεις ατομικής απορρόφησης. Τα μέρη από τα οποία αποτελείται μια λυχνία κοίλης καθόδου είναι τα εξής: μία άνοδο βολφραμίου και μία κυλινδρική κάθοδο (βλ. εικόνα 12), οι οποίες είναι εγκλωβισμένες σε ένα γυάλινο σωλήνα, εμποτισμένο με αργό ή νέον σε πίεση 1-5 torr.

- **Το οπτικό μέρος και το ανιχνευτικό μέρος**, τα οποία αποτελούνται από τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή, τον ενισχυτή και το καταγραφικό.
 - i. **Μονοχρωμάτορας**: Το συγκεκριμένο όργανο είναι πολύ σημαντικό και τίθενται σε λειτουργία μετά τη φλόγα και πριν τον ανιχνευτή. Το φώς που εκπέμπεται από τις φλόγες, αφαιρείται από το σήμα. Η λειτουργία του μονοχρωμάτορα επιτρέπει το πέρασμα μόνο της επιθυμητής ακτινοβολίας, λόγω του πρίσματος που διαθέτει.
 - ii. **Ανιχνευτής**: Είναι ένας κοινός φωτοπολλαπλασιαστής, που μετατρέπει τη ροή των φωτονίων σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι έπειτα ενισχύονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο και προκαλούν με τη σειρά τους εκπομπή άλλων ηλεκτρονίων, καθώς πέφτουν σε άλλη επιφάνεια.
 - iii. **Ενισχυτής**: Ενισχύει το σήμα που δίνει ο ανιχνευτής, ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση του.
 - iv. **Καταγραφικό**: Καταγράφει το σήμα με τη βοήθεια ενός απλού καταγραφικού ή ακόμη και με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού υπολογιστή με το απαραίτητο λογισμικό.



Εικόνα 5: Σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας, (Encyclopedia of Analytical Science, 2005).

4.5.2 Παρεμποδίσεις

Σε όλες τις αναλυτικές μεθόδους, έτσι και στην μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα, έχουμε αρκετές παρεμποδίσεις, λόγω της μεταβολής του σήματος. Μπορούν να γίνουν αρκετές διορθώσεις στις παρεμποδίσεις, με την απομάκρυνση της πηγής που τη προκαλεί ή με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων που έχουν την ίδια επίδραση στο σήμα. Έτσι, διακρίνονται οι εξής παρεμποδίσεις:

- **Φασματικές παρεμποδίσεις**, που οφείλονται στη μεταβολή του σήματος του αναλυτή από τα σήματα που προέρχονται από τη φλόγα ή από άλλα στοιχεία ή μόρια του δείγματος.
- **Φυσικές παρεμποδίσεις**, που οφείλονται στις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος, όπως είναι η πυκνότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση.
- **Ιοντικές παρεμποδίσεις**, που οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων του προσδιοριζόμενου αναλυτή
- **Χημικές παρεμποδίσεις**, που οφείλονται στα συστατικά που περιέχει ένα δείγμα.

4.5.3 Διάφοροι τύποι φλόγας και θερμοκρασίες σε °C σε διάφορα οξειδωτικά μέσα.

Η ευρέως γνωστή φλόγα είναι η φλόγα ακετυλενίου-αέρα, η οποία δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm. Παρόλα αυτά, σχηματίζει δύσπηκτα οξείδια για αρκετά στοιχεία. Ωστόσο, η φλόγα ακετυλενίου-υποξειδίου του αζώτου, δίνει μεγαλύτερη θερμοκρασία και αναγωγικό περιβάλλον. Στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν σχηματίζονται οξείδια, αλλά ιοντίζονται πολλά στοιχεία με αποτέλεσμα να δημιουργείται ισχυρή εκπομπή σε πολλές περιοχές. Όσον αφορά τη φλόγα υδρογόνου-αέρα, είναι αρκετά χρήσιμη για αλκάλια, κασσίτερο, αρσενικό και σελήνιο. Και σε αυτήν την περίπτωση, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης, αφού η καύση γίνεται σε πολύ γρήγορους ρυθμούς.

Πίνακας 8: Τύποι φλόγας και θερμοκρασίες (°C) σε διάφορα οξειδωτικά μέσα

Καύσιμο	Οξειδωτικό	Θερμοκρασία(°C)
Φυσικό αέριο	Αέρας	1.700-1.900
Φυσικό αέριο	Οξυγόνο (O ₂)	2.700-2.800
Υδρογόνο	Αέρας	2.000-2.100
Υδρογόνο	Οξυγόνο (O ₂)	2.550-2.700
Ακετυλένιο	Αέρας	2.100-2.400
Ακετυλένιο	Οξυγόνο (O ₂)	3.050-3.150
Ακετυλένιο	Υποξείδιο του αζώτου (N ₂)	2.600-2.800

Προπάνιο	Αέρας	1.900
Προπάνιο	Οξυγόνο (O ₂)	2.800

4.6 Φασματομετρία ηλεκτρικής θερμικής ατομικής απορρόφησης (GF-AAS ή ET-AAS)

4.6.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η πηγή που χρησιμοποιείται σε αυτή την τεχνική για ατομοποίηση είναι ένας ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (GF) ή φούρνος ράβδων άνθρακα (1.200-3.000°C). Οι φούρνοι αυτοί αποτελούνται από υλικά με μεγάλη αντοχή στη θέρμανση μέσα στους οποίους εισάγεται το δείγμα για να γίνει η ατομοποίηση χωρίς φλόγα. Η τεχνική αυτή είναι ευρέως διαδεδομένη για την ανάλυση στοιχείων, κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα. Τα στοιχεία αυτά γίνονται αέρια ή αντίστοιχα ιονίζονται, διεργασία η οποία ονομάζεται ατομοποίηση.



Εικόνα 6: Θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη, (Encyclopedia of Analytical Science, 2005).

4.6.2 Διαδικασία θέρμανσης του δείγματος

Το δείγμα αρχικά ατομοποιείται στον ειδικό θερμαινόμενο ηλεκτρικά φούρνο γραφίτη σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Ξήρανση του δείγματος, όπου πραγματοποιείται η εξάτμιση του διαλύτη του δείγματος. Τα υγρά δείγματα θερμαίνονται στους 110 με 125°C, για περίπου 25-30 sec, ανάλογα με τη ποσότητα του δείγματος.

Απανθράκωση του υποστρώματος του δείγματος. Θεωρείται ένα από τα πιο κύρια βήματα. Μετά τη ξήρανση, τα οργανικά ή ανόργανα συστατικά, όπως είναι τα λίπη και τα

έλαια που μένουν, πυρολύονται και στη συνέχεια απανθρακώνονται. Στη συνέχεια διασπώνται σε θερμοκρασία 300-1500°C, με τη βοήθεια αέρα ή οξυγόνου, ώσπου τελικά ο αναλυτής να είναι σε μορφή μορίων.

Ατομοποίηση. Σε θερμοκρασία 1200-3000°C τα άτομα εξατμίζονται και δίνουν πυκνή συγκέντρωση ατόμων. Η ατομοποίηση αυτή σχετίζεται με το πόσο υψηλά ποσοστά ευαισθησίας έχει αυτή η μέθοδος. Στα δύο πρώτα βήματα διαβιβάζεται Αργό (Ar) για να την αποφυγή οξειδώσεων. Ωστόσο, σε αυτό το στάδιο σταματάει να περνάει Ar.

Καθαρισμός του γραφίτη. Γίνεται με διαβίβαση Ar σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να καθαριστεί πλήρως ότι έχει απομείνει.

Ψύξη. Πολλές φορές μετά το βήμα της απανθράκωσης ακολουθεί το βήμα της ψύξης για την μείωση ουσιαστικά της θερμοκρασίας μετά τον καθαρισμό.

4.6.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής GF-AAS.

Πλεονεκτήματα

Η τεχνική έχει τη δυνατότητα αναλύσεων μικρών δειγμάτων (10-50 μl) με χαμηλά όρια ανίχνευσης, καθώς και ανάλυση στερεών δειγμάτων. Διαθέτει, επίσης, αρκετά μεγάλη ευαισθησία (100 με 1.000 φορές μεγαλύτερη της φλόγας), αφού το δείγμα παραμένει αρκετή ώρα στην οπτική διαδρομή. Για όλα αυτά βέβαια απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία.

Μειονεκτήματα

Παρόλα τα παραπάνω, η τεχνική μπορεί να θεωρηθεί σχετικά αργή. Ωστόσο, ένα μέρος του δείγματος μπορεί να χαθεί στο στάδιο της απανθράκωσης ή μπορεί να μην ατομοποιηθεί.

4.7 Βολταμετρία

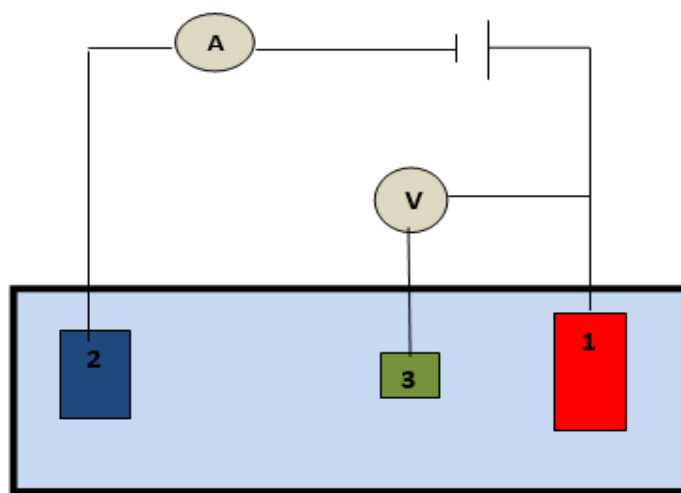
4.7.1 Η αρχή της Βολταμετρίας.

Η βολταμετρία αναπτύχθηκε χάρη στην εφεύρεση της τεχνικής της πολαρογραφίας από τον βραβευμένο με Νόμπελ Τσέχο Χημικό Jaroslav Heyrovsky, το 1922. Είναι μία αναλυτική μέθοδος που παρέχει πληροφορίες για την αναλυόμενη ουσία μέσω ηλεκτρικών ρευμάτων που λαμβάνονται από μία μεταβολή δυναμικού και δίνει πληροφορίες για το

χημικό είδος ή τον αναλυτή από τη μέτρηση του ρεύματος σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ή του δυναμικού σε συνάρτηση με το ρεύμα. Θεωρείται γενικά αρκετά χρήσιμη ως τεχνική στην αναλυτική χημεία και σε διάφορες βιοχημικές διεργασίες. Τα δεδομένα που αναλύονται σε ένα βολταμετρικό πείραμα απεικονίζονται με τη μορφή βολταμογράμματος.

4.7.2 Το σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

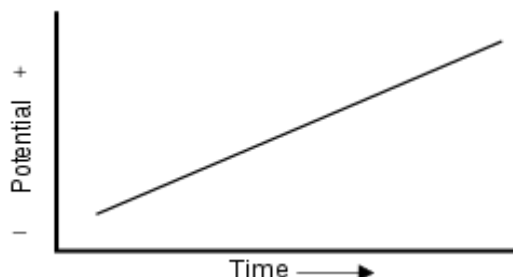
Τα όργανα μέτρησης της βολταμετρίας διαφέρουν ανάλογα με ουσία που αναλύεται, τον διαλύτη, τον τύπο του ηλεκτροδίου και την εφαρμογή. Παρόλα αυτά, το κύριο όργανο μέτρησης αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια: ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (βλ. εικόνα 12, το νούμερο 1), ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (νούμερο 2) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (νούμερο 3). Το κύριο ηλεκτρόδιο αναφοράς μαζί με το ηλεκτρόδιο εργασίας, δημιουργεί μία διαφορά δυναμικού ΔE , καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ωστόσο, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ελέγχει το κύριο φορτίο που περνά από το ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς διοχετεύει όλο το ρεύμα που χρειάζεται για να εξισορροπηθεί το ρεύμα που παρατηρείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας και να διατηρείται το φορτίο μέσα σε φυσιολογικές τιμές E . Η διαφορά στο εφαρμοζόμενο δυναμικό ως ανεξάρτητη μεταβλητή, είναι εκείνη που λαμβάνεται από το άθροισμα των δυναμικών των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Υπάρχουν πολλά συστήματα που έχουν παραπάνω από τρία ηλεκτρόδια, αλλά γενικά οι αρχές σχεδιασμού τους είναι οι ίδιες με το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων.



Σχήμα 5: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων

4.7.3 Τύποι βολταμετρίας.

Η βολταμετρία έχει αναπτυχθεί πολύ γρήγορα και έχουν εισαχθεί αρκετοί τύποι με μεγάλη αποδοτικότητα, ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Η επάνω εικόνα δείχνει ένα γράφημα E vs t , που αποτυπώνει ένα δυναμικό κύμα για μία γραμμική βολταμετρία σάρωσης.



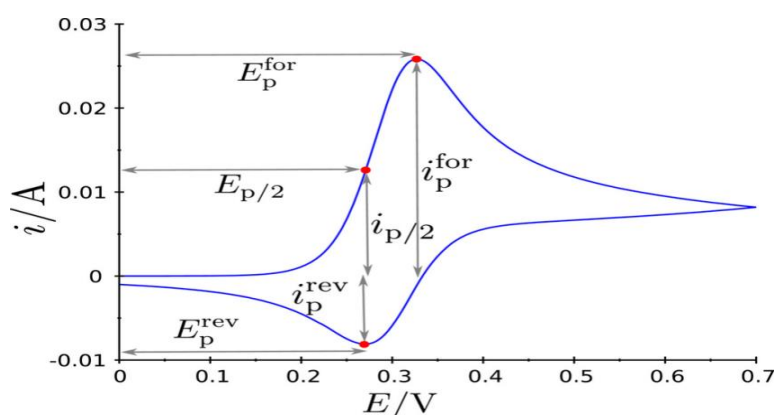
Εικόνα 7: Γράφημα (E vs t) μιας γραμμικής βολταμετρίας σάρωσης.

Από αυτό το γράφημα είναι δυνατό να συναχθούν άλλοι τύποι βολταμετρίας, τροποποιώντας το δυναμικό κύμα E έναντι του t , μέσω κάποιων ξαφνικών παλμών δυναμικού μετά από ορισμένα πρότυπα. Κάθε πρότυπο σχετίζεται με ένα δικό του τύπο βολταμετρίας που έχει τη δική του θεωρία και τα ανάλογα πειραματικά δεδομένα, που αναλύονται παρακάτω:

- Γραμμική βολταμετρία σάρωσης (Linear sweep voltammetry).
- Βολταμετρία σκάλας (Staircase voltammetry).
- Τετραγωνική βολταμετρία (Squarewave voltammetry).
- Κυκλική βολταμετρία (Cyclic voltammetry).
- Ανοδική βολταμετρία απογύμνωσης (Anodic stripping voltammetry).
- Καθοδική βολταμετρία απογύμνωσης (Cathodic stripping voltammetry).
- Προσροφητική βολταμετρία απογύμνωσης (Adsorptive stripping voltammetry).
- Βολταμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος (Alternating current voltammetry).
- Πολαρογραφία (Polarography).
- Βολταμετρία περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου (Rotated electrode voltammetry).
- Κανονική παλμική βολταμετρία (Normal pulse voltammetry).
- Διαφορική παλμική βολταμετρία (Differential pulse voltammetry).
- Χρονοαμπερομετρία (Chronoamperometry).

4.7.4 Κυκλική βολταμετρία

Στην κυκλική βολταμετρία η κυψέλη που χρησιμοποιείται χωρίζεται σε τρεις χώρους ή αλλιώς στο κοινό σύστημα των τριών ηλεκτροδίων που αναφέρθηκε προηγουμένως. Από τη μορφή και τη θέση της καμπύλης έντασης-τάσης μπορούν να εξαχθούν αρκετά συμπεράσματα για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά στα διάφορα ηλεκτρόδια. Ανάλογα με την αντίδραση που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο, υπάρχει και η αντίστοιχη δράση που μπορεί να είναι αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή. Η μορφή της καμπύλης έντασης-τάσης στην περίπτωση μιας αντιστρεπτής ηλεκτροδιακής δράσης απεικονίζεται στο παρακάτω εικόνα (βλ. εικόνα 17).



Εικόνα 8: Παράδειγμα κυκλικής βολταμετρίας [$I=f(E)$].

4.7.5 Εφαρμογές της ανοδικής βολταμετρίας.

Η ανοδική βολταμετρία απογύμνωσης χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που διαλύονται στο ρευστό. Ωστόσο, επιτρέπει τη μελέτη της κινητικής των διαδικασιών οξειδοαναγωγής ή προσρόφησης, ειδικά όταν τα ηλεκτρόδια τροποποιούνται για να ανιχνεύσουν έναν συγκεκριμένο αναλυτή. Η θεωρητική της βάση έχει χρησιμεύσει στην κατασκευή βιοαισθητήρων. Με αυτά, μπορεί να προσδιοριστεί η παρουσία και συγκέντρωση βιολογικών μορίων, πρωτεϊνών, λιπών και σακχάρων. Τέλος, ανιχνεύει τη συμμετοχή των μεσαζόντων στους μηχανισμούς αντίδρασης.

4.7.6 Πλεονεκτήματα της βολταμετρίας

Η βολταμετρία είναι πλέον μία τεχνική ρουτίνας που προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές. Είναι αρκετά οικονομική, καθώς χρειάζονται απειροελάχιστα moles πρωτεϊνών και ενζύμων για τη προσρόφηση των ηλεκτροδίων. Διαθέτει, ωστόσο, γρήγορες μετρήσεις, αφού η καταγραφή ενός κυκλικού

βολταμογράμματος διαρκεί μερικά δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά. Εξίσου σημαντική είναι πόσο εύκολα μεταφέρεται ένα ηλεκτρόδιο, μέσα σε ένα διάλυμα με διαφορετικό pH, διαφορετική δηλαδή σύνθεση, και να μετράται συνεχώς με το ίδιο δείγμα. Η πρωτεΐνη μπορεί ακόμη να επιβιώσει αρκετό καιρό σε φυσικές περιβαλλοντικές συνθήκες, ώστε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις, πριν το ηλεκτρόδιο επαναληφθεί σε ένα πιο ήπιο διάλυμα. Έτσι, η ανάλυση τους και η μοντελοποίηση των δεδομένων καθίσταται ευκολότερη. Τέλος, ένα από τα πλεονεκτήματα είναι ότι οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν στον ίδιο τόπο, και τα δυναμικά μείωσης να μετρηθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας (Mc Enoy και Armstrong 1999, Hagedoorn et al. 1998, Park et al. 1991, Breneton et al. 1998) ή ακόμη και της πίεσης (Gilles de Pelichy & Smith 1999).

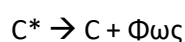
4.7.7 Μειονεκτήματα της βολταμετρίας

Αρκετά συχνά χρειάζεται αλλαγή στο ηλεκτρόδιο, συνήθως για λόγους φθοράς.

4.8 Χημειοφωταύγεια

4.8.1 Η αρχή λειτουργίας

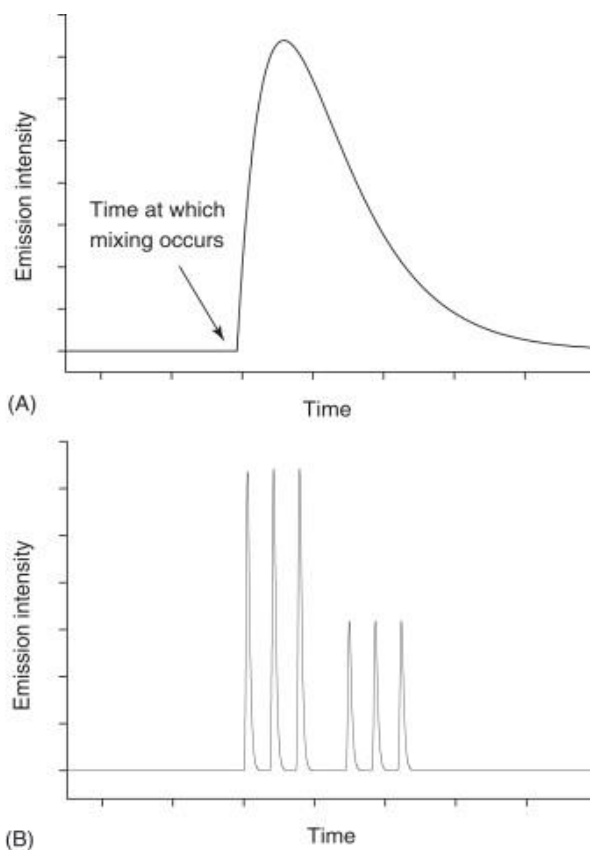
Η χημειοφωταύγεια είναι η παραγωγή φωτός από μία χημική αντίδραση. Με την αντίδραση δύο χημικών ουσιών παράγεται ένα διεγερμένο (υψηλής ενέργειας) ενδιάμεσο, το οποίο διασπάται απελευθερώνοντας μερική από την ενέργεια τους ως φωτόνια. Μία τέτοια αντίδραση, συνοδεύεται, ως επί το πλείστον, από μια αλλαγή ενέργειας που διαχέεται από θερμότητα. Στην αντίδραση μεταξύ δύο ειδών $A + B$, όπου προκύπτει ένα προϊόν C , το οποίο και θεωρείται το διεγερμένο ενδιάμεσο έπειτα C^* , όπως φαίνεται παρακάτω.



4.8.2 Χρήσεις

Η τεχνική της χημειοφωταύγειας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση είτε στατιστικών διαλυμάτων, είτε στην ανάλυση της ροής αυτών. Με τη πρώτη προσέγγιση, τμήματα του αντιδραστηρίου και της ουσίας που αναλύεται αναμειγνύονται μπροστά από έναν ανιχνευτή και παρακολουθείται το προφίλ έντασης χημειοφωταύγειας συναρτήσει του

χρόνου, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (βλ. εικόνα 18-A). Από το ύψος και το εμβαδόν της κορυφής μπορεί να μετρηθεί και να συγκριθεί με την ουσία που αναλύεται, όπως και η χρονική κατανομή αυτού του σήματος.



Εικόνα 9: (Α) Το προφίλ έντασης σε σχέση με το χρόνο που καταγράφηκε από ένα φωτόμετρο μετά την προσθήκη ενός αντιδραστήριου ενεργοποίησης.

(Β) Δύο τριπλές εγχύσεις δειγμάτων με το σύστημα ανάλυσης ροής.

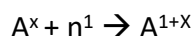
(“Chemiluminescence: Overview,Elsevier BV, 2018)

4.9 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (NAA)

Η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis, NAA), αποτελεί μία μέθοδο ανάλυσης ιχνών γενικότερα μετάλλων. Είναι μία ραδιομετρική μέθοδος ποσοτικής χημικής ανάλυσης, που βασίζεται επί το πλείστον στην ακτινοβόληση του δείγματος με νετρόνια, στην ενεργοποίηση του δείγματος με αυτόν τον τρόπο και στην εκπομπή ακτινών γ. Ανιχνεύοντας την ακτινοβολία που εκπέμπουν αυτά που σχηματίζονται τελικά, δηλαδή τα ραδιενεργά ισότοπα. Κατά τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιούνται

δείγματα στερεάς μορφής που εκτίθενται σε κατάλληλη πηγή εκπομπής νετρονίων, η οποία μετατρέπει σταθερά ισότοπα σε ραδιοϊσότοπα του ίδιου στοιχείου. Τα στοιχεία αυτά που σχηματίζονται εκπέμπουν τις ακτίνες γ, οι οποίες ανήκουν στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και έχουν τη μεγαλύτερη συχνότητα. Αφού ακτινοβοληθούν, το φάσμα αυτό μετράται ξεχωριστά από κάθε δείγμα σε ειδικό ανιχνευτή.

Διαδικασία ενεργοποίησης νετρονίων:



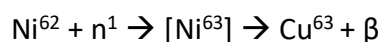
Διαδικασία ραδιενεργού αποδιέγερσης / διάσπασης (decay) :



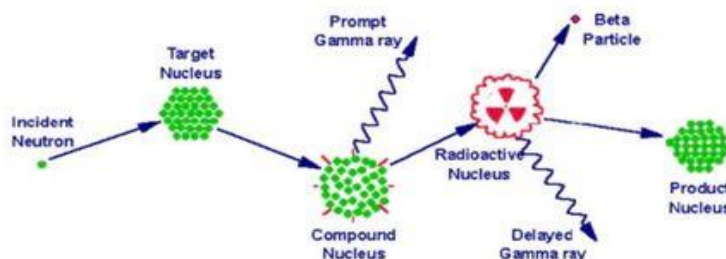
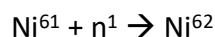
B = σταθερό προϊόν (σε περίπτωση που είναι ραδιενεργό, η διαδικασία συνεχίζεται με / διάσπαση/αποδιέγερση του B κλπ.)

Σαν απλή περίπτωση, η ακτινοβολία θα μπορούσε να είναι ακτινοβολία α, β ή γ, και σαν περίπλοκο σχήμα το B να αποτελεί έναν ασταθή πυρήνα, ή η ακτινοβολία να είναι πρωτόνιο ή νετρόνιο.

Παράδειγμα ενεργοποίησης νετρονίων:



Όπου το $[\text{Ni}^{63}]$ με τις αγκύλες δείχνει το άτομο του νικελίου που έχει ενεργοποιηθεί, το οποίο είναι ασταθές και διασπάται σε ακτινοβολία χαλκού και β. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ακτινοβολία νετρονίων των ατόμων οδηγεί σε σταθερά ισότοπα που ακτινοβολημένου ατόμου, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα:



Εικόνα 10: Διαδικασία ενεργοποίησης νετρονίων, (Neutron Activation Analysis, 2001).

4.9.1 Η ευαισθησία και η ακρίβεια της τεχνικής NAA

Η ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων αποτελείται από μια σειρά διαδικασιών για τη βελτιστοποίηση της ευαισθησίας και της ακρίβειας του συστήματος παρακολούθησης της ακτινοβολίας, σύμφωνα με τον Kruger το 1971, ο οποίος θεώρησε πως πρέπει να εξετάζεται τόσο η ασφάλεια, η μόλυνση και το κόστος της τεχνικής, ώστε να μπορούν να μεγιστοποιούνται ή να ελαχιστοποιούνται ανάλογα. Εκτός από τον προσδιορισμό της επιθυμητής ακρίβειας, θεώρησε και τις ακόλουθες εκτιμήσεις:

- Την επιλογή και τη καταλληλότητα της πυρηνικής αντίδρασης.
- Πόσο επιθυμητή είναι η ροή των νετρονίων.
- Σωστή προκατεργασία δειγμάτων και επιθυμητές συνθήκες ακτινοβολήσης.

Σύμφωνα με τον Meinke, ανέφερε τη μέγιστη ευαισθησία διάφορων στοιχείων, στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα μέταλλα της ομάδας πλατίνας, για τα οποία έχουμε ασχοληθεί σε όλα τα παραπάνω κεφάλαια.

Πίνακας 9: Ευαισθησία στοιχείων με ανάλυση ενεργοποίησης νετρονίων, υπολογισμένη μεροή $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Meinke, 1955)

Στοιχεία	Ευαισθησία (ppb)
Ru	5
Rh	0.03
Pd	0.25
Os	1
Ir	0.015
Pt	5

4.9.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής NAA

Πλεονεκτήματα

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής έναντι άλλων μεθόδων πολλαπλών στοιχείων είναι ότι τα στερεά μπορούν να αναλυθούν χωρίς διάλυση/χώνευση του δείγματος, έτσι η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση δύσκολα διαλυόμενων στερεών υλικών, όπως είναι τα εδαφικά δείγματα, πολλά κράματα κλπ., , καθώς και στον προσδιορισμό των πτητικών

στοιχείων, όπου μπορεί να χαθούν κατά τη διάλυση, όπως το αρσενικό, το σελήνιο και ο υδράργυρος. Επίσης, τα όρια της ανίχνευσης είναι αρκετά χαμηλά. Ένα από αυτά, είναι π.χ. το όριο ανίχνευσης του χρυσού σε δείγμα πυριτίου 10g είναι 6 pg ανά g. Τέλος, η μέθοδος από πολλούς δεν αναφέρεται ως καταστροφική, δεδομένου ότι το δείγμα μπορεί να αναλυθεί εκ νέου και με άλλη εναλλακτική μέθοδο, αν και θα πρέπει να υπογραμμισθεί ότι τα δείγματα καθίστανται ραδιενεργά.

Μειονεκτήματα

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της τεχνικής αυτής, είναι η εξάρτηση από τα νετρόνια ερευνητικών αντιδραστήρων και το αδιαμφισβήτητο υψηλό κόστος της τεχνικής καθώς και οι απαραίτητες προφυλάξεις που χρειάζεται να ληφθούν λόγω της χρήσης ραδιενεργών υλικών.

4.9.3 Περιορισμοί

Ο Kruger το 1971, έκανε λόγο και όρισε κάποιους περιορισμούς στις αναλύσεις ενεργοποίησης νετρονίων. Ο πρώτος περιορισμός αφορά το χημικό κομμάτι της τεχνικής, το οποίο υποστηρίζει ότι η τεχνική αυτή αδυνατεί να διακρίνει την χημική κατάσταση (π.χ. αριθμός οξείδωσης) του στοιχείου που αναλύεται. Ο δεύτερος, σχετίζεται με τον πυρηνικό περιορισμό, που χωρίζεται εξίσου σε δύο κατηγορίες: α) τις παρεμβαλλόμενες πυρηνικές αντιδράσεις (αποδίδουν τους ίδιους πυρήνες αντίδρασης) και β) τις αλλαγές στις συνθήκες ακτινοβολίας που προκύπτουν κατά την εισαγωγή του δείγματος στη ροή των νετρονίων. Τέλος, όσοι περιορισμοί αναφέρονται στην ευαισθησία και την ακρίβεια, σχετίζονται με τις συνθήκες που επικρατούν στο δείγμα, την ακτινοβολία αλλά και την επεξεργασία και τη μέτρηση μετά την ακτινοβολία

4.9.4 Εφαρμογές

Η ανάλυση της νετρονικής ενεργοποίησης δύναται να εφαρμόζεται στους περισσότερους τύπους υλικών, όπως είναι όλα τα εδάφη, τροφές, βιολογικά και περιβαλλοντικά δείγματα, βλάστηση, ιζήματα, νερό ποταμού και λίμνης, αλλά και σε άλλους τύπους υλικών, όπως είναι τα μέταλλα, τα κεραμικά και τα γυαλιά. Στον παρακάτω πίνακα που παρατίθενται, τα όρια ανίχνευσης σε ιδανικές συνθήκες. Άλλοι τύποι (μήτρες) υλικών, όπως είναι τα προϊόντα πετρελαίου, τα πλαστικά, αλλά και πολλά φαρμακευτικά προϊόντα, δεν ενεργοποιούνται με σκοπό να δώσουν ακτίνες γ, άρα το φάσμα δεν διέπεται

από παρεμβολές, πράγμα το οποίο, δείχνει ότι τα όρια ανίχνευσης είναι χαμηλά και επίσης είναι δυνατόν να προσδιοριστούν την ίδια στιγμή πάνω από 60 στοιχεία.

Πίνακας 10: Όρια ανίχνευσης με τη μέθοδο της ανάλυσης νετρονικής ενεργοποίησης.

Στοιχεία	Ιδανικές συνθήκες ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Ru	1
Rh	0.1
Pd	0.05
Os	1
Ir	0.001
Pt	0.5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εν κατακλείδι, τα μέταλλα της ομάδας του Λευκοχρύσου (Πλατίνας) είναι πολύτιμα και εξαιρετικά χρήσιμα. Το ρόδιο ανήκει στα ακριβότερα μέταλλα, ενώ και τα υπόλοιπα PGE ανήκουν στην δεκάδα των πιο ακριβών μετάλλων, αν και οι τιμές τους υπόκεινται σε εξαιρετικά μεγάλες μεταβολές (και δεν αποκλείεται να αυξηθούν ακόμη περισσότερο στο μέλλον). Λόγω του ότι ανευρίσκονται στο περιβάλλον σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις, φαίνεται ότι στη παρούσα φάση δεν προξενούν προβλήματα, τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον. Ωστόσο, με την συνεχώς αυξανόμενη χρήση τους, δεν αποκλείεται να υπάρξουν τέτοια προβλήματα προσεχώς. Όπως αναλύσαμε και στα παραπάνω κεφάλαια, χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, κυρίως λόγω των καταλυτικών τους ιδιοτήτων, καθώς και σε διάφορες βιομηχανικές χρήσεις όπως και στην ιατρική (φαρμακολογία), αφού η χρήση της πλατίνας φαίνεται να είναι ένα σημαντικό στοιχείο για την ανθρώπινη ζωή και έχει εξαιρετικά σημαντικές εφαρμογές. Όσο αφορά την αυτοκινητοβιομηχανία, τα στοιχεία των PGE αποτελούν αναντικατάστατο μέχρι στιγμής κομμάτι στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων.

Επειδή όσο περισσότερο αλληλοεπιδρούν με το περιβάλλον και τον άνθρωπο, τόσο θα αυξάνεται η πιθανότητα περιβαλλοντικής ρύπανσης, θεωρείται αναγκαία η ύπαρξη νέων και η εξέλιξη υπαρχόντων αναλυτικών τεχνικών με όσο το δυνατόν πιο χαμηλά όρια ανίχνευσης PGE ώστε να εντοπίζεται έγκαιρα η παρουσία τους και να προλαμβάνονται οι τυχόν επιπτώσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Khaiwal Ravindra, Laszlo Bencs, Rene Van Grieken. "Platinum group elements in the environment and their health risk", Science of the Total Environment, 2004.
2. Wood, Ian, 2004, The Elements: Platinum. New York: Benchmark Books.
3. Kelland Lloyd, R. Farrell, Nicholas P., "Platinum-Based Drugs in Cancer Therapy Springer", 2000.
4. Lionel Savignan, Stephane Faucher, Philippe Chery, Gaetane Lespes, "Platinum Group Elements contamination in soils: Review of the current state", 2021.
5. S.J. Parry, "Activation Analysis-Neutron Activation", 2018.
6. S.P. Murarka, "Neutron Activation Analysis", 2001.
7. S.P. Murarka, "Encyclopedia of Materials Science and Technology", 2008.
8. Wiley, "Elements and their Compounds in the Environment", 2004.
9. Zoufeng Xu, Zhigang Wang, Zhiqin Deng, Guangyu Zhu, "Recent advances in the synthesis, stability, and activation of platinum (IV) anticancer prodrugs", Chemistry Reviews, 2021.
10. Springer Science and Business Media, "Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions", 2000.
11. Schumann, Walter, "Minerals of the World. Sterling", 2008.
12. Heiserman, David L., "Exploring Chemical Elements and Their Compounds. New York: Tab Books", 1992.
13. R.G. Cawthorn, "The platinum and palladium resources of the Bushveld Complex", South African Journal of Science 95, 1999.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Μανουσάκης, Γεώργιος Ε. "Γενική και Ανόργανη Χημεία", 1994.
2. Μανωλκίδης, Κ.· Μπέζας, Κ., "Στοιχεία Ανόργανης Χημείας" (14η έκδοση), 1984.
3. Καζάκης Ν., Βαβελίδης Μ., "Ρ.Γ.Μ Μέταλλα της ομάδας του Λευκόχρυσου", Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τμήμα Γεωλογίας, σελίδες 1–23, 2006.
4. Μαρία Οικονόμου, "Πηγές, χρήση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (PGE)", 2008.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

1. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121008666>
2. <http://www.webmineral.com/chem/Chem-Pd.shtml>
3. https://issuu.com/globalrefininggroup/docs/how_are_platinum_group_metals_extracted
4. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/platinum-group-metal>
5. https://www.researchgate.net/publication/278654405_Analysis_of_Platinum_Group_Elements_in_Environmental_Samples_A_Review
6. <https://www.capitalinvest.gr/index.php/agores/commodities/105-precious-metals>
7. <https://www.dailymetalprice.com/metalpricescurr.php>