

Προσδιορισμός Μετάλλων σε πόσιμα ύδατα με Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Γκότσης Γεώργιος(201300025), Τσεσμελής Αποστόλης(200900088)

Πτυχιακή Εργασία

Αθήνα 2016

Περιεχόμενα

1) ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	2
2) ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
3) ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
a. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: Το Νερό.....	4
b. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Η νομοθεσία για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης.....	12
c. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Τα μέταλλα της επικύρωσης.....	16
d. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: Η επικύρωση μιας μεθόδου χημικής ανάλυσης....	24
e. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Μέθοδοι Ανάλυσης Νερού για Ανίχνευση Μετάλλων.....	32
f. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: Η τεχνική ICP-MS.....	41
4) ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	66
5) ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	75
6) ΜΕΡΟΣ ΙV: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	86
7) ΜΕΡΟΣ V: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μας ανατέθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας κ. Θωμαΐδη Νικόλαο, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2016-2017, στα πλαίσια των προπτυχιακών μας σπουδών στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών στο τμήμα Χημείας.

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό την επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού 8 μετάλλων (Be, P, Ti, V, Ag, Tl, Th, U) σε δείγματα πόσιμου νερού με τη μέθοδο φασματομετρίας μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS). Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο διαπιστευμένο κατά ISO 17025 από το Ε.ΣΥ.Δ. Χημικό Εργαστήριο του Κέντρου Βιολογικών Ερευνών του Στρατού (Κ.ΒΙ.Ε.Σ.).

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ειλικρινείς μας ευχαριστίες στον κύριο *Θωμαΐδη Νικόλαο*, Αναπληρωτή Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών και επιβλέποντα της ερευνητικής εργασίας για την ανάθεση αυτής της μελέτης, καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή του, την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την διάρκεια της εκπόνησης και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Θα θέλαμε, επίσης, να ευχαριστήσουμε θερμά τον κύριο *Νησιανάκη Παύλο*, Διευθυντή του Χημικού Εργαστηρίου του Κ.ΒΙ.Ε.Σ., για την καθοδήγησή του, τις πολύτιμες συμβουλές, τη συμπαράστασή του καθώς και την πολύτιμη βοήθεια που μας προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κύριο *Ζούκατα Ιωάννη*, Διευθυντή των εργαστηρίων του Κ.ΒΙ.Ε.Σ., που μας έδωσε την ευκαιρία να εργαστούμε σε ένα άλλο εργαστήριο, εκτός του πανεπιστημίου, για την πτυχιακή μας εργασία και να λάβουμε νέες εμπειρίες, καθώς και τους κοντινούς μας ανθρώπους που μας συμπαράσταθηκαν και μας στήριξαν σε όλη της διάρκεια αυτής της εργασίας.

Γκότσης Γεώργιος

Τσεσμελής Αποστόλης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό την επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού 8 μετάλλων (Be, P, Ti, V, Ag, Tl, Th, U) σε δείγματα πόσιμου νερού με τη μέθοδο φασματομετρίας μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).

Συγκεκριμένα, τα πειράματα επικύρωσης πραγματοποιήθηκαν σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την πιστότητα (επαναληψιμότητα), την ακρίβεια (ανάλυση CRM, πειράματα ανάκτησης), τη γραμμικότητα (συντελεστής συσχέτισης, εύρος, τυχαίο σφάλμα) και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου. Στην δεύτερη φάση έγιναν πειράματα για την πιστότητα (αναπαραγωγιμότητα) της μεθόδου.

Τέλος, και αφού είχε πραγματοποιηθεί η επικύρωση της μεθόδου, δείγματα πόσιμων υδάτων από όλη την έκταση της χώρας αναλύθηκαν με τη μέθοδο με σκοπό τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε μέταλλα. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε μετά από οξίνιση όλων των δειγμάτων με διάλυμα πυκνού HNO_3 (για τη σωστή συντήρησή τους).

Στα αποτελέσματα της ανάλυσης έγινε σύγκριση με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που ορίζονται σαφώς από τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 98/83 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο οποίος εφαρμόζεται αυτή τη στιγμή από το Ελληνικό κράτος.

Γενικά, στα περισσότερα δείγματα πόσιμων νερών οι περιεκτικότητες των μετάλλων ήταν σύμφωνες με την νομοθεσία. Έτσι, το πόσιμο νερό των δειγμάτων από τις περιοχές αυτές κρίνεται κατάλληλο για πόση και για ανθρώπινη χρήση, σχετικά με την περιεκτικότητα των δειγμάτων αυτών σε μέταλλα, και στις περιπτώσεις που τα δείγματα δεν είναι σύμφωνα με τα όρια της ισχύουσας νομοθεσίας επιβάλλεται η χρήση μέτρων για την ελάττωση των ποσοτήτων των συγκεκριμένων μετάλλων, ώστε να μην δημιουργηθούν μακροπρόθεσμα προβλήματα υγείας.

ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Το Νερό

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ^{[1], [2], [3], [4], [6], [14], [16]}

Το νερό και τα υδάτινα συστήματα στον πλανήτη, αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ζωντανών οργανισμών και ο ρόλος τους είναι πολύ σημαντικός για την βιοποικιλότητα, την διατήρηση ευαίσθητων οικοσυστημάτων και των βιογεωλογικών κύκλων. Υπολογίσθηκε ότι η ποσότητα νερού (υγρό, στερεό πάγος, και σε αέρια μορφή) στην επιφάνεια του πλανήτη μας είναι περίπου $14.000 \cdot 10^{21} \text{Kg}$, εκ των οποίων το 98% βρίσκεται υπό μορφή θαλασσινού νερού, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του υπολοίπου (γλυκό νερό) με μορφή πάγων και χιονιού. Η ποσότητα των γλυκών νερών (ποτάμια, λίμνες, υγρότοποι) υπολογίζεται σε $2.5 \cdot 10^{18} \text{kg}$, ενώ το νερό υπό μορφή υδρατμών στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται σε $1.7 \cdot 10^{16} \text{Kg}$. Επίσης, υπάρχουν σημαντικά αποθέματα υπόγειων νερών που έχουν εγκλωβισθεί εδώ και αιώνες σε στεγανά υπόγεια διαμερίσματα του εδάφους της γης και υπολογίζονται σε $250.000 \cdot 10^{17} \text{Kg}$. Το θαλάσσιο νερό είναι η μεγάλη πλειοψηφία των αποθεμάτων νερού στον πλανήτη και καλύπτουν το 71% της επιφάνειας της Γης, ενώ το ποσοστό κάλυψης από τα εσωτερικά γλυκά νερά δεν ξεπερνάει το 2% της επιφάνειας. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο γεωχημικός κύκλος του νερού.



Εικόνα 1 (πηγή: www.123rf.com/photo_15805761_world-with-water-inside.html)



ΕΙΚΟΝΑ 2: ο κύκλος του νερού

(πηγή:https://el.wikipedia.org/wiki/Κύκλος_του_νερού)

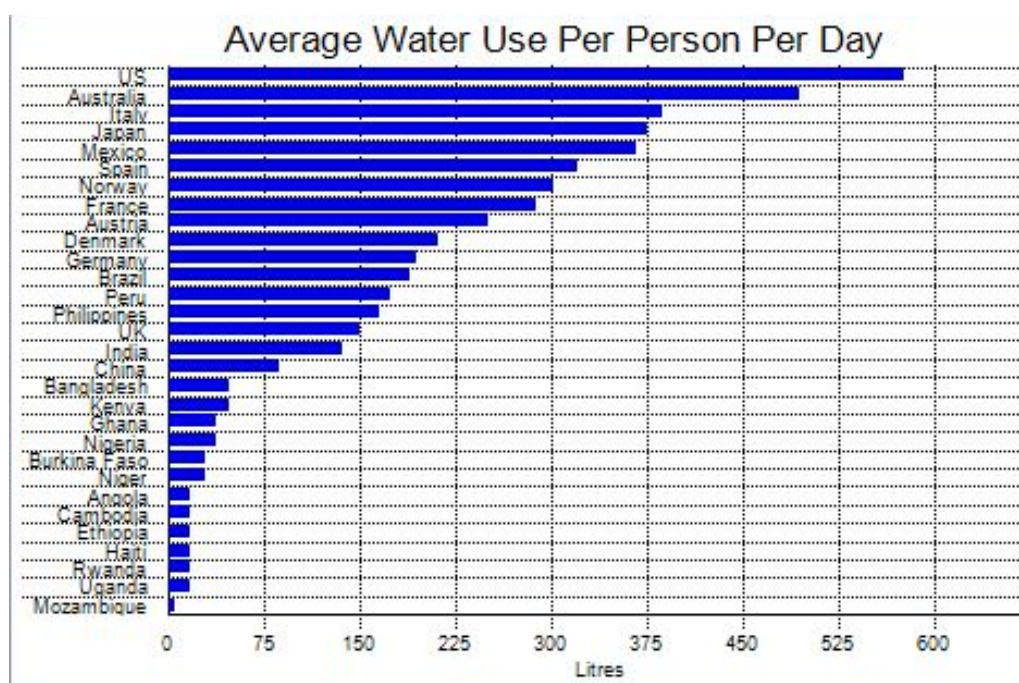
Τα υδάτινα συστήματα εκφράζονται συνδέονται και αλληλοεξαρτώνται από τον υδρολογικό κύκλο του νερού, που περιλαμβάνει αρκετές χωριστές υδάτινες μάζες που υποδιαιρούνται σε μικρότερες ανάλογα με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά: ωκεανοί, θάλασσες, λίμνες, ποταμοί, χείμαρροι, λιμνοθάλασσες, παράκτιες περιοχές, υγρότοποι, υδρατμοί της ατμόσφαιρας και υπόγεια νερά. Υπάρχει σημαντική διασύνδεση της λιθόσφαιρας με την υδρόσφαιρα και μετατροπές ή επεμβάσεις (μετατροπές δασών ή υγροτόπων σε αγροτικές εκτάσεις) που μειώνουν την εξάτμιση των νερών επηρεάζει το μικροκλίμα της περιοχής, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των εδαφών, τη συσσώρευση ιζημάτων και την αλλαγή των χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των υδατινών συστημάτων.

Το νερό από την αρχή της ιστορίας του πλανήτη μας έπαιξε πρωτεύοντα ρόλο στην ανάπτυξη της ζωής. Στα πρώτα βήματα της εξέλιξης της πρωτόγονης ζωής το νερό έπαιξε σημαντικό ρόλο υποστρώματος για τις μεταβολικές διεργασίες και με την απορρόφηση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας (UV-B) προστάτευσε τα ευαίσθητα έμβια όντα. Οι πρώτοι ανθρώπινοι οικισμοί δημιουργήθηκαν κοντά σε λίμνες και ποτάμια για να χρησιμοποιήσουν το πόσιμο νερό τους. Το νερό αποτέλεσε τον καθοριστικό πόλο σταθερότητας των κοινωνιών αυτών, τόσο για την ανθρώπινη διατροφή και υγιεινή όσο και για τις γεωργικές καλλιέργειες

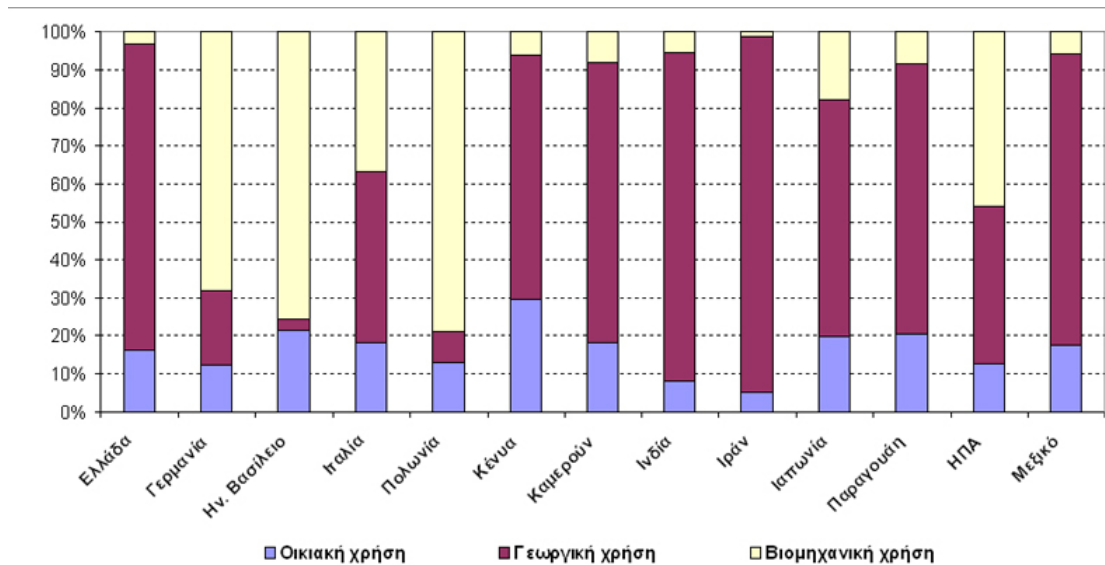
και το πότισμα των ζώων. Πολλοί πολιτισμοί εξαφανίστηκαν απο έλλειψη κυρίως νερού.

Η σπουδαιότητα του καθαρού νερού για τον άνθρωπο ήταν βασικά για το πόσιμο νερό. Η υγιεινή του νερού συνδέθηκε κυρίως με τη μικροβιακή μόλυνση από μικροοργανισμούς που προκαλούσαν λοιμώδη και παρασιτικά νοσήματα και αποτέλεσαν τη βασική αιτία της υψηλής βρεφικής και παιδικής θνησιμότητας, της περιοδικής εμφάνισης μαζικών θανάτων και επιδημιών και του εξαιρετικά χαμηλού μέσου όρου ζωής του ανθρώπου, ακόμη και μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Η διάθεση καθαρού πόσιμου νερού με σύστημα υδροδότησης και εγκατάσταση αποχετευτικού συστήματος υγρών αποβλήτων σε αστικές περιοχές αποτέλεσε τον κυριότερο παράγοντα δραματικής μείωσης της θνησιμότητας από λοιμώδη νοσήματα και αύξηση του προσδόκιμου επιβίωσης κατα 30 χρονιά.

Όσο η κατανάλωση του νερού για τις διάφορες ανάγκες του ανθρώπου διαφέρει από χώρα σε χώρα, τόσο όσον αφορά τη ποσότητα, όσο και τις χρήσεις.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1: κατανάλωση νερού ανά χώρα (2010) (πηγή: www.data360.org)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2: χρήσεις νερού ανά χώρα

(πηγή: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html>)

Τα περισσότερα προβλήματα στην ποιότητα του πόσιμου νερού, κυρίως στις μικρές κοινότητες, απορρέουν από μολύνσεις κοπρανόδους προέλευσης. Αρκετές φορές όμως, παρουσιάζονται σοβαρά προβλήματα από χημική ρύπανση, που οφείλεται σε φυσικές ή ανθρώπινες πηγές. Για τη διερεύνηση αυτών των περιπτώσεων πρέπει να γίνουν χημικές αναλύσεις. Ωστόσο, θα ήταν πολύ δαπανηρό και χρονοβόρο να προσδιορισθούν πολλές παράμετροι και σε συνεχή βάση, ιδίως σε υδρεύσεις μικρών πληθυσμών. Γι' αυτό το λόγο οι παράμετροι που συνιστώνται για την παρακολούθηση της ποιότητας του πόσιμου νερού, είναι εκείνες που θα καθορίσουν την υγιεινή και ασφάλεια του συστήματος ύδρευσης.

Η Υγειονομική Διάταξη αναφέρει τις παρακάτω παραμέτρους, που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους ελέγχους:

- ✓ Ο Ελάχιστος έλεγχος, E1, περιλαμβάνει: Οσμή, Γεύση, Αγωγιμότητα, Υπολειμματικό χλώριο, Μικροβιολογικά.
- ✓ Ο Έλεγχος ρουτίνας, E2, περιλαμβάνει: Οσμή, Γεύση, Θολερότητα, Αγωγιμότητα, ρΗ, Υπολειμματικό χλώριο. Νιτρικά, Νιτρώδη, Αμμωνία, Μικροβιολογικά.
- ✓ Ο Περιοδικός έλεγχος, E3, περιλαμβάνει: τον E2 και άλλες παραμέτρους.

- ✓ Ο Έκτακτος έλεγχος, Ε4, γίνεται σε ειδικές περιπτώσεις ή ατυχήματα. Η αρμόδια αρχή καθορίζει τις παραμέτρους ανάλογα με ης συνθήκες.

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ^[15]

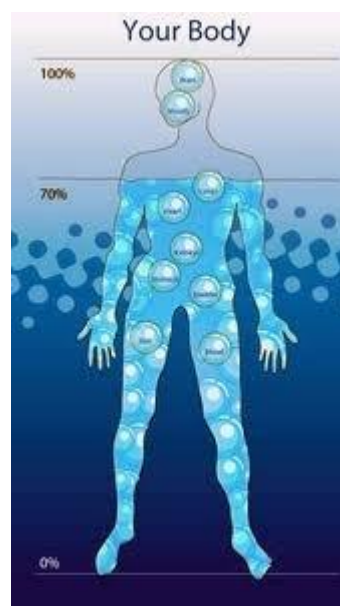
[17], [25], [26], [27]

Το νερό αποτελεί το βασικότερο συστατικό στον ανθρώπινο οργανισμό. Η καθημερινή και συνεχής πρόσληψη νερού είναι απολύτως απαραίτητη και ζωτικής σημασίας. Ο άνθρωπος μπορεί να επιβιώσει 70 μέρες χωρίς τροφή, αλλά όχι πάνω από 15 μέρες χωρίς νερό. Ως ποσοστό επί του σωματικού βάρους, το νερό ποικίλει από άνθρωπο σε άνθρωπο, ανάλογα με την αναλογία μυϊκού προς λιπώδη ιστό και συνήθως αποτελεί το 60% του σωματικού βάρους σ' έναν ενήλικα άντρα και το 50% σε μία γυναίκα. Από αυτό τα 2/3 περίπου βρίσκονται ενδοκυτταρικά, μέσα δηλαδή στα κύτταρα μας και το υπόλοιπο εξωκυτταρικά (20% του βάρους του σώματος). Το εξωκυττάριο υγρό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση σε όλη την έκταση του ανθρώπινου σώματος. Αναμιγνύεται γρήγορα με την κυκλοφορία του αίματος, οπότε διαχέεται ανάμεσα στο αίμα και το υγρό των ιστών. Επίσης, περιέχει ιόντα και τις θρεπτικές ουσίες που χρειάζονται τα κύτταρα για τη διατήρηση της λειτουργίας τους. Χωρίζεται σε τρία επιμέρους υγρά που καταλαμβάνουν τους ανάλογους χώρους σώματος:

1. Το διάμεσο ή κυρίως εξωκυττάριο υγρό, ή μεσοκυττάριο υγρό το οποίο αποτελεί το 15% του βάρους σώματος.
2. Το πλάσμα το οποίο αποτελεί το 4,5% του βάρους σώματος και
3. Τα διακυτταρικά υγρά, όπως το εγκεφαλικό, το αρθρικό, ορισμένα αδενικά εκκρίματα, ενδοφθάλμιο, περικαρδιακό υγρό κ.α., τα οποία αποτελούν το 0,5% του βάρους σώματος.

Οι διαφορές μεταξύ διαμέσου υγρού και πλάσματος οφείλονται στις συγκεντρώσεις των πρωτεϊνών στο πλάσμα. Γενικά μέσα στο νερό είναι διαλυμένες διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες. Από αυτές άλλες είναι ηλεκτρολύτες και άλλες όχι (όπως το σάκχαρο, οι πρωτεΐνες των ούρων κ.α.), και το φορτίο των ιόντων τους επηρεάζει την φυσικοχημική κατάσταση του οργανισμού. Η ποσότητα του νερού στο σώμα των υγιών ανθρώπων μένει σταθερή (γύρω στο 75% του όγκου του σώματος), αφού το ποσό που προσλαμβάνεται εξισώνεται με αυτό που αποβάλλεται και οι

επί μέρους χώροι που αναφέραμε παραπάνω βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία. Το νερό, επίσης, είναι απαραίτητο για τις φυσιολογικές διεργασίες της πέψης, της απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών και της αποβολής άλλων μη χρήσιμων ουσιών, της εγκεφαλικής λειτουργίας όπως προαναφέραμε, αφού τα 3/4 του εγκεφάλου είναι νερό, ενώ βοηθά και στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του σώματος. Επιπλέον διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στη δομή και λειτουργία του κυκλοφορικού συστήματος. Το σώμα δεν έχει την ικανότητα να δημιουργεί αποθήκες νερού, συνεπώς, η ποσότητα νερού που χάνεται μέσα σε ένα εικοσιτετράωρο θα πρέπει να αναπληρώνεται μέσα στην ημέρα. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, μια λογική σύσταση βασιζόμενη στις ενεργειακές ανάγκες είναι 1mL H₂O Kcal πρόσληψης. Δηλαδή, αν κάποιος ενήλικας καταναλώνει 2500 Kcal σε μια ημέρα, οι ημερήσιες ανάγκες του σε νερό θα είναι 2,51ίτ. Με άλλον τρόπο, αυτό μεταφράζεται σε 35mL H₂O/Kg Σ.Β. σε ενήλικους και σε 50-60mL H₂O/Kg σε παιδιά. Αξίζει να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να προσληφθεί επίσης είτε μέσω των τροφών οι οποίες ανάλογα την προέλευση τους έχουν και την ανάλογη ποσότητα νερού, είτε μέσω ροφημάτων ποτών, αναψυκτικών κ.α. Επομένως, ένας ενήλικος με σωματικό βάρος 70Kg χρειάζεται καθημερινά περίπου 2450mL υγρών, ενώ για ένα παιδί 30Kg απαιτούνται περίπου 1500-1800mL υγρών. Οι ανάγκες των νεογνών είναι ακόμα μεγαλύτερες και κυμαίνονται περίπου σε 150mL H₂O/Kg Σ.Β., λόγω της μειωμένης ικανότητας των νεφρών τους να χειρίζονται μεγάλο όγκο νερού και της υψηλής περιεκτικότητας νερού στο σώμα τους.



Εικόνα 2: (πηγή: http://ener-gie.com/h2o-water_molecule.html)

Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες ο άνθρωπος αποβάλλει περίπου 2-2.5L/24h. Από αυτά τα 1.4L είναι τα πόσιμα υγρά, το 0.7L από τις τροφές και περίπου 0.2L από το νερό που προέρχεται από ης καύσεις των τροφών. Η κύρια οδός αποβολής είναι τα ούρα και σε μικρότερο βαθμό τα κόπρανα και ο ιδρώτας. Φυσικά τα δεδομένα αλλάζουν σε ένα ιδιαίτερο θερμό περιβάλλον όπου ο ιδρώτας παίζει σημαντικότερο ρόλο στην αποβολή νερού καθώς είναι κυρίας σημασίας για τη διαδικασία της θερμορύθμισης. Από την αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος λόγω υψηλών

εξωτερικών θερμοκρασιών ή έντονης άσκησης προκαλείται εφίδρωση. Τα κύτταρα του εγκεφάλου που ελέγχουν την εφίδρωση ενεργοποιούνται και οι ιδρωτοποιοί αδένες εκκρίνουν νερό στο δέρμα όπου και εξατμίζεται, μειώνοντας τη θερμοκρασία του σώματος. Η διαδικασία αυτή αυξάνει τη συγκέντρωση αλατιού στο αίμα, προκαλώντας την αίσθηση της δίψας. Αν δεν αναπληρωθεί το νερό οι κανονικές σωματικές λειτουργίες καταρρέουν.

Σε περιπτώσεις που δεν καλύπτονται οι ανάγκες του οργανισμού σε νερό επέρχεται σταδιακή αφυδάτωση τα συμπτώματα της οποίας είναι:

- ✓ Μείωση του όγκου του αίματος
- ✓ Μείωση της αρτηριακής πίεσης
- ✓ Αύξηση του καρδιακού ρυθμού
- ✓ Μείωση της καρδιαγγειακής λειτουργίας
- ✓ Μείωση του ενδοκυτταρικού υγρού
- ✓ Μείωση στα επίπεδα της ενέργειας και
- ✓ Αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος

Αντίθετα, υπερβολική κατανάλωση μπορεί να προκαλέσει κράμπες, και μπορεί να οδηγήσει τελικά σε ανισορροπία ηλεκτρολυτών εξαιτίας της όσμωσης, προκαλώντας πονοκέφαλο, σύγχυση και πιθανόν κώμα.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ^{[5], [7], [18]}

Το νερό εκτός από την κοινή του ονομασία είναι γνωστό και ως ύδωρ, οξείδιο του υδρογόνου, και οξάνιο (κατά IUPAC). Είναι υγρό, ενώ έχει εμφάνιση διαυγή, δηλαδή είναι άχρωμο. Παρουσιάζει σημείο τήξεως στους 0 °C στο οποίο και στερεοποιείται και σημείο ζέσεως στους 100 °C. Ο Χημικός του τύπος είναι H₂O.

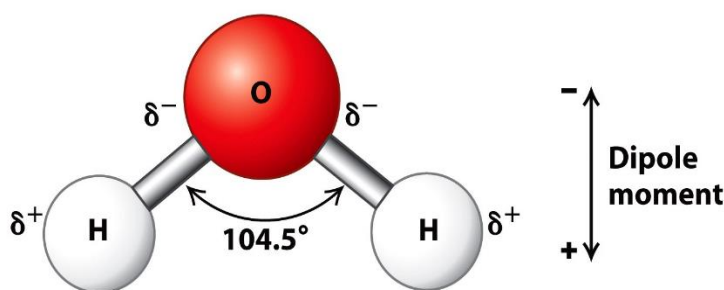
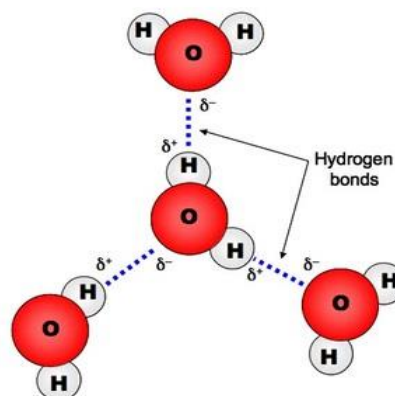


Figure 2-5
Molecular Cell Biology, Sixth Edition
© 2008 W. H. Freeman and Company

Εικόνα 4: Το μόριο του νερού (πηγή: Molecular Cell Biology, Sixth Edition, 2008, W. H. Freeman and Company)

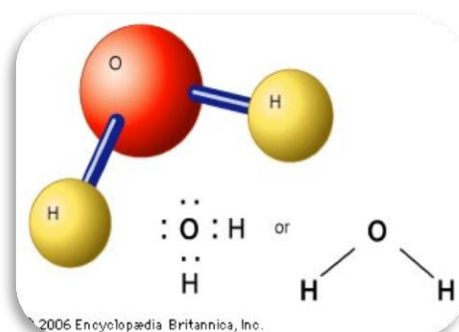
Στη διαμοριακή σύνδεση των μορίων του νερού μέσω δεσμών υδρογόνου οφείλονται κάποιες από τις πιο χαρακτηριστικές του ιδιότητες, όπως το υψηλό σημείο βρασμού, το υψηλό σημείο τήξης, ο υψηλός συντελεστής

επιφανειακής τάσης. κ.ά. Η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του κάνει το νερό ιδανικό διαλύτη των ουσιών, που βρίσκονται με μορφή ιόντων, αλλά και των ενώσεων, που φέρουν πολικές ομάδες (-OH, -NH₂, -COOH). Λόγω αυτών των ιδιοτήτων το νερό έχει την τάση να δεσμεύεται σε μεγάλο ή μικρό βαθμό από συστατικά των τροφίμων και να χάνει σε μεγάλο (ισχυρά δεσμευμένο) ή μικρό (ασθενώς δεσμευμένο) βαθμό την ανεξαρτησία του. Στην πράξη μειώνεται η ευκινησία του και η ικανότητα του να δρα ως διαλύτης. Μέτρο της ανεξαρτησίας του είναι η ενεργότητα του νερού (water activity, a_w), που ορίζεται ως το κλάσμα της τάσης (μερικής πίεσης) των υδρατμών του τροφίμου (P), προς την τάση των υδρατμών του καθαρού νερού (P₀). μετροημένες στην ίδια θερμοκρασία.



Εικόνα 5: Δεσμοί Υδρογόνου (πηγή:<http://www.vce.bioninja.com.au/aos-1-molecules-of-life/biomolecules/inorganic-molecules.html>)

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νερών είναι αποτέλεσμα σημαντικών ισορροπιών που επήλθαν μετά από αιώνες. Τα νερά αλληλεπιδρούν με την ατμόσφαιρα και τα εδάφη. Ανάλογα με την αλατότητα των νερών, τα θρεπτικά υλικά και την θερμοκρασία, τα υδάτινα συστήματα χαρακτηρίζονται από μεταβολικές και φυσικοχημικές αλλαγές που έχουν μελετηθεί επισταμένα από την χημεία του νερού, την ωκεανογραφία και άλλες εξειδικευμένες περιβαλλοντικές επιστήμες. Όπως γίνεται αντιληπτό, πολλοί από τους φυσικοχημικούς παράγοντες του νερού, αποτελούν και δείκτες ποιότητας του νερού, οι οποίοι, μαζί με τις παραμέτρους που αφορούν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τις ανεπιθύμητες ουσίες (σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία).



Εικόνα 6: Δομή του μορίου του νερού (πηγή: Encyclopædia Britannica)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Η νομοθεσία για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης^{[12], [37],}

[38], [39]

Πολύ σημαντικό μέρος των χημικών αναλύσεων είναι η συσχέτιση των αποτελεσμάτων, που έχουν προκύψει από την χημική ανάλυση, με την αντίστοιχη νομοθεσία, έτσι ώστε να αποφασισθεί αν αυτά είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν (στην συγκεκριμένη περίπτωση αν είναι κατάλληλο το νερό ως προς την περιεκτικότητά του σε μέταλλα, ώστε να θεωρηθεί κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση) στις οποιεσδήποτε εφαρμογές τους.

Ως κατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση χαρακτηρίζεται το νερό που είναι καθαρό από φυσική, χημική, βιολογική και μικροβιολογική άποψη και μπορεί να καταναλώνεται χωρίς να κινδυνεύει η υγεία του ανθρώπου. Το νερό πρέπει να είναι άχρωμο, άοσμο, δροσερό και με ευχάριστη γεύση. Δεν πρέπει να έχει μεγάλη σκληρότητα, δεν πρέπει να περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικών ουσιών, βαρέων μετάλλων ούτε και παθογόνα παράσιτα ή μικρόβια. Η θερμοκρασία του νερού πρέπει να είναι σταθερή στους 10-15° C. Σύμφωνα με την Υγειονομική Διάταξη, "πόσιμο νερό" νοείται το νερό που χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε με προηγούμενη επεξεργασία, είτε όχι οποιαδήποτε και αν είναι η προέλευση του.

Για να έχουμε πόσιμο νερό όπως περιγράφεται πιο πάνω, έχει θεσπιστεί σε Ευρωπαϊκό επίπεδο η κοινοτική οδηγία 98/83/ΕΚ. Η κάθε χώρα-μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης οφείλει να εναρμονιστεί με αυτόν τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό, όπως έκανε και η χώρα μας με τις Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις Υ2/2600/2001 και ΔΥΓ2/ΓΤΤ 38295/2007. Η παραπάνω κοινοτική οδηγία αποσκοπεί στην προστασία της υγείας του κοινού με την καθιέρωση κριτηρίων υγιεινής και καθαριότητας στα οποία πρέπει να ανταποκρίνεται το πόσιμο νερό στην κοινότητα. Η κοινοτική οδηγία ισχύει για όλα τα νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, εξαιρουμένων των φυσικών μεταλλικών νερών και των θεραπευτικών νερών.

Τα κράτη μέλη πρέπει να μεριμνούν για τα παρακάτω: να μην περιέχονται μικροοργανισμοί, παράσιτα ή κάθε άλλη ουσία σε συγκέντρωση τέτοια που μπορεί να δημιουργήσει κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων και να τηρούνται οι ελάχιστες απαιτήσεις

(μικροβιολογικές, χημικές και ραδιενεργές παράμετροι) που καθορίζονται σε αυτή.

Επίσης, επιβάλεται στα κράτη μέλη η υποχρέωση να ελέγχουν τακτικά την ποιότητα των νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, ακολουθώντας τις προσδιοριζόμενες αναλυτικές μεθόδους στην οδηγία ή άλλες ισοδύναμες μεθόδους. Σε περίπτωση μη τήρησης των παραμετρικών τιμών, τα εκάστοτε ενδιαφερόμενα κράτη μέλη μεριμνούν για τη λήψη των απαραίτητων διορθωτικών μέτρων, για να αποκαταστήσουν την ποιότητα του νερού. Ανεξάρτητα από την τήρηση ή μη τήρηση των παραμετρικών τιμών, τα κράτη μέλη απαγορεύουν τη διάθεση πόσιμου νερού ή περιορίζουν τη χρήση ή και λαμβάνουν κάθε απαραίτητο μέτρο αν διαπιστώσουν ότι το νερό αυτό παρουσιάζει ενδεχομένως κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Οι καταναλωτές ενημερώνονται για τα εν λόγω μέτρα.

Τουλάχιστον κάθε πέντε χρόνια, η Επιτροπή επανεξετάζει τις καθορισμένες από την Οδηγία παραμέτρους υπό το φως των τεχνολογικών και επιστημονικών εξελίξεων. Στην αποστολή αυτή συνεπικουρείται από επιτροπή συγκροτούμενη από εκπροσώπους των κρατών μελών. Κάθε τρία χρόνια, τα κράτη μέλη δημοσιεύουν έκθεση προς τους καταναλωτές σχετικά με την ποιότητα του πόσιμου νερού. Με βάση τις εκθέσεις αυτές, η Επιτροπή εκπονεί μια συνθετική έκθεση για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης στην Κοινότητα. Σε προθεσμία πέντε ετών το αργότερο, τα κράτη μέλη λαμβάνουν τα απαραίτητα μέτρα για να εξασφαλίσουν ότι η ποιότητα του νερού είναι σύμφωνη προς τις διατάξεις της οδηγίας. Η προθεσμία αυτή μπορεί, σε εξαιρετικές περιπτώσεις, να παραταθεί για περίοδο που δεν ξεπερνά τα τρία χρόνια.

Στην νομοθεσία αναφέρονται αναλυτικά οι παράμετροι που πρέπει να εξετάζονται για την διαπίστωση της ποιότητας του νερού. Χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: μικροβιολογικές, χημικές και ενδεικτικές (φυσικοχημικές, οργανοληπτικές...) παράμετροι για τις οποίες καθορίζεται επακριβώς η παραμετρική τιμή, η οποία στην ουσία αποτελεί το ανώτατο αποδεκτό όριο για την εκάστοτε παράμετρο. Στα πλαίσια των προβλεπομένων στην παρ.5 του άρθρου 7 και προκειμένου να συμπληρωθεί ανάλογα με τις ανάγκες η εξέταση ποιότητας του πόσιμου νερού είναι σκόπιμο να ερευνηθούν μεταξύ των άλλων εκτός από τις παραμέτρους του

Παραρτήματος Ι και κάποιες άλλες συμπληρωματικές παράμετροι που ορίζονται επακριβώς. Επίσης, αναφέρονται και ορισμένα χαρακτηριστικά ποιότητας, τα όρια % ορθότητας, % πιστότητας και ανίχνευσης, που θα θεωρούνται αποδεκτά για τη μέθοδο ανάλυσης που θα χρησιμοποιηθεί για να αναλυθεί η εκάστοτε παράμετρος σε δείγματα νερού.

Παράλληλα, ορίζονται και οι παράμετροι για τις οποίες δεν καθορίζεται μέθοδος ανάλυσης και είναι οι ακόλουθες: χρώμα, οσμή, γεύση, συνολικός οργανικός άνθρακας, θολότητα.

Η κοινοτική οδηγία 98/83/ΕΚ προβλέπει τη δυνατότητα για τα κράτη μέλη να θεσπίζουν παρεκκλίσεις στις παραμετρικές τιμές μέχρι κάποια μέγιστη τιμή, υπό την προϋπόθεση ότι: η παρέκκλιση δεν συνιστά κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, δεν υπάρχει άλλος ενδεδειγμένος τρόπος για να διατηρηθεί η διάθεση πόσιμου νερού σε μια συγκεκριμένη περιοχή, η παρέκκλιση πρέπει να είναι περιορισμένης το δυνατόν χρονικής διάρκειας και να μη ξεπερνά τα τρία χρόνια, είναι δυνατή η ανανέωση της παρέκκλισης για δύο πρόσθετες περιόδους των τριών ετών. Τα νερά που πωλούνται σε φιάλες ή σε δοχεία δεν μπορούν να τύχουν παρεκκλίσεων. Έτσι, για παράδειγμα, έχει γίνει παρέκκλιση για αρσενικό στους Δήμους Αξιού, Χαλάστρας, Τρίγλιας και Καλλικράτειας ΝΑ Θεσ/νίκης και Χαλκιδικής για το αρσενικό που η παραμετρική τιμή είναι 10μg/L, ενώ σύμφωνα με την εθνική νομοθεσία αυτή ορίζεται ως 35 μg/L.(Αριθ. Δ.ΥΓ2/5932).

Στην νομοθεσία ορίζονται τα ανώτατα όρια για πολλά μέταλλα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αναλυτικά.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΧΗΜΙΚΟ ΣΥΜΒΟΛΟ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΑ
Αντιμόνιο	Sb	5,0	μg/L
Αρσενικό	As	10	μg/l
Βόριο	B	1,0	mg/L
Κάδμιο	Cd	5,0	μg/L
Χρώμιο	Cr	50	μg/L
Χαλκός	Cu	2,0	mg/L
Μόλυβδος	Pb	10	μg/L
Υδράργυρος	Hg	1,0	μg/L
Νικέλιο	Ni	20	μg/L
Σελήνιο	Se	10	μg/L

Αργίλιο	Al	200	μg/L
Σίδηρος	Fe	200	μg/L
Μαγγάνιο	Mn	50	μg/L
Νάτριο	Na	200	mg/L
Άργυρος	Ag	10	μg/L
Φωσφόρος (P2O5)	P	5	mg/L
Κάλιο	K	12	mg/L

Πίνακας 1: Παραμετρικές Τιμές (Οδηγία 98/83/Ε.Κ.)

Όπως γίνεται φανερό και από τον παραπάνω πίνακα για δύο από τα μέταλλα στα οποία έγινε επικύρωση μεθόδου χημικής ανάλυσης από την πτυχιακή μας στο χημικό εργαστήριο του Κ.ΒΙ.Ε.Σ. προσδιορίζονται σαφή όρια από την νομοθεσία (φαίνονται με έντονα γράμματα στον πίνακα).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά επιδόσεων για ορισμένες παραμέτρους (που είναι μέταλλα) σύμφωνα με τον Ε.Κ.98/83.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΟΡΘΟΤΗΤΑ % της παραμετρικής τιμής	ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ % της παραμετρικής τιμής	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ % της παραμετρικής τιμής
Αντιμόνιο	25	25	25
Αρσενικό	10	10	10
Βόριο	10	10	10
Κάδμιο	10	10	10
Χρώμιο	10	10	10
Χαλκός	10	10	10
Μόλυβδος	10	10	10
Υδράργυρος	20	10	20
Νικέλιο	10	10	10
Σελήνιο	10	10	10
Αργίλιο	10	10	10
Σίδηρος	10	10	10
Μαγγάνιο	10	10	10
Νάτριο	10	10	10
Άργυρος	10	10	10
Φωσφόρος (P2O5)	10	10	10
Κάλιο	10	10	10

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά Επιδόσεων (Οδηγία 98/83/Ε.Κ.)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Τα μέταλλα της επικύρωσης

Όπως αναφέρθηκε και στον πρόλογο, η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία έχει σαν σκοπό την επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού 8 μετάλλων (Be, P, Ti, V, Ag, Tl, Th, U) σε δείγματα πόσιμου νερού με τη μέθοδο φασματομετρίας μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS). Για τον λόγο αυτό, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται ορισμένες πληροφορίες για τα μέταλλα αυτά με σκοπό να τα γνωρίσουμε καλύτερα.

Βηρύλλιο (Be)^[29]

Το Βηρύλλιο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Be και ατομικό αριθμό 4 και ανήκει στις αλκαλικές γαίες. Έχει θερμοκρασία τήξης 1278°C και θερμοκρασία βρασμού 2970°C. Επειδή το Βηρύλλιο που παράγεται από τα άστρα είναι σχετικά βραχύβιο, είναι ένα χημικό στοιχείο σχετικά σπάνιο, τόσο στο σύμπαν όσο και στο φλοιό της Γης. Είναι ένα δυσθεές στοιχείο, που στη φύση υπάρχει μόνο σε ορυκτά, τα οποία είναι χημικές ενώσεις του με άλλα χημικά στοιχεία. Ως ελεύθερο μέταλλο, σε συνθήκες θερμοκρασίας 25°C και πίεσης 1 atm, το βηρύλλιο είναι ένα στερεό γκριζο σαν το ατσάλι, ισχυρό, ελαφρύ, εύθραυστο και τοξικό μέταλλο.



Εικόνα 7: Βηρύλλιο
(πηγή: [29])

Το βηρύλλιο είναι σχετικά τοξικό (κυρίως με εισπνοή), ιδιαίτερα η σκόνη που το περιέχει. Το βηρύλλιο είναι διαβρωτικό για τους ιστούς και μπορεί να προκαλέσει μια χρόνια και επικίνδυνη για τη ζωή του θύματος αλλεργική ασθένεια που ονομάζεται βηρυλλίαση, σε κάποια από τα άτομα που έρχονται σε επαφή μαζί του. Γενικά, η εκδήλωση αυτής της ασθένειας είναι σχετικά σπάνια εξαιτίας της μικρής ποσότητας του Βηρυλλίου που βρίσκεται στον πλανήτη μας. Το Βηρύλλιο είναι άγνωστο αν είναι απαραίτητο ή χρήσιμο για κάποια φυτική ή ζωική μορφή ζωής.

Φωσφόρος (P)^{[30], [19]}

Ο φωσφόρος είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο P, ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376 g/mol. Είναι ένα αμέταλλο που βρίσκεται σε δυο κύριες αλλομορφές, το λευκό φωσφόρο και τον ερυθρό φωσφόρο, αλλά εξαιτίας της μεγάλης του δραστηριότητας, ο φωσφόρος δεν

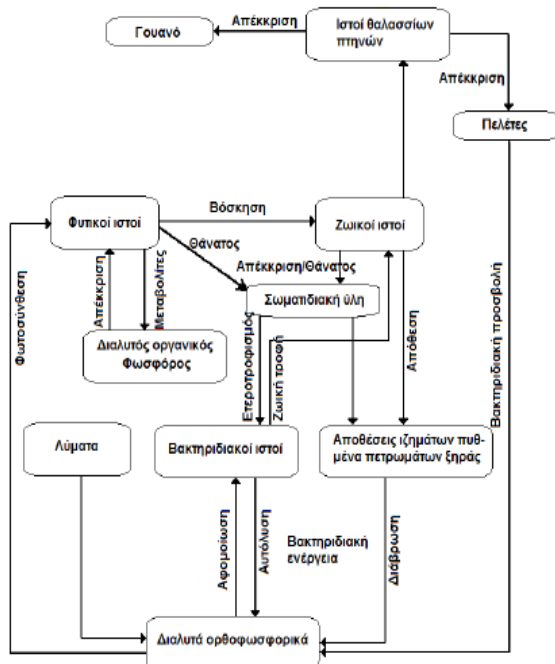
έχει βρεθεί ποτέ ως ελεύθερο χημικό στοιχείο στη Γη. Αντίθετα, ο φωσφόρος περιέχεται σε ορυκτά και σχεδόν πάντα βρίσκεται στην ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα του, δηλαδή στην +5, σε ανόργανα φωσφορικά πετρώματα.

Ο φωσφόρος, παράλληλα, είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή. Ο φωσφόρος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των οστών και των δοντιών, στην ανάπτυξη, στη συντήρηση και στην επισκευή των κυττάρων και των ιστών, στην ομαλή λειτουργία των νεφρών, των μυών, της καρδιάς, του νευρικού ιστού, του μεταβολισμού του σώματος. Επίσης, βοηθά το σώμα να συνθέσει ATP, ένα μόριο που το σώμα χρησιμοποιεί για να αποθηκεύει ενέργεια. Είναι απαραίτητος για την παραγωγή DNA και RNA, αφού είναι μέρος αυτών των μορίων. Συνεργάζεται αρμονικά με άλλες βιταμίνες και ανόργανα συστατικά, όπως βιταμίνες συμπλέγματος B, βιταμίνη D, ιώδιο, μαγνήσιο, ψευδάργυρο.

Ανεπαρκής λήψη φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αφύσικα χαμηλών επιπέδων φωσφόρου στον ορό του αίματος (υποφωσφαταιμία). Τα κύρια συμπτώματα περιλαμβάνουν απώλεια της όρεξης, ανησυχία, πόνο στα οστά και ευθραυστότητα, δυσκαμψία αρθρώσεων, κόπωση, ακανόνιστη αναπνοή, ευερεθιστότητα, μούδιασμα, αδυναμία, διαταραχές βάρους. Στα παιδιά, μπορεί να παρατηρηθεί επιβράδυνση της ανάπτυξης. Επειδή ο φωσφόρος βρίσκεται σε πάρα πολλά τρόφιμα σπάνια παρατηρείται έλλειψή του λόγω διατροφής, η μόνη περίπτωση να εμφανιστεί είναι στα τελευταία στάδια της λιμοκτονίας.

Η πιο επικίνδυνη συνέπεια ενός αφύσικα υψηλού επιπέδου φωσφόρου στο αίμα (υπερφωσφαταιμία) είναι η ασβεστοποίηση μη σκελετικών ιστών με κυριότερα τα νεφρά. Αυτή η απόθεση φωσφορικού ασβεστίου μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη των οργάνων. Επειδή τα νεφρά είναι πολύ αποτελεσματικά στο να εξαλείφουν την περίσσεια φωσφόρου από το κυκλοφορικό, η υπερφωσφαταιμία λόγω διατροφής είναι συνήθως πρόβλημα μόνο σε άτομα με βλάβη στα νεφρά (τελικό στάδιο νεφροπάθειας) ή υποπαραθυρεοειδισμό. Όταν η λειτουργία των νεφρών είναι μόνο το 20% της κανονικής μπορεί να προκαλέσει υπερφωσφαταιμία. Περιπτώσεις υπερφωσφαταιμίας έχουν, επίσης, παρατηρηθεί λόγω αυξημένης απορρόφησης στο έντερο φωσφορικών αλάτων τα οποία λαμβάνονται από το στόμα καθώς επίσης αλλά και λόγω απορρόφησης φωσφόρου με τη χρήση κλύσματος.

Ο φωσφόρος καταλήγει στα ύδατα μέσα από διάφορες διαδικασίες που συμπεριλαμβάνονται στον κύκλο του φωσφόρου, ο οποίος παρουσιάζεται στην διπλανή εικόνα. Όλες οι ενώσεις του φωσφόρου συναντώνται στα νερά είτε διαλυμένες, είτε σαν σωματίδια είτε στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών. Ο φώσφορος, όπως και το άζωτο, είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των αλγών και η περιεκτικότητά του στα νερά αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στον ευτροφισμό των επιφανειακών νερών. Η μεγαλύτερη ποσότητα ανόργανου φωσφόρου οφείλεται στα ανθρώπινα λύματα και προέρχεται από τη διάσπαση των πρωτεϊνών κατά τον



μεταβολισμό. Επίσης, υπάρχει **Εικόνα 8: Ο κύκλος του φωσφόρου (πηγή: [19])** σε πολλά απορροπαντικά, εντομοκτόνα και στα λιπάσματα. Τα λιπάσματα που περιέχουν φωσφόρο, τον χρειάζονται για να αναπληρώσουν το φωσφόρο που τα φυτά αφαιρούν από το έδαφος. Μικρά ποσά φωσφορικών εισέρχονται στα δίκτυα από την επεξεργασία του νερού, όπου χρησιμοποιούνται για να εμποδιστεί η διάβρωση στις σωληνώσεις και τα επικαθήματα στους λέβητες.

Τιτάνιο (Ti)^[31]

Το χημικό στοιχείο τιτάνιο, του οποίου το χημικό σύμβολο είναι Ti, έχει ατομικό αριθμό 22 και η σχετική ατομική μάζα του 47,867 g/mol, ενώ ανήκει στην 4η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 4η περίοδο, στο d-τομέα και στην 1η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει θερμοκρασία τήξης 1668°C και θερμοκρασία βρασμού 3287°C. Είναι ένα μέταλλο πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο, μικρής πυκνότητας. Το τιτάνιο είναι το 9ο πιο άφθονο στοιχείο και αποτελεί περίπου το 0,6 % w/w



Εικόνα 9: Τιτάνιο (πηγή: [31])

του στερεού φλοιού της Γης. Βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη.

Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Η ευρεία χρήση του σε ιατρικές εφαρμογές, αλλά και πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι είναι αδρανές και βιοσυμβατό τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Έχει παρατηρηθεί όμως ότι ορισμένες ενώσεις του αλλά και το ίδιο το μέταλλο, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στον ανθρώπινο οργανισμό. Για παράδειγμα, σύμφωνα με μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε από ερευνητές στο Κέντρο για τον Καρκίνο του UCLA's Jonsson παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) προκαλούν συστημικές γενετικές βλάβες σε ποντίκια. Τα νανοσωματίδια του TiO_2 σπάνε την διπλή έλικα του DNA σε κομμάτια και προκαλούν, επίσης, ζημιές στα χρωμοσώματα καθώς και φλεγμονή, τα οποία όλα αυτά αυξάνουν τον κίνδυνο για καρκίνο.

Βανάδιο (V)^[32]

Το χημικό στοιχείο Βανάδιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 23 και ατομικό βάρος 50,9414 g/mol. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Απαντάται σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου και ορυκτών ανθράκων. Η εμφάνισή του εκεί πρέπει να συνδέεται με την ανεύρεσή του στο κυκλοφορικό σύστημα ορισμένων σύγχρονων



Εικόνα 10: Βανάδιο (πηγή: [32])

κατώτερων οργανισμών (εχινόδερμων), όπου υποκαθιστά εν μέρει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη. Το βανάδιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο, με ισχυρή λάμψη σε πρόσφατες τομές του, μαλακό και εύθρυπτο. Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση (δεν προσβάλλεται από καυστικά αλκάλια, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ) δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ούτε προσβάλλεται από το θαλάσσιο νερό. Ωστόσο, σε σχετικά μέσες θερμοκρασίες (660°C) αντιδρά άμεσα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Γι' αυτό το λόγο δε χρησιμοποιείται αυτούσιο, αλλά υπό μορφή κραμάτων, ιδιαίτερα με σίδηρο δίνοντας βαναδιούχους χάλυβες, οι οποίοι παρασκευάζονται όχι από καθαρό μέταλλο αλλά με ανάμιξη πεντοξειδίου του βαναδίου με χάλυβα. Το βανάδιο χρησιμοποιείται στην

κατασκευή ειδικών κραμάτων, ιδιαίτερα χαλύβων, καθώς αποτελεί σημαντικό παράγοντα σταθεροποίησης των σιδηροκαρβιδίων. Οι ενώσεις του έχουν και άλλες χρήσεις, όπως για παράδειγμα το πεντοξειδίο του βαναδίου που χρησιμοποιείται σαν καταλύτης.

Το βανάδιο, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα και συμπτώματα όπως ερεθισμό οφθαλμών και της ρινικής κοιλότητας, βήχα, καταρροή, πονόλαιμο και θωρακικό άλγος τα οποία συνοδεύονται από συρροή και αυξημένη τοπική συγκέντρωση φλεγμονωδών μορίων. Έκθεση σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βαναδίου στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προκαλέσει βρογχίτιδα συνοδευόμενη από δύσπνοια, ως αποτέλεσμα βρογχόσπασμου, επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα όπως παράλυση σπασμούς και θάνατο. Επιπρόσθετα τοξικά αποτελέσματα μπορεί να έχει και η πρόσληψη από το στόμα μεγάλης δόσης βαναδίου, με συνέπεια τη διάρροια τη συμφόρηση πνευμόνων, ήπατος, νεφρών, μυελού, επινεφριδίων ή μυελού των οστών. Χρόνια εισπνοή βαναδίου και των ενώσεων του, επηρεάζει πρωτίστως την αναπνευστική οδό.

Άργυρος (Ag)^[33]

Το χημικό στοιχείο άργυρος ή ασήμι είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 47 και σχετική ατομική μάζα του 107,8682 g/mol. Το χημικό του σύμβολο είναι Ag και ανήκει στην 11η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 5η περίοδο, στον τομέα d και στη 2η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι βαρύ, σπάνιο, μαλακό μέταλλο με έντονη μεταλλική λάμψη. Έχει θερμοκρασία τήξης 961,7°C και θερμοκρασία βρασμού 2162°C. Ο άργυρος έχει τη μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα από όλα τα χημικά στοιχεία. Όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, μαυρίζει από το θειούχο άργυρο που σχηματίζεται λόγω της ύπαρξης ιχνών θείου στον αέρα από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Δεν επηρεάζεται από το υδροχλωρικό οξύ, διαλύεται όμως στο πυκνό θειικό οξύ και στο αραιό και πυκνό νιτρικό οξύ.



Εικόνα 11: Άργυρος (πηγή: [33])

Οι περισσότερες ενώσεις του αργύρου, εκτός από εκείνες που περιέχουν τοξικά ανιόντα (αρσενικά ή κυανιούχα), είναι μη τοξικές. Οι ευδιάλυτες ενώσεις που ελευθερώνουν κατιόν αργύρου (Ag^+) μπορούν να είναι τοξικές για βακτήρια και υδρόβιους οργανισμούς του γλυκού, αλλά και του θαλασσινού νερού. Η περιεκτικότητα του αργύρου που δημιουργεί τοξικότητα για τους οργανισμούς του γλυκού νερού είναι μεταξύ 0,85 $\mu\text{g/L}$ και 1542 $\mu\text{g/L}$, ενώ για τους θαλάσσιους οργανισμούς είναι μεταξύ 13,3 $\mu\text{g/L}$ και 2700 $\mu\text{g/L}$. Το κατιόν Ag^+ διατηρείται ελεύθερο πολύ μικρό χρονικό διάστημα γιατί σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις με ανόργανους και οργανικούς υποκατάστατες.

Ο άργυρος δεν έχει καμία γνωστή επίπτωση στην υγεία του ανθρώπου, παρόλο που ο βιολογικός του ρόλος δεν έχει μελετηθεί επαρκώς ακόμα. Η φυσιολογική περιεκτικότητά του στο δέρμα είναι $0,035 \pm 0,015 \text{ mg/Kg}$ ξηρού βάρους ενώ η μέγιστη συνιστώμενη ποσότητα αργύρου στο πόσιμο νερό είναι 0,05 mg/L . Το μεγαλύτερο μέρος του αργύρου που εντοπίζεται στον ανθρώπινο οργανισμό εισέρχεται με την τροφή, ενώ στους εργαζόμενους σε χημικές βιομηχανίες ένα ποσό εισάγεται μέσω του δέρματος ή της αναπνοής σκόνης και μεταλλικών καπνών ή κατάποσης υδατοδιαλυτών αλάτων. Η επαφή με διάλυμα νιτρικού αργύρου είναι καυστική και πολύ ερεθιστική για τα μάτια. Ο νιτρικός άργυρος επίσης σε επαφή με το δέρμα, δημιουργεί μαύρα στίγματα. Αν χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα ή καταναλωθεί σε ποσότητες προκαλεί στον οργανισμό αργυρία, μια μόνιμη κατάσταση στην οποία το δέρμα, τα μαλλιά και τα μάτια παίρνουν γκρι-μπλε χρώμα. Εκτός από πρόβλημα στην εμφάνιση η αργυρία συνοδεύεται από ορισμένα κλινικά συμπτώματα όπως χρόνια βρογχίτιδα και κοιλιακούς πόνους ενώ αποτελεσματική θεραπεία δε φαίνεται να υπάρχει. Γενικευμένη αργυρία είναι δύσκολο να συμβεί όταν η αναπνεύσιμη σκόνη αργύρου στον αέρα είναι 0,01 mg/m^3 ή αν η σωρευμένη δόση είναι μικρότερη από 3,8 g αργύρου. Σε μια σχετική κατάσταση, την αργύρωση, ο άργυρος συγκεντρώνεται στον επιπεφυκότα (άσπρος χιτώνας του ματιού) και στον κερατοειδή χιτώνα του ματιού και αυτό, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να επηρεάσει την όραση το βράδυ. Η περιεκτικότητα αργύρου στο δέρμα ανθρώπων με αργυρία είναι 64 mg/Kg ξηρού βάρους, ενώ συμπτώματα αργύρωσης παρατηρούνται με πρόσληψη πάνω από 60 mg αργύρου και η θανατηφόρα δόση για τον άνθρωπο θεωρείται η πρόσληψη 1,3 g έως 19 g αργύρου. Τόσο η αργυρία όσο και η αργύρωση είναι σήμερα σπάνιες ασθένειες.

Θάλλιο (Tl)^[34]

Το χημικό στοιχείο θάλλιο έχει σαν χημικό σύμβολο το Tl, ο ατομικός αριθμός του είναι 81 και η σχετική ατομική μάζα του 204,3833 g/mol. Ανήκει στην 13η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην 6η περίοδο και στον p-τομέα. Το θάλλιο είναι πολύ μαλακό, εύπλαστο, αργυρόλευκο μέταλλο. Έχει θερμοκρασία τήξης 304°C και θερμοκρασία βρασμού 1473°C. Η χρήση του σε πολλές χώρες έχει απαγορευθεί λόγω της τοξικότητάς του ενώ η ανακύκλωσή του από εμπορικά προϊόντα δεν είναι ακόμα οικονομικά συμφέρουσα. Αυτό μπορεί να έχει μακροπρόθεσμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την αυξανόμενη χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές ενός τόσο τοξικού μετάλλου. Περίπου το 60% με 70% της παραγωγής θαλλίου χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ηλεκτρονικών και το υπόλοιπο στη φαρμακοβιομηχανία και στην υαλουργία. Επίσης, χρησιμοποιείται στους υπέρυθρους ανιχνευτές, ενώ εξαιτίας της μεγάλης του τοξικότητας χρησιμοποιήθηκε παλιότερα ως ποντικοφάρμακο και εντομοκτόνο.

Το θάλλιο είναι θανατηφόρο για τους ανθρώπους. Η θανατηφόρος δόση για τον άνθρωπο είναι 15–20 mg/kg σωματικού βάρους (περίπου 1 g για άτομο 70 kg). Μη θανατηφόρα αποτελέσματα εμφανίζονται κάτω από αυτή τη δόση. Ωστόσο, είναι πιθανό ότι ακόμη και μικρότερες δόσεις μπορεί να προκαλέσουν θάνατο. Η ελάχιστη θανατηφόρος δόση που αναφέρθηκε ήταν 8 mg/kg. Η επαφή με το δέρμα είναι επικίνδυνη και πρέπει να προβλέπεται επαρκής αερισμός του χώρου στον οποίο πρόκειται να κατεργαστεί το μέταλλο. Επίσης, το θάλλιο πιθανόν να είναι ύποπτο καρκινογενέσεων.

Η υψηλή τοξικότητα του θαλλίου οφείλεται εν μέρει και στο ότι το ιόν Tl⁺, όταν βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα, παρουσιάζει χημικές ομοιότητες με τα ιόντα των αλκαλιμετάλλων και ιδιαίτερα με το κάλιο με το οποίο έχει και παραπλήσια ατομική ακτίνα. Έτσι, τα ιόντα Tl⁺, μπορούν να περάσουν στο σώμα μέσω των οδών πρόσληψης καλίου. Έτσι, το θάλλιο διαταράσσει πολλές κυτταρικές διαδικασίες όπως είναι για παράδειγμα η αλλοίωση που μπορεί να επιφέρει σε πρωτεϊνικά σύμπλοκα που περιέχουν θείο όπως παράγωγα της κυστεΐνης. Μεταξύ των συνεπειών της δηλητηρίασης από θάλλιο είναι η τριχόπτωση, καθώς και οι βλάβες σε περιφερικά νεύρα. Αποτελεσματικό αντίδοτο τόσο για το κανονικό όσο και για το ραδιενεργό θάλλιο, αποτελεί το κυανούν του Βερολίνου ή

πρωσσικό μπλε ή κυανούν του Turnbull, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Επίσης, ως θεραπείες ενδείκνυνται η αιμοκάθαρση και η αιμοδιάχυση για την αφαίρεση του θαλλίου από τον ορό του αίματος. Σε μεταγενέστερο στάδιο χρησιμοποιείται και κάλιο για να απομακρύνει το θάλλιο από τους ιστούς του σώματος.

Θόριο (Th)^[35]

Το χημικό στοιχείο Θόριο(Th) είναι ένα φυσικό ραδιενεργό μέταλλο, που ανήκει στις ακτινίδες, με ατομικό αριθμό 90 και ατομικό βάρος 232,0381 g/mol. Έχει θερμοκρασία τήξης 1.842°C και θερμοκρασία βρασμού 4788°C. Στη φύση το μόνο ισότοπό του που ανευρίσκεται είναι το ^{232}Th , που διασπάται με εκπομπή σωματίου α και έχει ημιζωή 14,05 δισεκατομμύρια χρόνια. Χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα ως πηγή φωτός σε λάμπες φωτισμού και ως υλικό για κράματα με άλλα μέταλλα, αλλά αυτές οι εφαρμογές σταμάτησαν όταν αναπτύχθηκαν ανησυχίες για τη ραδιενέργειά του.

Ουράνιο (U)^[36]

Το ουράνιο είναι χημικό στοιχείο στη σειρά των ακτινίδων, με ατομικό αριθμό 92 και ατομικό βάρος 238,02891 g/mol. Έχει θερμοκρασία τήξης 1132,2°C. Το ουράνιο είναι βαρύ, αργυρόλευκο, τοξικό, με μεταλλική λάμψη. Είναι ραδιενεργό και αναφλέγεται εύκολα σε λεπτό διαμερισμό. Το ουράνιο βρίσκεται συνήθως σε μικρές ποσότητες στα πετρώματα, στο χώμα, στο νερό, και σε ίχνη στα φυτά και στα ζώα (συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου). Χρησιμοποιείται δευτερευόντως στην κατασκευή ειδικών τύπων γυαλιού. Κύρια χρήση του είναι η ελεγχόμενη διάσπασή του ^{235}U σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας (γι' αυτό και αποκαλείται "καύσιμο", χωρίς, φυσικά, να καίγεται) σε ειδικές εγκαταστάσεις, τους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Σε μη ελεγχόμενη διάσπαση (ελεύθερη διάσπαση) απελευθερώνει πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή της ατομικής βόμβας ουρανίου. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε λεπτό διαμερισμό και αφού έχουν αφαιρεθεί τα πυρηνικής σημασίας ισότοπά του, στην κατασκευή ατομικών βομβών. Η αφαίρεση των ισωτόπων δεν κάνει τις συνέπειες αυτών των βομβών λιγότερο σημαντικές για το περιβάλλον, αφού όλες οι μορφές ουρανίου είναι ραδιενεργές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Η επικύρωση μιας μεθόδου χημικής ανάλυσης^{[24], [42]}

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια να παρουσιαστεί η έννοια της επικύρωσης μιας μεθόδου χημικής ανάλυσης, καθώς και τα χαρακτηριστικά αυτής.

Η έννοια της επικύρωσης της μεθόδου, αφορά την επιβεβαίωση μέσω εξέτασης και παροχής αντικειμενικών αποδείξεων, ότι ικανοποιούνται οι ιδιαίτερες απαιτήσεις για συγκεκριμένη, σκοπούμενη χρήση αυτής. Η έκταση της επικύρωσης εξαρτάται από τις ανάγκες της δεδομένης εφαρμογής ή του πεδίου εφαρμογής. Ο βασικός σκοπός μιας διαδικασίας επικύρωσης, είναι ο έλεγχος της αξιοπιστίας και της καταλληλότητας μιας αναλυτικής μεθόδου, ώστε να γίνει νομικά αποδεκτή.

Σε αυτό το σημείο θα ήταν σκόπιμο να οριστεί η έννοια της επικύρωσης με έναν πιο αυστηρό τρόπο. **Επικύρωση (Validation)** μιας μεθόδου είναι η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών ποιότητας της μεθόδου μέσω πειραματικής τεκμηρίωσης και η εξέταση της ανταπόκρισής της προς προδιαγραφές (specifications) για να αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλη για τον σκοπό για τον οποίο προορίζεται (*fitness for purpose*).

Η επικύρωση είναι απαραίτητη, σε μη πρότυπες μεθόδους, σε πρότυπες μεθόδους που χρησιμοποιούνται εκτός του σκοπούμενου αντικειμένου, σε ενισχυμένες και τροποποιημένες πρότυπες μεθόδους και σε εσωτερικές μεθόδους που αναπτύσσονται από το εργαστήριο, ώστε να επιβεβαιώνεται σε κάθε περίπτωση ότι πρόκειται για μεθόδους κατάλληλες για τον σκοπό για τον οποίο προορίζονται.

Η επικύρωση της μεθόδου περιλαμβάνει τα αποτελέσματα για τα παρακάτω χαρακτηριστικά ποιότητας:

- Πιστότητα (Επαναληψιμότητα)
- Πιστότητα (Αναπαραγωγιμότητα)
- Όρια Ανίχνευσης και Ποσοτικοποίησης
- Ακρίβεια
- Γραμμικότητα

Στη συνέχεια θα γίνει ανάλυση των παραπάνω χαρακτηριστικών ποιότητας που χρησιμοποιούνται για την επικύρωση μίας μεθόδου, έτσι ώστε να γίνει φανερό γιατί αυτά είναι απαραίτητα για να είναι μία

μέθοδος χημικής ανάλυσης κατάλληλη για τον σκοπό για τον οποίο προορίζεται.

Εκτίμηση πιστότητας της μεθόδου

Η πιστότητα εκφράζει την προσέγγιση της συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων εφαρμογών της μεθόδου, υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Ποιοτικά η πιστότητα περιγράφεται ως η ποσότητα που μετρά την διασπορά των αποτελεσμάτων, όταν η αναλυτική μεθοδολογία επαναλαμβάνεται σε ένα δείγμα. Η διασπορά αυτή μπορεί να προκαλείται από πολλές πηγές. Η πιστότητα μιας αναλυτικής μεθόδου εκφράζεται με την τυπική απόκλιση μιας σειράς αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από ένα δείγμα υπό καθορισμένες συνθήκες.

Οι όροι που εμπεριέχονται στην έννοια της πιστότητας είναι η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα.

Επαναληψιμότητα (Repeatability): Είναι το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ανεξάρτητων ελέγχων στο ίδιο δείγμα, που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες (δηλαδή ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ χρονικό διάστημα.). Με τον όρο εντός προσδιορισμού επαναληψιμότητα (within run precision), αναφερόμαστε στην επαναληψιμότητα σειράς μετρήσεων του ίδιου διαλύματος εργασίας ενός δείγματος και αποτελεί, επομένως, μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων του σταδίου της μέτρησης της αναλυτικής παραμέτρου. Για την μέτρηση της επαναληψιμότητας, απαιτείται μια σειρά μετρήσεων με αριθμό μεγαλύτερο του 10, χρησιμοποιείται η τυπική απόκλιση ενώ το όριο της μπορεί να βρεθεί από την σχέση σε στάθμη εμπιστοσύνης 95%:

$$\text{επαναληψιμότητα} = 2,8 \cdot \text{τυπική απόκλιση}$$

Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility): Είναι το μέτρο της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων ελέγχων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, στο ίδιο δείγμα, κάτω όμως από διαφορετικές συνθήκες (διαφορετικός αναλυτής, διαφορετικές συσκευές, ίδιο ή διαφορετικά εργαστήρια, και/ή διαφορετικούς χρόνους). Ως ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα ορίζεται ο βαθμός συμφωνίας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο και το ίδιο δείγμα, αλλά σε διαφορετικούς χρόνους με διαφορετικό αναλυτή. Για να

προσδιοριστεί χρησιμοποιείται ως μέτρο η τυπική απόκλιση(standard deviation) S_L :

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(N - 1)}}$$

Η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% και αν ο αριθμός μετρήσεων δεν είναι μικρός ορίζεται από τον τύπο:

$$R_L = 2,8 S_L$$

Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Στην περίπτωση που ένα δείγμα περιέχει έναν αναλύτη σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, το αναλυτικό σήμα θα είναι πολύ μικρό κατά τον προσδιορισμό του με μια μέθοδο. Είναι δύσκολο, επομένως, να αποφασισθεί, εάν αυτό το πολύ μικρό αναλυτικό σήμα προέρχεται από τον αναλύτη ή οφείλεται στο σήμα υποβάθρου από τη μέθοδο ή το όργανο. Αυτή η αβεβαιότητα λοιπόν, δημιούργησε την ανάγκη καθιέρωσης του ορίου ανίχνευσης.

Το **όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD)** αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση ή μάζα του αναλύτη, η οποία μπορεί να ανιχνευτεί με καθορισμένη στάθμη (ή επίπεδο) εμπιστοσύνης, ενώ το **όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation, LOQ)** αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση του αναλύτη, στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτική μέτρηση.

Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται με την πραγματοποίηση 10 διαδοχικών αναλύσεων σε λευκό δείγμα. Η συγκέντρωση που αντιστοιχεί τρεις φορές στην τυπική απόκλιση αποτελεί και το όριο ανίχνευσης. Επειδή όμως ο παραπάνω τρόπος παρουσιάζει πολλές δυσκολίες(δύσκολη εύρεση λευκών δειγμάτων) συνήθως ακολουθείται η εξής διαδικασία: Από την καμπύλη βαθμονόμησης προσδιορίζεται η τεταγμένη επί την αρχή, η κλίση και η τυπική απόκλιση της τεταγμένης επί την αρχή, Στην συνέχεια το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται από τον εξής τύπο:

$$LOD = 3 \cdot \frac{\text{τυπική απόκλιση τεταγμένης επί την αρχή}}{\text{κλίση ευθείας}}$$

Το όριο ποσοτικοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$LOQ = 3,3 \cdot LOD$$

Γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης

Η **γραμμικότητα (linearity)** μίας μεθόδου αποτελεί μέτρο του κατά πόσο τα δεδομένα μιας γραφικής παράστασης ακολουθούν μία ευθεία γραμμή. Ένας κοινός τρόπος μέτρησης της γραμμικότητας είναι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης, R^2 .

Η γραμμικότητα θα πρέπει να αποδεικνύεται σε όλο το εύρος της περιοχής συγκεντρώσεων της αναλυτικής μεθόδου, με οπτική εξέταση αρχικά του διαγράμματος των αναλυτικών σημάτων συναρτήσει της συγκέντρωσης ή της περιεκτικότητας του αναλύτη. Εάν όντως υπάρχει γραμμική σχέση, αξιολογείται με προσδιορισμό της ευθείας παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Η εξίσωση θα είναι της μορφής $y = a \cdot x + b$, όπου

y: αναλυτικό σήμα (εξαρτημένη μεταβλητή)

x: συγκέντρωση ή περιεκτικότητα του αναλύτη (ανεξάρτητη μεταβλητή)

a: η κλίση της γραμμικής εξίσωσης

b: η τομή στον άξονα y

Η ευθεία αυτή ονομάζεται *ευθεία παλινδρόμησης* της Y πάνω στην X.

Η ευθεία αυτή μπορεί να κατασκευασθεί εμπειρικά ή μέσω μαθηματικών μεθόδων, όπως είναι η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων. Σκοπός της είναι το άθροισμα των τετραγώνων των κατακορύφων αποστάσεων των σημείων (X,Y) από την ευθεία να είναι ελάχιστο.

Εκτίμηση ορθότητας (trueness) της μεθόδου

Η ορθότητα αφορά τη διαφορά μεταξύ του μέσου όρου μιας σειράς μετρήσεων και της τιμής που γίνεται αποδεκτή ως αληθής ή ορθή τιμή της μετρούμενης ποσότητας (Είναι η τιμή που χαρακτηρίζει τη συγκέντρωση και είναι πλήρως καθορισμένη στις συνθήκες προσδιορισμού της). Η **αληθής τιμή** λαμβάνεται: α) ως η ποσότητα που προστίθεται σε ειδικά παρασκευασμένο (εμβολιασμένο, spike) δείγμα, β) από το αποτέλεσμα της άλλης μεθόδου (γνωστής ορθότητας και ακρίβειας), γ) από το υλικό αναφοράς CRM (γνωστής αποδεκτής σύνθεσης).

Το αποτέλεσμα της μέτρησης ενός φυσικού μεγέθους είναι κατά κανόνα ακαθόριστο σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, δηλαδή αν επαναλάβουμε τη μέτρηση δε θα προκύψει ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα. Ακόμα και αν επαναλάβουμε ένα πείραμα διατηρώντας τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, κάποιος παράγοντας που δεν ελέγχουμε μπορεί να επηρεάζει λίγο ή πολύ το αποτέλεσμα της μέτρησης.

Για να εκτιμήσουμε τις πειραματικές αυτές αποκλίσεις στη μέτρηση το πρώτο βήμα είναι να εντοπιστούν οι διαφορετικοί τύποι σφαλμάτων μέτρησης.

Οι δύο τύποι σφαλμάτων μέτρησης είναι τα συστηματικά **σφάλματα (systematic errors)** και τα **τυχαία σφάλματα (random errors)** που προσδίδουν και αντίστοιχα χαρακτηριστικά στις μετρήσεις.

Τα συστηματικά σφάλματα επαναλαμβάνονται και υπάρχει κάποιο αίτιο που τα δημιουργεί. Πολλές φορές είναι δύσκολο να εντοπισθούν αλλά μπορούν να εξουδετερωθούν με κατάλληλη βαθμονόμηση (calibration), συγκρίνοντας με κάποιον τρόπο μετρήσεις και πραγματικές τιμές. Τα συστηματικά σφάλματα ορίζουν την ακρίβεια (ορθότητα) (accuracy) της μέτρησης, δηλαδή κατά πόσο οι μετρήσεις είναι κοντά στις πραγματικές τιμές ή υπάρχουν συστηματικές αποκλίσεις. Με αναφορά στην εκτίμηση παραμέτρων τα συστηματικά σφάλματα συνδέονται με τη μεροληψία (bias), όπου η εκτίμηση του μεγέθους (ή παραμέτρου) δεν είναι ίδια με την πραγματική τιμή του μεγέθους.

Τα τυχαία σφάλματα δεν επαναλαμβάνονται με το πείραμα αλλά αντιπροσωπεύουν την τυχαιότητα που χαρακτηρίζει το μέγεθος που μετράμε. Για αυτό και αυτού του τύπου τα σφάλματα δε μπορούν να απαλειφούν. Τα τυχαία σφάλματα ορίζουν την ακρίβεια επανάληψης (precision) της μέτρησης, δηλαδή το μέγεθος της μεταβολής των τιμών μέτρησης σε κάθε επανάληψη της μέτρησης (για τις ίδιες συνθήκες του πειράματος).

Συμπερασματικά, τα τυχαία σφάλματα οφείλονται σε απροσδιόριστα αίτια και στο «στατιστικό θόρυβο» κάθε διαδικασίας μέτρησης, ενώ τα συστηματικά οφείλονται σε σφάλματα αναλύτη και οργανολογικά προβλήματα.

Εκτίμηση της ορθότητας περιέχεται από την εκατοστιαία ανάκτηση γνωστής ποσότητας αναλύτη που προστίθεται στο δείγμα, το οποίο περιέχει ή όχι αναλύτη. Το δείγμα αναλύεται πριν την προσθήκη γνωστής ποσότητας του συντηρητικού και εκτιμάται η αρχική περιεκτικότητα του σε αυτό C_0 . Στη συνέχεια γίνεται εμβολιασμός ποσότητας ΔC στο δείγμα του νερού, ακολουθούν έξι υποδειγματοληψίες και υπολογίζεται η τελική συγκέντρωση C_t . Από τα αποτελέσματα υπολογίζονται οι επιμέρους % ανακτήσεις $\%R_i$, η μέση εκατοστιαία ανάκτηση $\%R$, η τυπική απόκλιση SD και η σχετική τυπική απόκλιση RSD (%) από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\%Ri = \left[\frac{(C_T - C_0)}{\Delta C} \right] \times 100$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n Ri}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{R} - Ri)^2}{n-1}}$$

$$\%RSD = \frac{SD \times 100}{\bar{R}}$$

Συγκέντρωση αναλύτη	% Ανάκτηση
< 1 μg/kg	>50%
1-500 μg/kg	60-115%
≥ 0,5 mg/kg	80-110%

Πίνακας 3: Αποδεκτές εκατοστιαίες ανακτήσεις σε διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης ενός αναλύτη

Τέλος, επειδή στην στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η *Ανάλυση Διασποράς (Analysis of Variance) κατά έναν παράγοντα (one-way ANOVA)*, θα ήταν σκόπιμο να γίνει μία μικρή αναφορά και σε αυτό το μέρος της στατιστικής επεξεργασίας.

Η ανάλυση διασποράς (analysis of variance) είναι μια από τις μεθόδους πειραματικών σχεδιασμών (experimental design). Η μεθοδολογία αυτή αποσκοπεί στο να ανιχνεύσει διαφορές μεταξύ των μέσων ορισμένων πληθυσμών.

Η ανάλυση διασποράς είναι η μεθοδολογία εκείνη η οποία ασχολείται με την εξέταση και τον προσδιορισμό των πηγών των αποκλίσεων που παρατηρούνται σε δειγματικά δεδομένα. Εναλλακτικά, μπορούμε να θεωρήσουμε την ανάλυση διακύμανσης ως τον διαχωρισμό της επιρροής των διαφορετικών υποσυνόλων των παραμέτρων πάνω στις παρατηρήσεις.

Με απλά λόγια, εξετάζει τη σχέση της εξαρτημένης μεταβλητής με την ανεξάρτητη, υπολογίζοντας στην ουσία το αν η μεταβλητότητα των τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής Y εξηγείται από την ανεξάρτητη μεταβλητή

Χ. Η ανάλυση της διασποράς για το απλό γραμμικό μοντέλο μπορεί να παρουσιασθεί ως εξής:

Πηγή Μεταβλητότητας	Βαθμοί Ελευθερίας	Άθροισμα Τετραγώνων	Μέσο τετράγωνο	F-test
Παλινδρόμηση	1	$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$MSR = \frac{SSR}{1}$	$F = \frac{MSR}{MSE}$
Υπόλοιπα	n-2	$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$MSE = S^2 = \frac{SSE}{n-2}$	
Ολική	n-1	$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

Πίνακας 4: Ανάλυση της διασποράς απλού γραμμικού μοντέλου

Σε κάθε άθροισμα τετραγώνων αντιστοιχούν ορισμένοι βαθμοί ελευθερίας, που ισοδυναμούν με το πλήθος των ανεξαρτήτων συναρτήσεων των y_i , οι οποίοι απαιτούνται για τον υπολογισμό του εν λόγω αθροίσματος.

Οπότε το SST έχει n-1 βαθμούς ελευθερίας διότι:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}) = 0$$

Το SSR έχει έναν βαθμό ελευθερίας, διότι μπορεί να υπολογισθεί από μία συνάρτηση των y_i την β δοθέντος ότι:

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = \hat{\beta}^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Ενώ το SSE έχει n-2 βαθμούς ελευθερίας διότι:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i) = 0 \text{ και } \sum_{i=1}^n x_i \cdot (y_i - \hat{y}_i) = 0$$

Τα εργαλεία ανάλυσης Anova προσφέρουν διαφορετικά είδη ανάλυση της διακύμανσης. Το εργαλείο που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τον αριθμό των συντελεστών και τον αριθμό των δειγμάτων που υπάρχουν από τους πληθυσμούς που θα ελεγχθούν.

Ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα

Αυτό το εργαλείο εκτελεί μια απλή ανάλυση διακύμανσης, επαληθεύοντας την υπόθεση ότι οι μέσες τιμές δύο ή περισσότερων δειγμάτων είναι ίσες (εφόσον λαμβάνονται από πληθυσμούς με την ίδια μέση τιμή). Η τεχνική αυτή επεκτείνεται στις δοκιμές δύο μέσων τιμών, όπως ο έλεγχος t .

Ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων με αλληλεπίδραση. Αυτό το εργαλείο ανάλυσης εκτελεί μια παραλλαγή, δύο παραγόντων με αναπαραγωγή, της ανάλυσης διακύμανσης ενός παράγοντα, που περιλαμβάνει περισσότερα από ένα δείγματα για κάθε ομάδα δεδομένων.

Ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων χωρίς αλληλεπίδραση. Αυτό το εργαλείο ανάλυσης εκτελεί μια ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων, η οποία δεν περιλαμβάνει περισσότερες από μία δειγματοληψίες ανά ομάδα, κάνοντας δοκιμή της υπόθεσης ότι οι μέσες τιμές δύο ή περισσότερων δειγμάτων είναι ίσες (εφόσον λαμβάνονται από πληθυσμούς με την ίδια μέση τιμή). Η τεχνική αυτή επεκτείνεται σε δοκιμές για δύο μέσες τιμές, όπως ο έλεγχος t .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Μέθοδοι Ανάλυσης Νερού για τον Προσδιορισμό των Μετάλλων^{[10],[11],[21], [22], [23], [25]}

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν ορισμένες μέθοδοι χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση μετάλλων σε δείγματα ύδατος, εκτός από το ICP-MS, έτσι ώστε να γίνει σύγκρισή τους με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της πτυχιακής και να μπορέσουν να γίνουν πιο κατανοητά τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής.

Η επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου γίνεται με βάση κάποιες βασικές απαιτήσεις, έτσι ώστε αυτή να μπορεί να εφαρμοστεί και να είναι αξιόπιστη. Οι κυριότερες είναι:

- ❖ Ευαισθησία, εκλεκτικότητα και ακρίβεια
- ❖ Ταχύτητα ανάλυσης και ευκολία λειτουργίας
- ❖ Δυνατότητα αυτοματισμού της μεθόδου - επαναληψιμότητα
- ❖ Αξιοπιστία αποτελεσμάτων
- ❖ Χαμηλό κόστος λειτουργίας και ύπαρξη κατάλληλου εξοπλισμού

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση μέρους της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε ένα νέφος ατόμων, τα οποία προέρχονται από το προς ανάλυση δείγμα μετά από κατάλληλη μέθοδο ατομοποίησής του. Η ατομοποίηση του δείγματος μπορεί να γίνει είτε με τη βοήθεια της φλόγας, είτε με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση η οποία λαμβάνει χώρα σε κυλινδρικό σωλήνα γραφίτη συνδεδεμένο με ηλεκτρική πυγή ισχύος. Πολλά από τα άτομα αυτά που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση εκπέμπουν φωτόνια και επανέρχονται στη βασική κατάσταση. Η ακτινοβολία αυτή είναι της ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα που προσδιορίζονται συστατικού στη φλόγα ή στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Το δε εύρος της φασματικής γραμμής είναι αρκετά στενό, ώστε να θεωρείται μονοχρωματική, οπότε και ισχύει ο Νόμος του Beer του οποίου η μαθηματική έκφραση στην Αναλυτική Χημεία είναι:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot d$$

Όπου A: απορρόφηση

I₀: ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας από τον καθαρό διαλύτη

I: ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα

D: το πάχος της στοιβάδας του διαλύματος

C: η συγκέντρωση του διαλύματος

ε: συντελεστής μοριακής απόσβεσης (σταθερά)

Κατά την εφαρμογή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ο αναλυτής μπορεί να έρθει αντιμέτωπος με φυσικές ή χημικές παρεμποδίσσεις της μεθόδου.

Στις φυσικές εντάσσονται οι παρακάτω:

- ✓ Διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του πρότυπου διαλύματος και του δείγματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα).
- ✓ Άλατα ή οργανικοί διαλύτες στο δείγμα.
- ✓ Μεταβολή στην ταχύτητα εκνέφωσης και στη διάμετρο των σωματιδίων του αερολύματος (FAAS).
- ✓ Διαφορά στην τοποθέτηση του δείγματος στην επιφάνεια του γραφίτη (GFAAS).

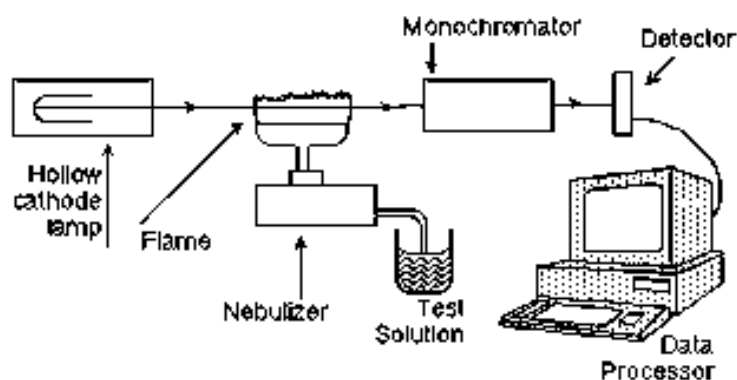
Οι χημικές παρεμποδίσσεις που μπορεί να συμβούν είναι:

- ✓ Σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας.
- ✓ Αντιστρεπτές ισορροπίες διάστασης.
- ✓ Παρεμποδίσσεις ιοντισμού (αλκάλια και αλκαλικές γαίες).

Ατομοποίηση με Χρήση Φλόγας (FAAS)

Κατά την ατομοποίηση με χρήση φλόγας, η φλόγα εφαρμόζεται με σκοπό να φέρει το μελετούμενο στοιχείο σε ατομική μορφή. Η ατομοποίηση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από το χημικό περιβάλλον της φλόγας. Οι λύχνι που χρησιμοποιούνται στην ατομοποίηση με φλόγα βασίζονται στην αρχή της προανάμιξης στρωτής ροής κατά την οποία το δείγμα, το κατάλληλο καύσιμο αέριο και το οξειδωτικό αναμειγνύονται προς την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το δείγμα του αερολύματος αναμειγνύεται με τα αέρια πριν την καύση. Κατά τη διάρκεια της καύσης

το αέριο έχει ατομοποιηθεί και τότε μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία. Το υγρό δείγμα αναρροφάται στον ψεκαστήρα με ταχεία ροή οξειδωτικού, συνήθως αέρα, και μετατρέπεται σε λεπτής υφής νέφος στην έξοδο. Το νέφος κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα σε διάταξη στην οποία σταγονίδια διασπώνται σε ακόμα μικρότερα σωματική ύλη. Η διεργασία αποτελεί τον ψεκασμό. Στην συνέχεια το νέφος του δείγματος, το οξειδωτικό και το καυστικό αέριο διέρχονται από μια σειρά εμποδίων που έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη και την δέσμευση των σταγόνων μεγαλύτερου μεγέθους. Το υγρό που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου ψεκασμού απομακρύνεται στην αποχέτευση. Έτσι ένα νέφος που περιέχει 10-15% του αρχικού δείγματος φτάνει στην φλόγα. Τα σταγονίδια πρέπει να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος και να είναι ομοιόμορφα.



Εικόνα 12: Γενικό σχήμα τεχνικής FAAS (πηγή: <https://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/AAS1.html>)

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που φτάνει το δείγμα στη φλόγα είναι συνήθως οι ακόλουθες:

- ❖ Εξάτμιση του διαλύτη.
- ❖ Εξάχνωση-Μετατροπή του στερεού σε αέρια κατάσταση.
- ❖ Διάσπαση των μορίων σε ουδέτερα άτομα ή ρίζες.
- ❖ Θερμική διέγερση μέρους των ουδέτερων ατόμων λόγω συγκρούσεων ή ιοντισμός τους.
- ❖ Πιθανός σχηματισμός οξειδίων των μετάλλων που οδηγεί σε χημικές παρεμποδίσεις.

Οι ατομοποιητές φλόγας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανάλυση υγρών. Σήμερα οι πηγές της φλόγας ατομοποίησης επιτυγχάνουν υψηλό βαθμό αξιοπιστίας. Ωστόσο, απ' τη στιγμή που τα αέρια για τη φλόγα αραιώνουν το δείγμα, ένα σχήμα μακριάς φλόγας είναι επιθυμητό για να

επιτευχθούν υψηλές ευαισθησίες. Η απορρόφηση αυξάνεται όσο επιμηκύνεται η φωτεινή διαδρομή διαμέσου του δείγματος.

Όλες οι κοινές πηγές φλόγας, παραμένουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με το πλάσμα αργού. Εκτός από ειδικές εφαρμογές, οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι φλόγας είναι:

- **Ακετυλένιο – Αέρας:** Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη φλόγα. Δεν απορροφά πάνω από τα 230 nm. Ως μειονέκτημα παρουσιάζεται ο συχνός σχηματισμός δύσσηκτων οξειδίων για 30 στοιχεία.
- **Ακετυλένιο – Υποξείδιο του Αζώτου:** Είναι φλόγα ιδιαίτερα υψηλής θερμοκρασίας (2600-2800°C) και γι' αυτό χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση στοιχείων που παράγουν σταθερά οξείδια (refractory elements). Μειονεκτήματα της αποτελούν η ισχυρή εκπομπή της σε πολλές περιοχές (335, 350-390 nm) και το γεγονός ότι πολλά στοιχεία ιοντίζονται κατά την καύση τους.
- **Υδρογόνο – Αέρας:** παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα ως τα 200 nm και υψηλότερη ευαισθησία για τον προσδιορισμό αλκαλίων και κασσίτερου. Μειονεκτήματα της αποτελούν η σχετικά χαμηλή της θερμοκρασία (2000-2100°C) και η υψηλή ταχύτητα καύσης των στοιχείων.

Ατομοποίηση σε Ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο Γραφίτη (GFAAS)

Ο ηλεκτροθερμαινόμενος φούρνος γραφίτη είναι γνωστός και ως ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής, οπότε η τεχνική συμβολίζεται ως GF-AAS (Graphite furnace atomic absorption spectrometry). Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική από τις τεχνικές ατομικής απορρόφησης χωρίς φλόγα. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χωρίς φλόγα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν το μέγεθος του δείγματος είναι περιορισμένο, όταν το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης είναι απαραίτητο ή όταν συμβαίνουν και τα δυο. Στη συνήθη μορφή της τεχνικής το δείγμα, μερικών μόλις μL (5 - 50 μL), εγχύεται στην κυψελίδα του γραφίτη με τη βοήθεια μικροπιπέτας ή αυτόματου δειγματολήπτη. Η μορφή της κυψελίδας είναι κυλινδρική με οριζόντια εσωτερική πλατφόρμα, κατασκευασμένη από γραφίτη για να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη, οπότε να θερμαίνεται ηλεκτρικά και να αναπτύσσει υψηλές θερμοκρασίες.



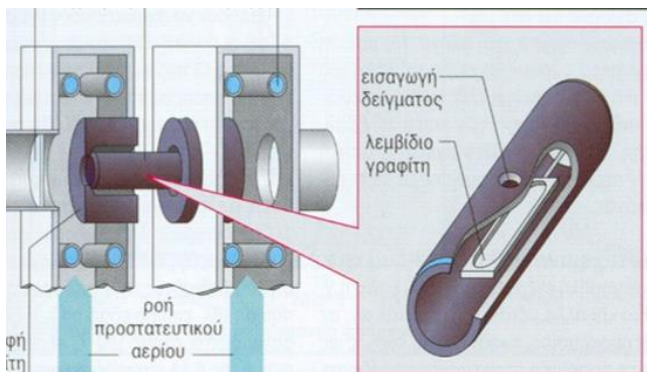
Εικόνα 13: Όργανο Τεχνικής GFAAS

Τα τέσσερα βασικά στάδια της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης είναι:

- I. **Ξήρανση:** Το σύστημα θερμαίνεται επί 20-30 sec στους 110-125°C για την εξατμισμό των διαλυτών και την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.
- II. **Πυρόλυση:** Εξατμίζονται τα συστατικά με μεγαλύτερο σημείο ζέσεως, πυρολύονται τα συστατικά του υποστρώματος π.χ. λίπη, έλαια, τα οποία στη συνέχεια θα διασπασθούν και θα απανθρακωθούν. Πολλές φορές στο στάδιο αυτό τα συστατικά μετατρέπονται σε διαφορετική χημική κατάσταση. Αν η θερμοκρασία αποτέφρωσης είναι πολύ υψηλή ή η διάρκεια είναι μεγάλη, υπάρχει πιθανότητα απώλειας του συστατικού.
- III. **Ατομοποίηση:** Εφαρμόζεται η μέγιστη και βέλτιστη ισχύς για να αυξηθεί η θερμοκρασία του ατομοποιητή στην επιθυμητή θερμοκρασία ατομοποίησης. Το προσδιοριζόμενο συστατικό διασπάται σε άτομα που εξατμίζονται, ώστε να δημιουργηθεί νέφος ατόμων υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Στο στάδιο αυτό ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο, γιατί πρέπει να επιτρέπει την ατομοποίηση κατά το δυνατό μεγαλύτερου ποσοστού ατόμων, ώστε να παρέχεται η βέλτιστη ευαισθησία. Συνήθως χρησιμοποιείται ακαριαία άνοδος της θερμοκρασίας, δηλαδή ο χρόνος που παρέχεται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μηδενικός. Ο χρόνος ατομοποίησης κυμαίνεται μεταξύ 3-8 sec, η δε μέγιστη θερμοκρασία ανέρχεται σε 3000°C.

IV. **Καθαρισμός φούρνου:** Πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας στον υψηλότερο βαθμό για μερικά δευτερόλεπτα με σκοπό την απομάκρυνση των συστατικών του υποστρώματος και την προετοιμασία του γραφίτη για την επόμενη ανάλυση.

Τα παραπάνω στάδια είναι τα ελάχιστα δυνατά για μία σωστή μέτρηση, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να συμπεριληφθούν και άλλα, τόσο όταν το δείγμα το απαιτεί ή όταν χρειάζεται καλύτερος καθαρισμός της κυψελίδας. Σε κάθε στάδιο υπάρχει η δυνατότητα από το πρόγραμμα ελέγχου του οργάνου να καθοριστεί η θερμοκρασία που θα επιτευχθεί στην κυψελίδα, ο



Εικόνα 14: Φούρνος Γραφίτη (πηγή: <http://slideplayer.gr/slide/2294510/>)

επιτευχθεί στην κυψελίδα, ο χρόνος στον οποίο θα μεταβληθεί η θερμοκρασία αυτή (ramp time), καθώς και ο χρόνος για τον οποίο η θερμοκρασία αυτή θα μείνει σταθερή (hold time). Συνήθως, οι χρόνοι μεταβολής και παραμονής κυμαίνονται από 5-20sec, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, στο οποίο φθάνει το δείγμα, θεωρητικά, σε χρόνο μηδέν από το προηγούμενο στάδιο. Κατά τη διάρκεια όλων των σταδίων μέσα από την κυψελίδα διέρχεται ρεύμα αργού, ώστε να περιορισθεί η φθορά του γραφίτη από οξείδωση του άνθρακα, εκτός από το στάδιο της ατομοποίησης, αν και σε επιβαρυσμένα δείγματα συχνά και στο στάδιο της ατομοποίησης διέρχεται αργό με μικρότερη όμως παροχή. Το στάδιο της ατομοποίησης διαρκεί 1-5 sec και η μέτρηση μπορεί να γίνει με αποτίμηση τόσο του μέγιστου ύψους της κορυφής απορρόφησης ή του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης με το χρόνο. Ο φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη παρουσιάζει πολύ καλύτερα όρια ανίχνευσης καθώς το όλο σύστημα είναι κλειστό, ο αριθμός των ατόμων μέσα από τα οποία διέρχεται η μονοχρωματική ακτινοβολία είναι μεγάλος με αποτέλεσμα και το σήμα απορρόφησης που λαμβάνεται να είναι μεγάλο.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της ατομοποίησης σε ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη είναι:

- ✓ Υψηλή ευαισθησία λόγω αυξημένης παραμονής του ατομικού ατμού στην οπτική διαδρομή και ατομοποίηση του συνόλου του δείγματος.
- ✓ Δυνατότητα αναλύσεως μικρών δειγμάτων (5-50 μL).
- ✓ Δυνατότητα αναλύσεως στερεών δειγμάτων χωρίς ιδιαίτερη προκατεργασία.

Μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η σχετικά χαμηλή επαναληψιμότητα (5%), το γεγονός πως η τεχνική είναι χρονοβόρα (μέσος χρόνος ανάλυσης δείγματος περί τα 3 min) και η στενή αναλυτική περιοχή δύο τάξεων.

Είναι απαραίτητο ο φούρνος γραφίτη να διατηρείται σε αδρανή ατμόσφαιρα (με ήλιο ή αργό) κατά τη διάρκεια της θέρμανσης για να ελαχιστοποιηθούν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις. Οι φούρνοι γραφίτη επιτρέπουν στα υλικά του δείγματος να παραμείνουν στο φωτεινό θάλαμο λίγο παραπάνω απ' ό τι στη φλόγα, ωστόσο, τα σήματα υπόβαθρου τείνουν να είναι μεγαλύτερα και τα υλικά του δείγματος μπορεί να χαθούν λόγω αλληλεπιδράσεων με τα τοιχώματα του φούρνου. Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να κατασταλούν με την προσθήκη τροποποιητών: Οι τροποποιητές σχηματίζουν ενώσεις με το δείγμα με αποτέλεσμα να ανεβάζουν την θερμοκρασία εξάτμισης. Σαν αποτέλεσμα η ατομοποίηση του δείγματος συμβαίνει με μεγαλύτερη καθυστέρηση μετά την εξάτμιση των διαλυτών ελαττώνοντας το υπόβαθρο. Οι τροποποιητές τείνουν να μειώνουν τις διαφορές στις επιδράσεις των διαλυτών μεταξύ του δείγματος και των προτύπων και είναι συγκεκριμένοι για δεδομένα στοιχεία. Οι τροποποιητές συμπεριλαμβάνονται σε πρότυπα πρωτόκολλα για κάθε στοιχείο και συνήθως περιγράφονται από τον κατασκευαστή του οργάνου.

Συνοπτικά, κατά την ηλεκτροθερμική ατομοποίηση δύναται να παρουσιαστούν χημικές παρεμπόδισεις τόσο κατά το στάδιο της πυρόλυσης όσο και κατ' αυτό της ατομοποίησης. Αυτές μπορεί να είναι:

- ❖ Παρεμπόδισεις στη στερεά φάση (επιφάνεια γραφίτη).
- ❖ Παρεμπόδισεις στην αέρια φάση.
- ❖ Σχηματισμός σταθερών, δύστηκτων ενώσεων.

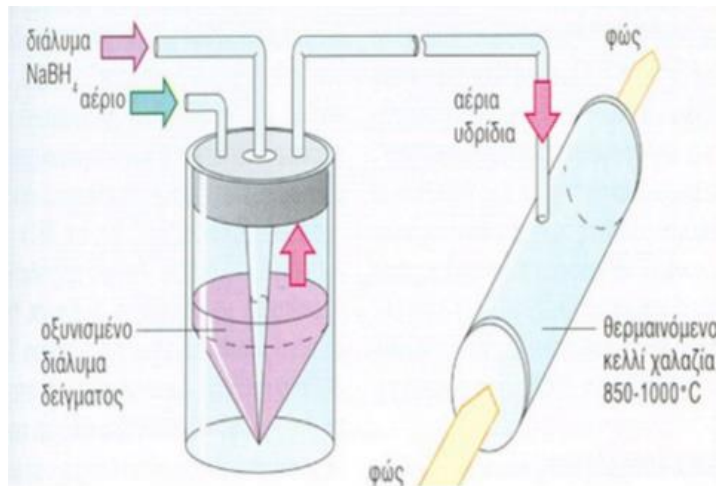
Οι παραπάνω επιπλοκές της μεθόδου μπορούν να τεθούν σε έλεγχο με:

- ✓ Προσεκτική επιλογή προγράμματος θερμοκρασιών.

- ✓ Απομάκρυνση της μήτρας με διαχωρισμό (π.χ. εκχύλιση).
- ✓ Εφαρμογή STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) συνθηκών με χρήση πλατφόρμας L'νον και προσθήκη χημικών τροποποιητών.

Ατομοποίηση με Σχηματισμό Υδριδίων (HGAAS)

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για το σχηματισμό πτητικού προϊόντος με χημική αντίδραση. Στοιχεία όπως As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te, Pb, Zn, Cd που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική αυτή. Συγκεκριμένα, τα παραπάνω στοιχεία αφίπτανται ως υδρίδια από τα διαλύματα τους μετά από αναγωγή (π.χ. με NaBH_4) οπότε κατά αυτό τον τρόπο απελευθερώνονται από παρεμποδίζοντα στοιχεία.



Εικόνα 15: Σχηματική Αναπαράσταση της τεχνικής HGAAS (πηγή: <http://slideplayer.gr/slide/2294510/>)

Στη συνέχεια επιτυγχάνεται η ατομοποίηση τους σε θερμαινόμενη κυψελίδα χαλαζία, η οποία τοποθετείται ομοαξονικά με λυχνία που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος αντίστοιχου με το προσδιοριζόμενο κάθε φορά στοιχείο και λαμβάνεται τελικά το σήμα απορρόφησης.

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με παραγωγή υδριδίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό του ατομικού υδραργύρου (Hg). Ο υδράργυρος είναι το μοναδικό στοιχείο που μπορεί να προσδιοριστεί σε μεταλλική μορφή εξαιτίας της υψηλής τάσης ατμών που παρουσιάζει (0,0016 kPa στους 20°C). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όλες οι μορφές του υδραργύρου ενός δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα Hg(II) με επίδραση κατάλληλου οξειδωτικού και τελικά με χρήση κατάλληλης αναγωγικής ουσίας (π.χ. NaBH_4) τα ιόντα αυτά μετατρέπονται σε στοιχειακό υδράργυρο, ο οποίος μεταφέρεται σε ειδική μη θερμαινόμενη κυψελίδα, τοποθετημένη ομοαξονικά με λυχνία Hg που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία. Τέλος, καταγράφεται, με τη βοήθεια ανιχνευτή, το σήμα της

απορρόφησης. Η παραπάνω μέθοδος ονομάζεται μέθοδος ψυχρού ατμού (CVAAS) και θεωρείται σήμερα από τις πιο αξιόπιστες τεχνικές για τον προσδιορισμό του Hg, με όριο ανίχνευσης της τάξης 10^{-2} $\mu\text{g/L}$ σε διάλυμα, ενώ φτάνει σε σχετικό όριο της τάξης 10^{-3} $\mu\text{g/L}$, όταν χρησιμοποιείται κάποια μέθοδος προσυγκέντρωσης.

1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) έχει γίνει αποδεκτή ως η πιο ισχυρή πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική που είναι διαθέσιμη στις ημέρες μας, ικανή να προσδιορίζει ταυτόχρονα πολλούς αναλύτες μέσα σε λίγα λεπτά. Η τεχνική αυτή έχει μια ποικιλία χαρακτηριστικών που την κάνουν μοναδικά κατάλληλη για την επίλυση αναλυτικών χημικών προβλημάτων σε πολλές εφαρμογές. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνουν την ικανότητα να ταυτοποιεί και να ποσοτικοποιεί με ακρίβεια όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, συμπεριλαμβανομένων και των πιο δύσκολων να αναλυθούν, όπως είναι οι σπάνιες γαίες και τα δύστηκτα μέταλλα. Ακόμα μπορεί να προσδιορίζει ξεχωριστά κάθε ισότοπο ενός αναλύτη, δίνοντας τη δυνατότητα για ισοτοπική ανάλυση. Επιπλέον υπερέχει σε ευαισθησία και χρόνο ανάλυσης, συγκριτικά με τις συμβατικές ραδιοαναλυτικές τεχνικές, στην ανάλυση ραδιο-ισοτόπων.



Εικόνα 16: Το όργανο ICP-MS (πηγή: <http://www.agilent.com>)

Ένα άλλο εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η δυνατότητα να ανιχνεύει και να ποσοτικοποιεί σε πολύ χαμηλά επίπεδα, που αναλόγως τον εξοπλισμό φτάνει τα 1-10 ng L⁻¹. Τέλος άλλα χαρακτηριστικά που την κάνουν να πλεονεκτεί είναι η μεγάλη δυναμική περιοχή, η υψηλή ακρίβεια, η υψηλή πιστότητα, οι περιορισμένες χημικές παρεμποδίσεις και η ανθεκτικότητα. Η τεχνική ICP-MS χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση ημιαγωγών, βιολογικών, κλινικών και περιβαλλοντολογικών

δειγμάτων κ.τ.λ., ενώ μπορεί να αναλύσει στερεά, υγρά και αέρια δείγματα.

2. Ιστορική Εξέλιξη

Το 1980, περίπου, οι Houk et al. περιέγραψαν τα πλεονεκτήματα που θα προέκυπταν χρησιμοποιώντας το ICP ως πηγή ιοντισμού. Συζεύξαν το ICP με ανιχνευτή μαζών (MS) και ταυτοποίησαν και ποσοτικοποίησαν τα ιόντα που προέρχονται από το πλάσμα. Επίσης ανακάλυψαν ότι ως αποτέλεσμα αυτής της σύζευξης ήταν να πάρουν πιο απλά φάσματα, συγκριτικά με την τεχνική ICP-AES που μέχρι τότε υπερτερούσε, να μειώσουν τις παρεμποδίσεις και να βελτιώσουν σημαντικά την ευαισθησία. Σύντομα έγινε γνωστό ότι μετρώντας το ιοντικό ρεύμα με αυτή την τεχνική, βελτιωνόταν ο λόγος σήματος προς θόρυβο όπως και τα όρια ανίχνευσης. Τα πρώτα όργανα που διατέθηκαν στην αγορά προήλθαν από την Καναδική εταιρεία Sciex, με το μοντέλο Elan, το 1984.

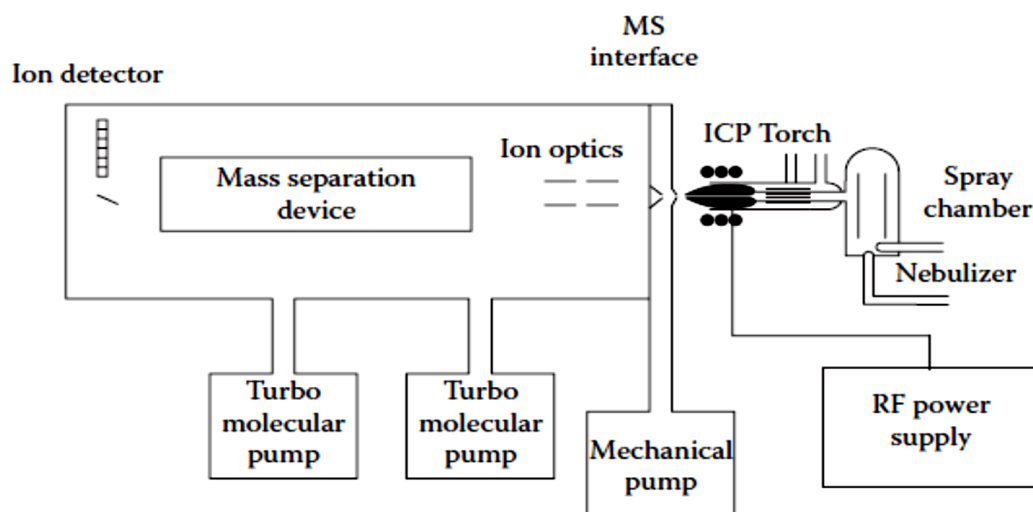
Έχει ενδιαφέρον να δούμε την ιστορία της τεχνικής αυτής, ανά περιόδους ανάπτυξης, λόγω των γρήγορων βημάτων που πραγματοποιήθηκαν. Από ότι φαίνεται η τεχνική ICP-MS καινοτομεί ανά πενταετία, έχοντας ως αποτέλεσμα την αναγέννησή της. Κατά την διάρκεια της διαμόρφωσής της (1978-1983), απλά περιγράφηκε και υιοθετήθηκε. Την πενταετία 1983-1988 συμβατικά τετράπολα ICP-MS έγιναν εμπορικά διαθέσιμα και επίσης δημιουργήθηκαν τα όργανα πρώτης και δεύτερης γενιάς σε απάντηση της τεράστιας επιθυμίας της επιστημονικής κοινότητας. Την περίοδο 1988-1993 νέα τεχνολογία οργάνων εμφανίστηκε, τα υψηλής διακριτικής ικανότητας και τα μαγνητικού τομέα, με τα οποία άρθηκαν κάποιες φασματικές παρεμποδίσεις, ενώ αύξησαν σημαντικά την ευαισθησία. Από το 1993 έως το 1998 οι κατασκευαστές έγιναν ιδιαίτερα δημιουργικοί, κατασκευάζοντας ένα μεγάλο αριθμό από νέους εναλλακτικούς αναλυτές μάζας. Έτσι φτιάχτηκαν οι αναλυτές παγίδας ιόντων, χρόνου πτήσης, κυκλοτρονικού συντονισμού ιόντων και πολλαπλής επιλογής. Την περίοδο 1998-2004, η αναπτυξιακή δραστηριότητα εξουσιάζεται από τη χρήση κυψελίδων συγκρούσεων ή/και αντιδράσεων διαφόρων τύπων.

Τέλος, την τελευταία δεκαετία υπάρχει μεγάλη ανάπτυξη στη σύζευξη της τεχνικής ICP-MS με τις τεχνικές διαχωρισμού και με άλλες

εναλλακτικές τεχνικές εισαγωγής δείγματος. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές εισαγωγής δείγματος είναι η θερμική διάβρωση με λείζερ, οι αναλυτές με έγχυση σε ροή και οι ηλεκτροθερμικής εξάτμισης. Οι τεχνικές διαχωρισμού είναι η αέριο χρωματογραφία, η υγρό χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, η χρωματογραφία ιονανταλλαγής, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, η ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς και η χρωματογραφία αντίστροφης φάσης.

3. Το όργανο ICP-MS(γενικά)

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά ενός οργάνου ICP-MS. Το δείγμα, που συνήθως είναι σε υγρή μορφή, αντλείται με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας (peristaltic pump) μέσα στον εκνεφωτή (nebulizer), το οποίο μετατρέπεται σε αερόλυμα (aerosol). Οι μικρές και καλοσηματισμένες σταγόνες (αντιπροσωπεύουν το 1-2 % του δείγματος) διαχωρίζονται από τις μεγαλύτερες μέσω του θαλάμου ψεκασμού (spray chamber) και εν συνεχεία μεταφέρονται στον πυρσό (torch). Το πλάσμα, που σχηματίζεται μέσα στον πυρσό, παράγει θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία κατευθύνονται προς τον φασματογράφο μάζας μέσω μιας περιοχής διασύνδεσης (interface region) που παραμένει υπό κενό. Στην περιοχή αυτή υπάρχουν δύο κώνοι, ο πρώτος είναι ο κώνος



Εικόνα 17: Τα βασικά μέρη ενός οργάνου ICP-MS (πηγή: [9])

δειγματοληψίας (sample cone) και ο δεύτερος ο αποκορυφωτής (skimmer cone), οι οποίοι έχουν μια οπή στο κέντρο τους ώστε να επιτρέπουν την διάοδο των ιόντων στους ιοντικούς φακούς (ion optics). Η λειτουργία των ιοντικών φακών είναι να συγκεντρώσει ηλεκτροστατικά τη δέσμη ιόντων

προς τον αναλυτή μάζας, ενώ εμποδίζει τα φωτόνια, τα αιωρούμενα και ουδέτερα σωματίδια να φτάσουν στον ανιχνευτή. Ο σκοπός του αναλυτή μάζας είναι να επιτρέψει στους αναλύτες με συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο (mass to charge ratio), να πάνε στον ανιχνευτή και να φιλτράρει τα υπόλοιπα ιόντα. Πολλά όργανα που χρησιμοποιούν τετραπολικό αναλυτή μάζας έχουν επιπλέον μια κυψελίδα συγκρούσεων ή/και αντιδράσεων (collision/reaction cell), που προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Το τελευταίο μέρος ενός οργάνου ICP-MS είναι ο ανιχνευτής που μετατρέπει τα ιόντα σε ηλεκτρικό σήμα.

4. Τα κύρια μέρη ενός οργάνου ICP-MS.

Εκνεφωτής

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος σε ICP-MS είναι παρόμοιο με εκείνο που χρησιμοποιείται σε FAAS ή ICP-OES. Κατά τον προσδιορισμό μετάλλων σε υγρά δείγματα, το υγρό πρέπει να φέρει μορφή αποδεκτή από το πλάσμα του οργάνου. Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή του δείγματος σε έναν εκνεφωτή.

Ο εκνεφωτής ορίζεται ως το όργανο το οποίο μετατρέπει ένα υγρό δείγμα σε καλοσχηματισμένα σταγονίδια ή αλλιώς αερόλυμα. Το αερόλυμα περιγράφεται από το μέσο μέγεθος σταγόνων του ή καλύτερα από την πλήρη κατανομή των σταγόνων όλων των μεγεθών. Θεωρείται επιπλέον ότι οι σταγόνες σε ένα αερόλυμα πολύ γρήγορα αποκτούν το σφαιρικό σχήμα και ανάλογες αεροδυναμικές ιδιότητες. Όσο πιο μικρές είναι οι σταγόνες τόσο πιο ομοιόμορφο δείγμα εισέρχεται στο πλάσμα χωρίς να το διαταράσσει. Συνήθως οι σταγόνες διαμέτρου μεταξύ 5–100 μm έχουν τη μεγαλύτερη σημασία, ενώ οι μεγαλύτερου μεγέθους σταγόνες οδηγούνται στα απόβλητα.

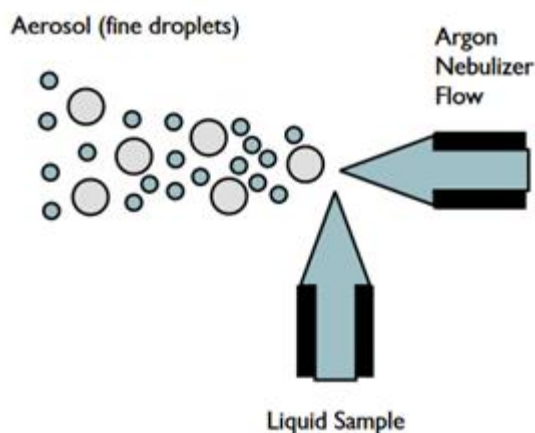
Υπάρχουν διάφοροι τύποι εκνεφωτών:

Ο πνευματικός εκνεφωτής διασταυρούμενης ροής, που παρουσιάζεται στο διπλανό σχήμα, λειτουργεί σύμφωνα με την ακόλουθη γενική αρχή:

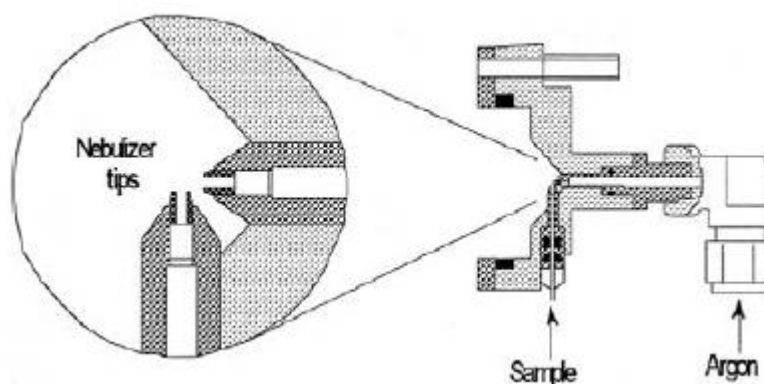
1. Μια ροή αερίου διέρχεται κάθετα πάνω από το άκρο ενός σωλήνα που περιέχει ένα υγρό.

2. Η ροή του αερίου τεμαχίζει το υγρό σε πολύ μικρά σταγονίδια και σχηματίζεται ένα αερόλυμα.

3. Μέσα στο θάλαμο ψεκασμού τα σταγονίδια περνώντας, υφίσταται διαχωρισμό αναλόγως του μεγέθους τους, με εκείνα που είναι στο σωστό μέγεθος και ταχύτητα να οδηγούνται στο πλάσμα.



Εικόνα 18: Εκνεφωτής (πηγή: [9])



Εικόνα 19: Πνευματικός Εκνεφωτής Διασταυρούμενης Ροής (πηγή: [9])

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι εισαγωγής του δείγματος, όπως οι εκνεφωτές υπερήχων, οι εκνεφωτές θερμικού ψεκασμού, η παραγωγή υδριδίων, οι ηλεκτροθερμικοί εξαερωτές και η αποσύνθεση με λείζερ.

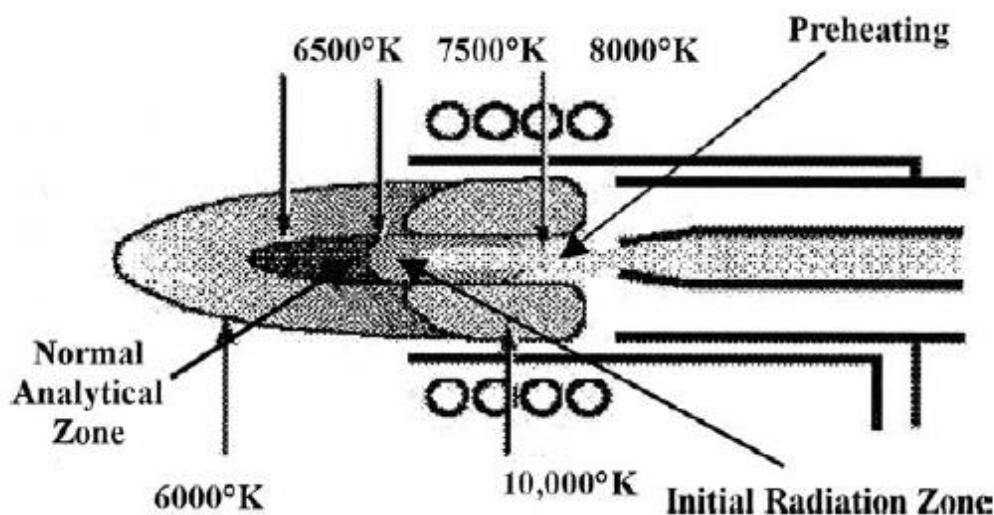
Θάλαμος ψεκασμού

Η λειτουργία του θαλάμου ψεκασμού είναι να απορρίπτει τα μεγαλύτερα σταγονίδια του αερολύματος και να εξομαλύνει τους εκνεφωτικούς παλμούς που παράγονται από την περισταλτική αντλία. Ακόμα, κάποιοι θάλαμοι που χρησιμοποιούνται στο ICP-MS ψύχονται εξωτερικά, για την θερμική σταθεροποίηση του δείγματος και τη μείωση του διαλύτη που εισέρχεται στο πλάσμα. Τα βασικά πλεονεκτήματα της ψύξης είναι η μείωση των οξειδίων, η ελάττωση της ολίσθησης του σήματος και η μείωση των οργανικών πτητικών διαλυτών.

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν μέρος από την παραγωγή του αερολύματος έως και την εισαγωγή των σταγονιδίων στο πλάσμα ονομάζονται, φαινόμενα μεταφοράς αερολύματος. Η ένταση της κάθε διαδικασίας εξαρτάται από το σχεδιασμό του θαλάμου ψεκασμού, από τα χαρακτηριστικά του αερολύματος (π.χ. καθαρότητα, ταχύτητα, σχήμα) και από τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος. Τα αποτελέσματα του φαινομένου μεταφοράς αερολύματος είναι η απομάκρυνση υψηλών ποσοτήτων μεγάλων σταγονιδίων, η ελάττωση της συνολικής μάζας του αερολύματος ή του όγκου του υγρού, η μείωση της ταχύτητας των σταγονιδίων και η αποβολή των πολυμοριακών σταγονιδίων με βάση τη διάμετρο. Το αερόλυμα που φτάνει τελικά στο πλάσμα είναι γνωστό ως "tertiary aerosol". Τα βασικά φαινόμενα μεταφοράς αερολύματος που εμφανίζονται μέσα στο θάλαμο ψεκασμού είναι η εξάτμιση, η κροκίδωση ή η συγχώνευση και οι κρούσεις που προκαλούνται από την αδράνεια των σταγονιδίων, τη βαρύτητα και την στροβιλώδη αναταραχή.

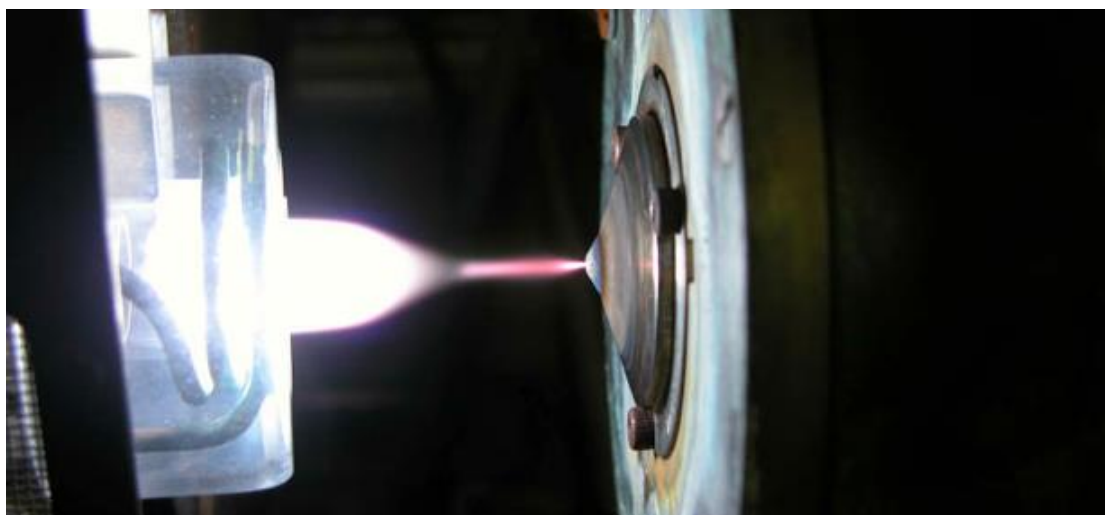
Πυρός και Πλάσμα

Ως πλάσμα ορίζεται ένα αεριοδές, ηλεκτρικά ουδέτερο και αγωγίμο μίγμα, που περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις κατιόντων και ηλεκτρονίων. Στο πλάσμα αργού, τα ιόντα αργού και τα ηλεκτρόνια είναι οι κύριοι φορείς ηλεκτρικού φορτίου, αν και σε μικρότερες ποσότητες είναι παρόντα στο μίγμα και κατιόντα τα οποία προέρχονται από το δείγμα.



Εικόνα 20: Θερμοκρασίες πλάσματος (πηγή:[9])

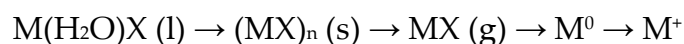
Η πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος καλείται πυρσός. Αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Γύρω από τον εξωτερικό σωλήνα υπάρχει ένα υδρόψυκτο επαγωγικό πηνίο, το οποίο τροφοδοτείται από μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων. Η έναρξη του ιοντισμού γίνεται με έναν σπινθήρα από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια, αλληλεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, που παράγεται από το επαγωγικό πηνίο. Η αλληλεπίδραση αυτή αναγκάζει τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια εντός του πηνίου να κινούνται σε κλειστές δακτυλιοειδείς διαδρομές. Λόγω αυτής της κίνησης δημιουργείται ωμική θέρμανση από την αντίσταση στην κίνηση των ιόντων και ηλεκτρονίων. Η θερμοκρασία του πλάσματος που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό είναι πολύ υψηλή (περίπου 6000°C), σε σημείο που απαιτείται θερμική μόνωση του εξωτερικού κυλίνδρου χαλαζία. Η μόνωση αυτή επιτυγχάνεται με ροή αργού εφαπτομενικά γύρω από τα τοιχώματα του σωλήνα. Η εφαπτομενική ροή ψύχει τα εσωτερικά τοιχώματα του κεντρικού σωλήνα και επικεντρώνει το πλάσμα ακτινωτά.



Εικόνα 21: Πλάσμα οργάνου ICP-MS (πηγή: http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=886)

Αφού σχηματιστεί το πλάσμα, το αερόλυμα του δείγματος διέρχεται μέσα από αυτό και ιοντίζεται. Αν για παράδειγμα ο αναλύτης βρίσκεται υπό μορφή άλατος στο διάλυμα, τότε το πρώτο βήμα είναι η αποδιαλύτωση. Στη συνέχεια τα μόρια του νερού απομακρύνονται και παίρνουμε μικρού μεγέθους στερεά μόρια. Καθώς το δείγμα προχωράει στο πλάσμα τα στερεά μόρια μετατρέπονται σε αέρια και εν συνεχεία πραγματοποιείται η ατομοποίηση. Τέλος τα άτομα συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια που

προέρχονται από το πλάσμα και ιοντίζονται. Συνοπτικά ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι ο ακόλουθος:

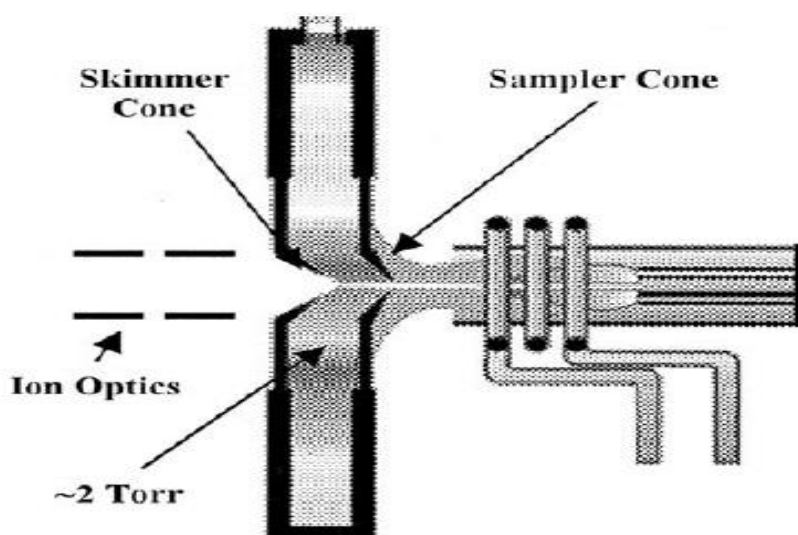


Τα μεμονωμένα φορτισμένα ιόντα βγαίνουν από το πλάσμα και εισέρχονται στην περιοχή διεπαφής.

Υπάρχουν τρεις τύποι πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας, το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, το πλάσμα συνεχούς ρεύματος και το μικροκυματικά επαγόμενο πλάσμα.

Περιοχή Διασύνδεσης

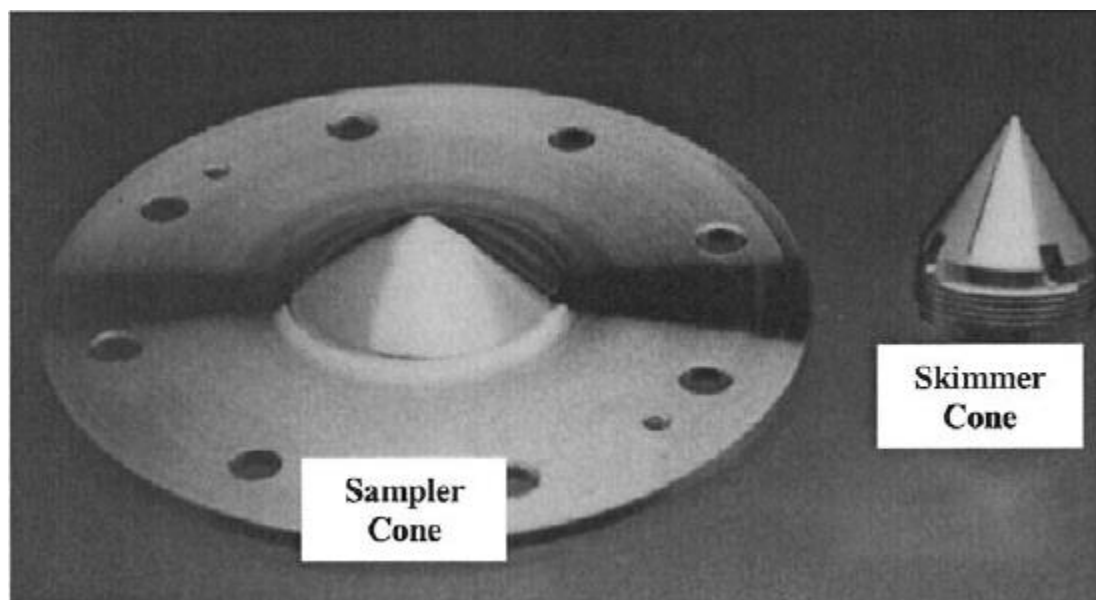
Εκτός από την μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας, το πλάσμα λειτουργεί σε μία πίεση η οποία είναι πολύ υψηλότερη από την απαιτούμενη από τα τμήματα φακού ιόντων και φασματομέτρο μάζας του μέσου κενού. Η διεπαφή επιτρέπει στο πλάσμα και στο σύστημα φακών να συνυπάρχουν και τα ιόντα που δημιουργούνται από το πλάσμα να περνούν μέσα στην περιοχή του φακού ιόντων .



Εικόνα 22: Περιοχή Διασύνδεσης (πηγή: [9])

Αναλυτικά, ο ρόλος της περιοχής διασύνδεσης είναι να εξαγάγει τα κατιόντα του αναλύτη από το πλάσμα και να τα περνά στον αναλυτή μάζας. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να μεταφέρει τα κατιόντα από ένα περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας (~7500 K) και ατμοσφαιρικής πίεσης (~1000 mbar), στο περιβάλλον του φασματοφωτομέτρου που λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου (~300 K) και χαμηλών πιέσεων (10^{-5} – 10^{-9} mbar),

όπου η ανάλυση και η ανίχνευση των κατιόντων του αναλύτη πραγματοποιείται. Έτσι, απαιτείται σημαντική μείωση της πίεσης (κατά 108–1012), η οποία μάλιστα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε πολύ μικρή απόσταση (<10 cm) χρησιμοποιώντας μικρές αντλίες κενού. Οι πιέσεις και το σχήμα των κώνων μέσα στην περιοχή διασύνδεσης επηρεάζουν σημαντικά την ευαισθησία, την απόκριση, την ανοχή στην μήτρα και τα επίπεδα των μοριακών παρεμποδίσεων.



Εικόνα 23: sampler cone και skimmer cone (πηγή: [9])

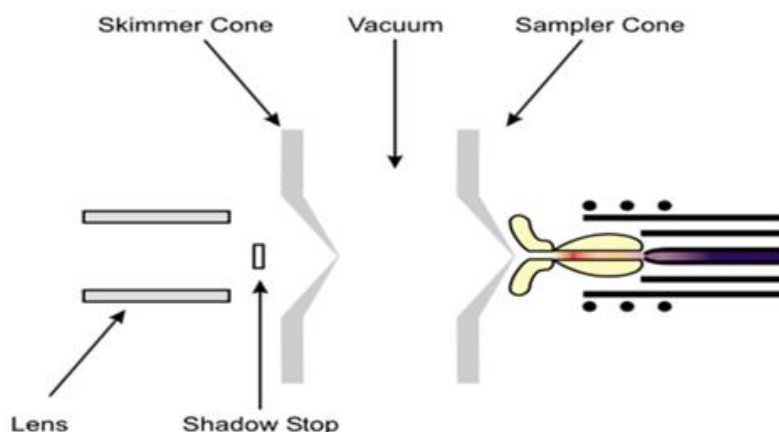
Το πλάσμα κεντράζεται σε μια οπή διαμέτρου ~1 mm η οποία βρίσκεται στην κορυφή ενός κώνου, που συνήθως είναι κατασκευασμένος από νικέλιο, αν και κώνοι από λευκόχρυσο, χαλκό και αλουμίνιο χρησιμοποιούνται σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά ενός κώνου είναι: το σημείο τήξεως, η θερμική ειδική αγωγιμότητα, η αντίσταση στις μεταβολές της θερμοκρασίας και η χημική αντίσταση. Ο πρώτος κώνος ονομάζεται κώνος δειγματοληψίας (sample cone) όπου για να αποφευχθεί η τήξη του, ψύχεται με παγωμένο νερό (υδροψυκτο μεταλλικό περίβλημα για την πρόληψη ζημιών από τη θερμότητα του πλάσματος). Πίσω από τον κώνο δειγματοληψίας βρίσκεται ο θάλαμος διαστολής, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια αντλία και δημιουργεί πίεση 2–5 mbar. Το σύννεφο των ατόμων, μορίων, ιόντων και ηλεκτρονίων εισέρχεται στο θάλαμο διαστολής όπου γρήγορα αυξάνεται η ταχύτητά του λόγω της μειωμένης πίεσης. Η γρήγορη αυτή αύξηση της ταχύτητας του αερίου απαιτεί ενέργεια, η οποία παρέχεται από την μετατροπή της θερμικής ενέργειας του αερίου σε κινητική

ενέργεια, που ως αποτέλεσμα έχει τη μείωση της θερμοκρασίας σε 100–200 K από 5000–7500 K μέσα σε πολύ μικρή απόσταση (<1 cm). Η περιοχή όπου συμβαίνουν τα παραπάνω είναι γνωστή ως ζώνη σιωπής.

Μετά τον κώνο δειγματοληψίας υπάρχει ένας δεύτερος κώνος, ο αποκορυφωτής (skimmer cone), ο οποίος έχει μικρότερη οπή (0,4–0,7 mm) και για να λειτουργεί αποτελεσματικά πρέπει να βρίσκεται μέσα στη ζώνη σιωπής γιατί αλλιώς μειώνεται πολύ η ευαισθησία. Η κορυφή του κώνου είναι πιο αιχμηρή ούτως ώστε να διατηρείται στο βέλτιστο η δίοδος των ιόντων του δείγματος από την παρεμπόδιση της διαστολής του αέρα. Το σχήμα του αποκορυφωτή και η κατάσταση της κορυφής έχουν βαθιά επίδραση στην απόκριση, στο μοριακό υπόβαθρο, στα φαινόμενα μήτρας και στη γεωμετρία των ιοντικών φακών που ακολουθούν.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η διάμετρος των οπών στους κώνους πρέπει να είναι με τέτοιο τρόπο κατασκευασμένη ώστε και να είναι ταυτόχρονα και μεγάλη (κίνδυνος απόφραξης υλικών και εξάτμισή τους) και όσο το δυνατόν πιο μικρή (διατήρηση του απαραίτητου κενού στην άλλη πλευρά της διεπαφής). Γενικά, συνιστάται η τοποθέτηση των δειγμάτων, που να μην έχουν περιεκτικότητα σε ολικά διαλυμένα στερεά μεγαλύτερη από 0,2% για την καλύτερη απόδοση του οργάνου και τη σταθερότητά του. Αν τα δείγματα έχουν πολύ υψηλά επίπεδα ΧDS, τα στόμια των κώνων θα μπλοκαριστούν, προκαλώντας μειωμένη ευαισθησία και ικανότητα ανίχνευσης με την απαίτηση το σύστημα να κλείσει για συντήρηση. Αυτός είναι ο λόγος που πολλοί τύποι δείγματος, συμπεριλαμβανομένων πέψης του εδάφους και βράχου δείγματα πρέπει να αραιώνονται πριν από την εκτέλεση στο ICP-MS.

Σημαντικό στοιχείο που αφορά στην ορθή λειτουργία του ICP-MS είναι η συχνότητα καθαρισμού των φακών, μια διαδικασία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στον οδηγό συντήρησης του οργάνου, η οποία καθορίζεται από την χρήση του οργάνου αλλά και σε περιπτώσεις που εμφανίζονται με αυξημένη συχνότητα αποτελέσματα μειωμένης ευαισθησίας (κοινώς χάνουμε "ιόντα").



Εικόνα 24: Περιοχή Διασύνδεσης (πηγή:
<https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>)

Η απόσταση από το σημείο της διεπαφής με τον ανιχνευτή ενός ICP-MS είναι τυπικά ένα μέτρο ή λιγότερο. Εάν ένα ιόν είναι να ταξιδέψει αυτή την απόσταση, η πιθανότητα σύγκρουσης με μόρια του φέροντος αερίου είναι μεγάλη. Αυτό απαιτεί την απομάκρυνση σχεδόν όλων των μορίων του αερίου στο χώρο μεταξύ της διεπαφής και του ανιχνευτή και να δημιουργηθούν συνθήκες κενού. Το έργο αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός συνδυασμού από στροβιλομοριακές αντλίες και μηχανικές αντλίες roughing. Οι στροβιλομοριακές αντλίες λειτουργούν σαν τουρμπίνες τζετ και είναι σε θέση αρκετά γρήγορα να φέρουν το απαραίτητο κενό ($<1 \times 10^{-5}$ torr).

Ιοντικοί φακοί

Οι ιοντικοί φακοί είναι σχεδιασμένοι για να βοηθούν στη μεταφορά των θετικά φορτισμένων ιόντων καθώς φεύγουν από την περιοχή διασύνδεσης. Μεταβάλλοντας το δυναμικό του κάθε φακού ανεξάρτητα, η ιοντική δέσμη ευθυγραμμίζεται και συγκεντρώνεται. Στην αρχή των ιοντικών φακών υπάρχει ένα σύστημα που ονομάζεται "photon stop" του οποίου ο ρόλος είναι να αποκόπτει τα ανεπιθύμητα φωτόνια και ουδέτερα μόρια που παράγονται από το ICP. Ο ρόλος του είναι σημαντικός, αφού με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται χαμηλά επίπεδα υποβάθρου, τα οποία οδηγούν σε χαμηλά όρια ανίχνευσης.

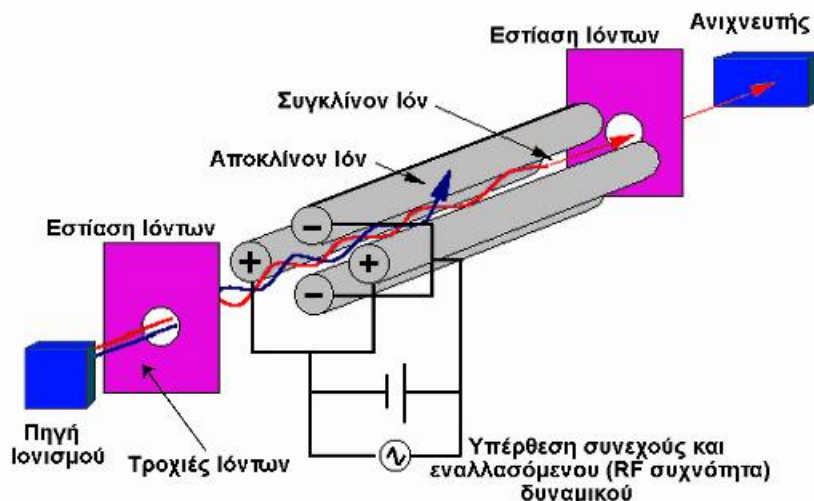
Αφού διαχωριστούν τα θετικά φορτισμένα ιόντα από τα υπόλοιπα ανεπιθύμητα μόρια μένει να έρθουν σε κατάλληλη θέση ούτως ώστε να περάσουν στον αναλυτή μαζών. Επειδή όλα τα ιόντα έχουν την ίδια ταχύτητα, η κινητική τους ενέργεια εξαρτάται κυρίως από τη μάζα τους,

οπότε τα βαρύτερα ιόντα θα έχουν υψηλότερη ενέργεια από τα ελαφρύτερα. Αυτή η διαφορά στην κινητική ενέργεια των ιόντων οδηγεί σε διαφορετικά βέλτιστα δυναμικά των ιοντικών φακών για κάθε στοιχείο. Έτσι, σε μια πολυστοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται ένας συμβιβασμός, ο οποίος είναι πιο έντονος όσο πιο διαφορετικές είναι οι μάζες.

Αναλυτής μάζας

Τα ιόντα που παράγονται από το ICP μετρώνται με την βοήθεια του αναλυτή μάζας, που λειτουργεί ως φίλτρο μαζών, σχεδιασμένο να απομονώνει ένα συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) από μία δέσμη πολλών ιόντων. Τα ιόντα, μετά το διαχωρισμό, κατευθύνονται στον ανιχνευτή για να μετρήσει το ιοντικό ρεύμα κάθε ιόντος, είτε ταυτόχρονα, είτε χωριστά. Η τάξη του ιοντικού ρεύματος είναι ανάλογη του πληθυσμού των ιόντων του κάθε αναλύτη. Επομένως, η μέτρηση του λόγου m/z ενός ιόντος επιτρέπει την ποιοτική ταυτοποίηση του και η τάξη του ιοντικού ρεύματος τον ποσοτικό προσδιορισμό του αναλύτη στο δείγμα.

Η διαδικασία διαχωρισμού των ιόντων επιτυγχάνεται με διαφορετικούς τρόπους που εξαρτώνται από το είδος του αναλυτή μάζας που είναι εφοδιασμένο το κάθε όργανο. Όλοι όμως έχουν ένα κοινό σκοπό, να διαχωρίσουν τον αναλύτη από τα άλλα ιόντα, του διαλύτη, της μήτρας κ.τ.λ. Υπάρχουν τεσσάρων ειδών αναλυτές μάζας με ευρεία χρήση: οι τετραπολικοί αναλυτές, οι αναλυτές χρόνου πτήσης, οι αναλυτές μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης, οι αναλυτές με παγίδα ιόντων και η τεχνολογία κυψελίδας συγκρούσεων ή/και αντιδράσεων.



Εικόνα 25: Τετραπολικός Αναλυτής Μάζων (πηγή:
http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/LazPap/MSLab_AMS.htm)

Το τετράπολο είναι ο τύπος που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο. Ένα τετράπολο αποτελείται από 4 ράβδους περίπου 20 cm σε μήκος και 1 cm σε διάμετρο διατάσσονται όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα. Οι τετραπολικοί αναλυτές μάζας λειτουργούν επιτρέποντας μόνο μία μάζα να περάσει μέσα στον ανιχνευτή σε κάθε δεδομένη στιγμή. Το τετράπολο ταξινομεί πράγματι με βάση την αναλογία μάζας προς φορτίο με τη δημιουργία του σωστού συνδυασμού των τάσεων και των ραδιοσυχνοτήτων, για να καθοδηγήσει τα ιόντα με την επιλεγμένη m/z μεταξύ των τεσσάρων ράβδων του. Ιόντα που δεν έχουν τον επιλεγμένο m/z διέρχονται έξω διαμέσου των χώρων μεταξύ των ράβδων και εκτινάσσονται από το τετράπολο. Το φασματόμετρο μάζας μπορεί να κινηθεί σε οποιοδήποτε m/z που απαιτούνται για τη μέτρηση των στοιχείων ενδιαφέροντος στο δείγμα που αναλύθηκε. Για παράδειγμα, για τη μέτρηση του νατρίου, το οποίο έχει ένα ενιαίο ισότοπο στη μάζα 23, το φασματόμετρο μάζας μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να επιτρέπει ιόντα με $m/z = 23/1$ για να περάσει. Για το χαλκό, το οποίο έχει ένα ισότοπο σε μάζα 63, το φασματόμετρο μάζας μπορεί να ρυθμιστεί για να περάσει ιόντα με $m/z = 63/1$. Εάν είχε σχηματιστεί ένα διπλά φορτισμένο ιόν, για παράδειγμα Ba^{+2} , το φασματόμετρο μάζας θα πρέπει να έχει οριστεί για μια $m/z = 69$ για να επιτρέψει αυτό ιόν να περάσει. Ακόμα κι αν ο τετραπολικός φασματογράφος μάζας επιτρέπει μόνο μία m/z για να περάσει μέσα από τις ράβδους σε κάθε δεδομένη στιγμή, οι ρυθμίσεις τάσεως επί των ράβδων μπορεί να αλλάξει γρήγορα Αυτή είναι η τιμή

που λαμβάνει η ταχύτητα σάρωσης του τετραπόλου και αυτός είναι ο λόγος ICP-MS μπορεί να καθορίσει τόσα πολλά διαφορετικά στοιχεία γρήγορα ακόμα κι αν μόνο μία μάζα περνά από τον αναλυτή μαζών σε έναν χρόνο. Η διακριτική ικανότητα του αναλυτή μάζας που χρησιμοποιείται στο ICP-MS κυμαίνεται μεταξύ 0,7 - 1,0 amu. Αυτό είναι αρκετό για τις περισσότερες εφαρμογές. Οι AC και DC τάσεις που εφαρμόζονται σε απέναντι ζεύγη των ράβδων μαζί με ένα RF-πεδίο έχουν ως αποτέλεσμα ένα ηλεκτροστατικό φίλτρο, που έχει αποδειχθεί ότι επιτρέπει μόνο τα θετικά ιόντα με συγκεκριμένη αναλογία φορτίου - μάζας να περνούν μέσα από τις ράβδους με τον ανιχνευτή σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Έτσι, το τετράπολο λειτουργεί στην πραγματικότητα ως ένα διαδοχικό φίλτρο, με τις ρυθμίσεις του να αλλάζουν κάθε φορά για συγκεκριμένη m/z. Ωστόσο, οι τάσεις επί των ράβδων μπορεί να αλλάξουν σε ένα πολύ γρήγορο ρυθμό. Το αποτέλεσμα είναι ότι το φίλτρο μάζας τετραπόλου μπορεί να διαχωρίσει έως 2400 amu (μονάδες ατομικής μάζας) ανά δευτερόλεπτο! Αυτή η ταχύτητα είναι ο λόγος που το ICP-MS επιτρέπει ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση. Η ικανότητα να φιλτράρει τα ιόντα σε αναλογία μάζας προς φορτίο επιτρέπει στο ICP-MS να παρέχει και ισοτοπικές πληροφορίες, αφού διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου έχουν διαφορετικούς λόγους. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις όπου το φίλτρο αυτό δεν αρκεί για να διαχωρίσει επικαλυπτόμενες μοριακές ή ισοβαρείς παρεμβολές στο προς ανάλυση στοιχειώδες ισότοπο που μας ενδιαφέρει. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τις πιο συχνά εμφανιζόμενες παρεμποδίσεις που κάνουν τον προσδιορισμό αρκετών σημαντικών στοιχείων δύσκολο, ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες μήτρες.

Αναλύτης	Παρεμποδίσεις	Am	m	R
⁷⁵ As = 74.92160	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl = 74.93123	0.00963	75	7788
⁵² Cr = 52.94065	³⁷ Cl ¹⁶ O = 52.96081	0.02016	53	2629
⁵⁶ Fe = 55.93494	⁴⁰ Ar ¹⁶ O = 55.95729	0.02235	56	2505
⁴⁰ Ca = 39.96259	⁴⁰ Ar = 39.96238	0.00021	40	190476
⁸⁷ Sr = 86.90889	⁸⁷ Rb = 86.90918	0.00029	87	300000

Πίνακας 5: Παραδείγματα παρεμποδίσεων

Η Διακριτική Ικανότητα (*Resolving Power, R*) ορίζεται η ικανότητα να διάκρισης δύο μόλις διαχωριζόμενων κορυφών και δίνεται από την σχέση:

$$R = m/\Delta m.$$

Για παράδειγμα:

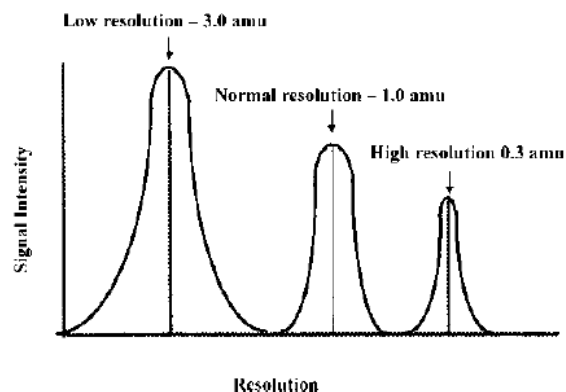
N_2^+ : 28,0061

CO^+ : 27,9949

$\Delta m = 28,0061 - 27,9949 = 0,0112$

Άρα,

$$R = m/\Delta m = 27,9949/0,0112 = 2500$$



Εικόνα 26: Ευαισθησία Τετραπόλου (πηγή: [9])

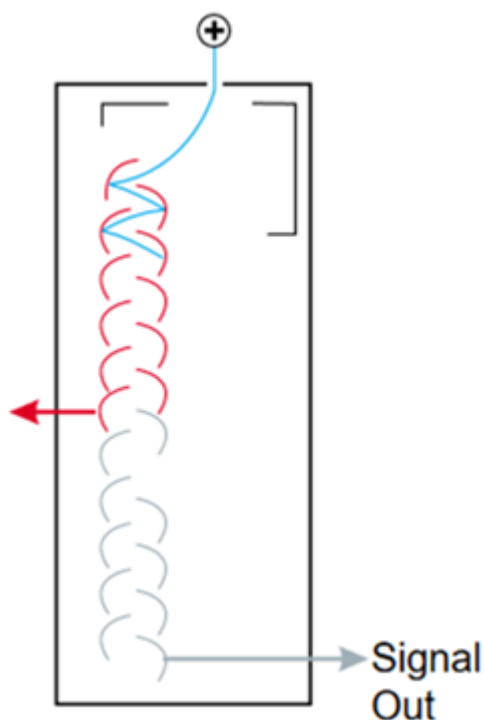
Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται σχετικά με την αρχή λειτουργίας του αναλυτή μαζών είναι το παρακάτω: Ενώ στην οπτική φασματοσκοπία ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μήκος κύματος του φωτός για το στοιχείο που καθορίζεται, ο φασματογράφος μάζας χωρίζει τα ιόντα με βάση της μάζας και φορτίου τους.

Ανιχνευτής

Οι ανιχνευτές ιόντων, ένα σημαντικό κομμάτι του φασματογράφου μάζας, ανιχνεύουν και ποσοτικοποιούν τα ιόντα που διέρχονται από τον αναλυτή μάζας. Ο ανιχνευτής μετατρέπει τα ιόντα σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι μετά μετρώνται χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρικό κύκλωμα ολοκλήρωσης. Το μέγεθος των ηλεκτρικών παλμών αντιστοιχεί στον αριθμό των ιόντων του αναλυτή που υπάρχουν στο δείγμα, οι οποίοι συγκρινόμενοι με το σήμα των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιούνται στην ποσοτικοποίηση των στοιχείων.

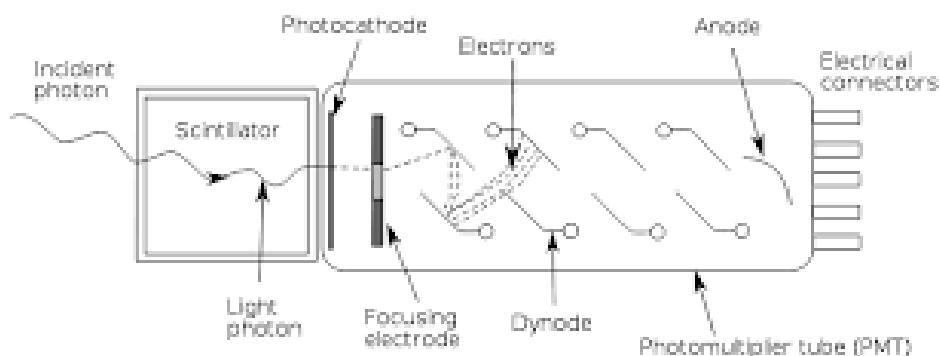
Κατά την είσοδο της τεχνικής ICP-MS διάφοροι τύποι ανιχνευτών χρησιμοποιήθηκαν, με πιο δημοφιλή τον κλωβό Faraday και τον πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων. Πλέον, η πλειονότητα των συστημάτων ICP-MS που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση ιχνοστοιχείων έχουν ανιχνευτές που βασίζονται στον πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων διακριτών δυνόδων.

Τα ιόντα που εξέρχονται από τον αναλυτή μάζας προσκρούουν στην ενεργό επιφάνεια του ανιχνευτή και δημιουργούν ένα μετρήσιμο ηλεκτρονικό σήμα. Η δραστική επιφάνεια του ανιχνευτή, που είναι γνωστή ως δύνοδος, απελευθερώνει ένα ηλεκτρόνιο κάθε φορά που ένα ιόν χτυπά. Στο ακόλουθο σχήμα, το ιόν που εξέρχεται από το τετράπολο χτυπά την πρώτη δύνοδο που απελευθερώνει ηλεκτρόνια και ξεκινά τη διαδικασία ενίσχυσης. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την πρώτη δύνοδο χτυπούν μια δεύτερη δύνοδο όπου απελευθερώνονται περισσότερα ηλεκτρόνια. Αυτή η υπερχειλίση των ηλεκτρονίων



συνεχίζεται έως ότου δημιουργηθεί ένας μετρήσιμο παλμός. Με την καταμέτρηση των παλμών που παράγονται από τον ανιχνευτή, το σύστημα μετράει τα ιόντα που έπληξαν την πρώτη δύνοδο. Σε σύγκριση με AA και ICP-OFS, οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σε ICP-MS δεν είναι πολύ διαφορετικοί από τους σωλήνες των φωτοπολλαπλασιαστών που χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές σε αυτά τα οπτικά όργανα. Αντί της ανίχνευσης και μέτρησης του φωτός (φωτόνια) που εκπέμπεται, στην συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται ανίχνευση και μέτρηση ιόντων.

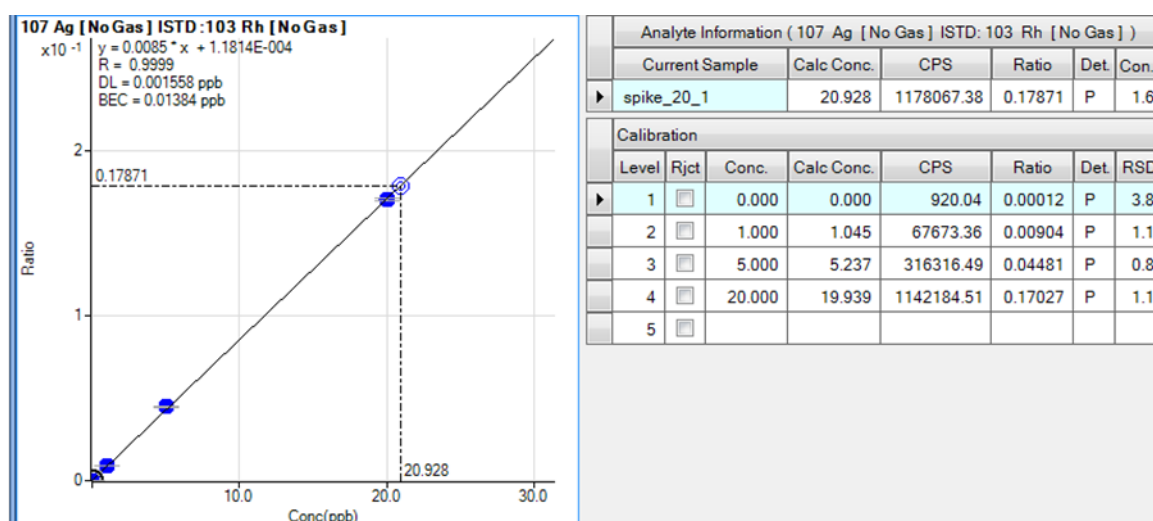
Εικόνα 27: Φωτοπολλαπλασιαστής



Εικόνα 28: Φωτοπολλαπλασιαστής (πηγή: [9])

5. Ποσοτική Ανάλυση

Το ICP-MS προσδιορίζει με ακρίβεια την ποσότητα ενός συγκεκριμένου στοιχείου στο δείγμα που αναλύθηκε. Σε μια τυπική ποσοτική ανάλυση, η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου προσδιορίζεται με σύγκριση των μετρήσεων που μετρήθηκαν για ένα επιλεγμένο ισότοπο με την βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης που δημιουργήθηκε για αυτό το στοιχείο. Τα υγρά πρότυπα βαθμονόμησης έχουν παρασκευαστεί με τον ίδιο τρόπο όπως χρησιμοποιούνται στην AA και ανάλυση ICP-OES. Τα πρότυπα αυτά αναλύονται για τον καθορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης. Τα άγνωστα δείγματα στη συνέχεια τρέχουν και από τις εντάσεις σήματος και σε σύγκριση με την καμπύλη βαθμονόμησης γίνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του άγνωστου. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του Αργύρου.



Εικόνα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης οργάνου για τον ^{107}Ag (εικόνα λογισμικού οργάνου 13/07/2016)

6. Ισοτοπική Αναλογία

Επειδή τα όργανα ICP-MS έχουν την δυνατότητα μέτρησης των ισότοπων ενός στοιχείου (ισοτοπική ανάλυση), μπορεί εύκολα να καθοριστεί ο λόγος των δύο ή περισσότερων ισότοπων. Ο προσδιορισμός της ισοτοπικής αναλογίας χρησιμοποιείται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, όπως για την χρονολόγηση γεωλογικών πετρωμάτων, πυρηνικές εφαρμογές, προσδιορισμό της πηγής μιας πρόσμειξης και βιολογικές μελέτες ιχνηλάτησης.

7. Εμβολιασμός Ισοτόπου

Σε αυτή την τεχνική, το δείγμα εμβολιάζεται με ένα ισότοπο του στοιχείου (που βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία). Το ισότοπο δρα τόσο ως πρότυπο βαθμονόμησης, όπως και ως εσωτερικό πρότυπο. Επειδή το συγκεκριμένο ισότοπο έχει τις ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες με τον αναλύτη, είναι το καλύτερο εσωτερικό πρότυπο. Για το λόγο αυτό, ο εμβολιασμός ισότοπου αναγνωρίζεται ως η πλέον ακριβής μέθοδος όλων των αναλύσεων και χρησιμοποιείται συχνά για να πιστοποιήσει το πρότυπο υλικό αναφοράς

8. Αυτοματοποίηση Οργάνου

Control Checking

Στα όργανα υπάρχει λογισμικό που μπορεί να παρακολουθεί τη βαθμονόμηση και να ελέγχει τα αποτελέσματα από τα πρότυπα λαμβάνοντας μέτρα για να διορθώσει τυχόν προβλήματα με την ανάλυση, χρησιμοποιώντας τον αυτοματοποιημένο έλεγχο ποιότητας. Ο χρήστης μπορεί να καθορίσει ποια μέτρα πρέπει να πραγματοποιήσει για τα δείγματα ποιοτικού ελέγχου που βρίσκονται εκτός των καθορισμένων ορίων δηλαδή από επαναβαθμονόμηση και ανάλυση των δειγμάτων εκ και συνέχιση της ανάλυσης. Ο αυτοματοποιημένος έλεγχος ποιότητας από το λογισμικό ελέγχου είναι το κλειδί για την επίτευξη καλής ποιότητας των δεδομένων και την απρόσκοπτη λειτουργία του ICP-MS.

Προγράμματα παρακολούθησης λειτουργίας οργάνου

Παράλληλα, υπάρχουν ορισμένα προγράμματα, με τα οποία ο χειριστής του οργάνου μπορεί να αποκτήσει απομακρυσμένη πρόσβαση σε αυτό (είτε από το κινητό του είτε από τον υπολογιστή του) και να παρακολουθεί online την ανάλυση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς μπορεί να παρακολουθεί εξ αποστάσεως το όργανο και σε περίπτωση προβλήματος (είτε πρόβλημα του οργάνου σαν μηχανήμα, είτε πρόβλημα που προέκυψε κατά τη διάρκεια της ανάλυσης συγκεκριμένου δείγματος), το άτομο που παρακολουθεί μπορεί να επικοινωνήσει με το προσωπικό που βρίσκεται στο όργανο και με αυτό τον τρόπο μπορεί να αποφύγει ένα πρόβλημα που μπορεί να γίνει δαπανηρό αν δεν ελεγχθεί και διορθωθεί εγκαίρως. Επίσης, μπορεί να γίνει έλεγχος για τα ανταλλακτικά που θα χρησιμοποιηθούν για τυχόν επισκευή του οργάνου.

9. Παρεμπодίσεις

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, παρά της ευρείας αποδοχής των αναλυτικών ικανοτήτων που παρουσιάζει η τεχνική ICP-MS, ένα μεγάλο πρόβλημα που εντοπίζεται είναι η εμφάνιση πολλών και διαφορετικών παρεμπодίσεων που οδηγούν σε υψηλότερα όρια ανίχνευσης. Οι παρεμπодίσεις μπορεί να είναι φυσικές (π.χ. ιξώδες δείγματος), χημικές (π.χ. αντιδράσεις μεταξύ των στοιχείων που οδηγούν σε απώλεια του αναλύτη), σχετικές με αλλαγές στο βαθμό ιοντισμού του αναλύτη (π.χ. ιοντική καταστολή από στοιχεία με μικρή ενέργεια ιοντισμού που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις), ή φασματικές. Οι κυριότερες φασματικές παρεμπодίσεις είναι οι ισοβαρικές παρεμπодίσεις, οι παρεμπодίσεις πολυατομικών ιόντων, οι παρεμπодίσεις από διπλοφορτισμένα ιόντα και οι παρεμπодίσεις από οξειδία και υδροξείδια.

Οι μη φασματικές παρεμπодίσεις εξαλείφονται, σε μεγάλο ποσοστό, με τη χρήση εσωτερικών προτύπων, και καμπυλών προσαρμοσμένων στη μήτρα, όπως επίσης με αλλαγή στον τύπο του εκνεφωτή, με αραίωση του διαλύματος και με σύζευξη του ICP-MS με κάποια τεχνική διαχωρισμού.

Οι φασματικές παρεμπодίσεις μπορούν να μειωθούν με επιλογή εναλλακτικού ισότοπου, με τη χρήση μαθηματικών εξισώσεων, με την τεχνική ψυχρού πλάσματος, με κυψελίδες συγκρούσεων, με κυψελίδες αντιδράσεων, με την τεχνική sector field ICP-MS, με την τεχνική συγκρούσεων/αντιδράσεων στην περιοχή διασύνδεσης και με όργανα υψηλής διακριτικής ικανότητας.

A. Ισοβαρικές παρεμπодίσεις

Ισοβαρικά σωματίδια είναι στοιχεία με ισότοπα που έχουν την ίδια μάζα. Τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα διαθέτουν ένα, δύο ή και τρία ισότοπα, για τα οποία δεν παρουσιάζονται ισοβαρικές παρεμπодίσεις (πίνακας 2.1). Για παράδειγμα, ο προσδιορισμός του νικελίου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στο ισότοπο με την μεγαλύτερη αφθονία, $^{58}\text{Ni}^+$ (68,08), γιατί ο σίδηρος εμφανίζεται στην ίδια μάζα, $^{58}\text{Fe}^+$ (0,28). Για αυτό προτιμάται ο προσδιορισμός του νικελίου σε μάζα με λιγότερη αφθονία, την $^{60}\text{Ni}^+$ (26,22), στην οποία κανένα άλλο στοιχείο δεν έχει ισότοπο.

Εξαίρεση αποτελεί το ίνδιο, το οποίο αποτελείται από δύο ισότοπα τα $^{113}\text{In}^+$ και $^{115}\text{In}^+$. Το πρώτο ισότοπο επικαλύπτεται από το $^{113}\text{Cd}^+$ και το δεύτερο από τον $^{115}\text{Sn}^+$, οπότε η χρήση μαθηματικής εξίσωσης είναι απαραίτητη.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
H	99,99	0,01															H
He				100													He
Li						7,59	92,41										Li
Be									100								Be
B										19,9	80,1						B
C												98,93	1,07				C
N														99,64	0,36		N
O																99,76	O
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
O	0,04	0,2															O
F			100														F
Ne				90,48	0,27	9,25											Ne
Na							100										Na
Mg								78,99	10,00	11,01							Mg
Al											100						Al
Si												92,22	4,69	3,09			Si
P															100		P
S																94,99	S
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
S	0,75	4,25		0,01													S
Cl			75,76		24,24												Cl
Ar				0,34		0,06		99,60									Ar
K							83,26	0,01	6,73								K
Ca								96,94		0,647	0,135	2,036		0,004		0,187	Ca
Sc												100					Sc
Ti														8,25	7,44	73,72	Ti
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	
Ti	5,41	5,18															Ti
V		0,25	99,75														V
Cr		4,345		83,79	9,50	2,365											Cr
Mn							100										Mn
Fe						5,85		91,75	2,12	0,28							Fe
Co											100						Co
Ni									68,08			26,22	1,14	3,63		0,93	Ni
Cu															69,15		Cu
Zn																48,27	Zn
	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
Cu	30,85																Cu
Zn		27,98	4,10	19,02		0,63											Zn
Ga					60,11		39,89										Ga
Ge						20,38		27,31	7,76	36,72		7,83					Ge
As											100						As
Se									0,89			9,37	7,63	23,77		49,61	Se
Br															50,69		Br
Kr														0,35		2,29	Kr
	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	
Se		8,73															Se
Br	49,31																Br
Kr		11,59	11,50	56,99		17,28											Kr
Rb					72,17		27,83										Rb
Sr				0,56	9,86	7,00	82,53										Sr
Y								100									Y
Zr									51,45	11,22	17,15			17,38		2,80	Zr
Nb												100					Nb
Mo												14,77		9,23	15,90	16,68	Mo
Ru																5,54	Ru

(συνεχίζεται)

(συνέχεια)

	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
Mo	9.56	24.19		9.67													Mo
Ru		1.87	12.76	12.60	17.06	31.55		18.62									Ru
Rh							100										Rh
Pd						1.02		11.14	22.33	27.33		26.46		11.72			Pd
Ag											51.84		48.16				Ag
Cd										1.25		0.89		12.49	12.80	24.13	Cd
Sn																0.97	Sn
	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	
Cd	12.22	28.73		7.49													Cd
In	4.29		95.71														In
Sn		0.66	0.34	14.54	7.68	24.22	8.59	32.58		4.63		5.79					Sn
Sb									57.21		42.79						Sb
Te								0.09		2.55	0.89	4.74	7.07	18.84		31.74	Te
I															100		I
Xe												0.09		0.09		1.91	Xe
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	
Te		34.08															Te
Xe	26.40	4.07	21.23	26.91		10.44		8.86									Xe
Cs					100												Cs
Ba		0.11		0.10		2.42	6.59	7.85	11.23	71.70							Ba
La										0.09	99.91						La
Ce								0.19		0.25		88.45		11.11			Ce
Pr													100				Pr
Nd														27.2	12.2	23.8	Nd
Sm																3.07	Sm
	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	
Nd	8.3	17.2		5.7		5.6											Nd
Sm			14.99	11.24	13.82	7.38		26.75		22.75							Sm
Eu							47.81		52.19								Eu
Gd								0.20		2.18	14.80	20.47	15.65	24.84		21.86	Gd
Tb															100		Tb
Dy												0.06		0.09		2.33	Dy
	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	
Dy	18.89	25.47	24.90	28.26													Dy
Ho					100												Ho
Er		0.14		1.60		33.50	22.87	26.98		14.91							Er
Tm									100								Tm
Yb								0.13		3.04	14.28	21.83	16.13	31.83		12.76	Yb
Lu															97.41	2.59	Lu
Hf														0.16		5.26	Hf
	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	
Hf	18.60	27.28	13.62	35.08													Hf
Ta				0.01	99.99												Ta
W				0.12		26.50	14.31	30.64		28.43							W
Re									37.40		62.60						Re
Os								0.02		1.59	1.96	13.24	16.15	26.26		40.78	Os
Ir															37.3		Ir
Pt														0.014		0.782	Pt
	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	
Ir	62.7																Ir
Pt		32.97	33.83	25.24		7.163											Pt
Au					100												Au
Hg				0.15		9.97	16.87	23.10	13.18	29.86		6.87					Hg
Tl											29.52		70.48				Tl
Pb												1.4		24.1	22.1	52.4	Pb
	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	
Bi	100																Bi
	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	
Th								100									Th
U										0.005	0.720			99.274			U

Πίνακας 6: Σχετική ισοτοπική αφθονία των στοιχείων

B. Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων

Οι πολυατομικές παρεμποδίσεις είναι μόρια τα οποία έχουν την ίδια μάζα με τον αναλύτη. Τα πολυατομικά αυτά ιόντα μπορεί να προέρχονται από συνδυασμούς ιόντων του πλάσματος (π.χ. $^{40}\text{Ar}_2^+$ στο $^{80}\text{Se}^+$), από το διάλυμα (π.χ. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$ σε υδατικά διαλύματα) ή από το ίδιο το δείγμα (π.χ. $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ στο $^{63}\text{Cu}^+$ σε δείγματα θαλασσινού νερού). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την προκατεργασία του δείγματος. Για παράδειγμα, το υπερκάθαρο νερό εμφανίζει μικρότερο σήμα από ότι το απεσταγμένο και το απιονισμένο στις μάζες 23 και 127. Ακόμα το ultra-pure υδροχλωρικό οξύ δίνει σήμα στις κορυφές 44, 48, 51, 53, 54, 56, 58, 67, 75, 121, 123, 127, 138 και 209, το οποίο όμως είναι ασήμαντο συγκριτικά με αυτό που δίνει το extra-pure υδροχλωρικό οξύ. Επίσης, το ultra-pure υδροφθόριο εμφανίζει αξιοσημείωτα μικρότερες κορυφές στις μάζες 134, 135, 136, 137, 138 και 181 σε σχέση με αυτές του extra-pure υδροφθόριου. Σημαντικό, όμως, σήμα μπορεί να δώσει στο αντιμόνιο (μάζες 121 και 123), το οποίο αποδίδεται στη διάβρωση του γυαλιού του πυρσού από το οξύ. Ομοίως ισχύουν και για την καθαρότητα του υπερχλωρικού οξέος. Το ultra-pure υπερχλωρικό οξύ μειώνει σε σημαντικό βαθμό το σήμα στις μάζες 44, 45, 51, 53, 54, 56, 59, 67, 69, 83, 85, 121, 123, 134-138, 139 και 206-209, σε σχέση με το extra-pure υπερχλωρικό οξύ.

Γ. Παρεμποδίσεις διπλοφορτισμένων ιόντων

Για κάθε συγκεκριμένο ισότοπο (στοιχείο) μετράται ο λόγος μάζας προς φορτίο, όπου το φορτίο είναι μονάδα. Εάν το φορτίο αλλάξει και γίνει δύο, ο λόγος μάζας προς φορτίο θα υποδιπλασιαστεί. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα αρνητικό σφάλμα για τον αναλύτη, αφού λιγότερα ιόντα θα φτάνουν στον ανιχνευτή λόγω της αύξησης των διπλοφορτισμένων ιόντων. Επίσης θα δημιουργηθεί θετικό σφάλμα σε άλλους αναλύτες, αφού ο υποδιπλασιασμός του λόγου μάζας προς φορτίο, θα δημιουργήσει μάζες που θα επικαλύπτουν άλλα στοιχεία, δηλαδή θα δημιουργήσει ισοβαρικές παρεμποδίσεις. Ο λόγος M^{2+}/M^+ μειώνεται εκθετικά όσο αυξάνεται η διαφορά της δεύτερης ενέργειας ιοντισμού μείον της πρώτης. Αυτό συμβαίνει κυρίως στα στοιχεία Sr, Ba, Ce, La, Th και γενικότερα στις σπάνιες γαίες.

Δ. Παρεμποδίσεις οξειδίων και υδροξειδίων

Τα οξειδία (MO^+) και υδροξειδία (MOH^+) μπορούν να σχηματιστούν από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και από τα αέρια του πλάσματος. Ως αποτέλεσμα έχουν τη δημιουργία παρεμποδίσεων για άλλα στοιχεία (π.χ. $^{40}Ar^{16}O^+$ στο $^{56}Fe^+$), αλλά και τη μείωση του σήματος του ίδιου του αναλύτη αφού σχηματίζει μάζα μεγαλύτερη από αυτή στην οποία προσδιορίζεται. Ο σχηματισμός των σωματιδίων αυτών εξαρτάται από πειραματικές συνθήκες, όπως η ταχύτητα ροής του εκνεφωτή, η ισχύς του πλάσματος, η απόσταση των δύο κώνων (δείγματος και αποκορυφωτή), η σύσταση των αερίων του πλάσματος, ο αποκλεισμός του οξυγόνου και το ποσοστό του απομακρυνόμενου διαλύτη. Ο λόγος MO^+/M^+ αυξάνεται εκθετικά όσο αυξάνεται η ενέργεια δεσμού $M-O$, το οποίο προκύπτει από την ισορροπία απόσπασης του οξειδίου ($MO^+ \leftrightarrow M^+ + O$).

10. Τρόποι μείωσης των παρεμποδίσεων

Όπως περιγράφηκε παραπάνω πολλών τύπων παρεμποδίσεων εμφανίζονται στην τεχνική ICP-MS. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για την μείωση ή και εξάλειψή τους. Κανείς από τους τρόπους αυτούς δεν μπορεί να άρει όλες τις παρεμποδίσεις ταυτόχρονα, αλλά κάθε τεχνική που χρησιμοποιείται στοχεύει σε συγκεκριμένες κατηγορίες παρεμποδίσεων.

Κατάλληλη Επιλογή Ισοτόπου

Ένας απλός τρόπος είναι η επιλογή ισοτόπου που δεν καλύπτεται ισοβαρικά από άλλο στοιχείο. Για παράδειγμα, ο προσδιορισμός του χρωμίου δεν πραγματοποιείται στο $m/z=50$, διότι το ισότοπο αυτό το έχουν και τα στοιχεία βανάδιο και τιτάνιο, αλλά σε άλλο ισότοπο όπως το 52 ή το 53.

Όργανα Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας

Η χρήση οργάνων υψηλής διακριτικής ικανότητας (10.000 $m/\Delta m$) προσφέρουν το πλεονέκτημα της πλήρους απομάκρυνσης των παρεμποδίσεων. Όμως τα όργανα αυτά είναι πολύ πιο ακριβά και

πολύπλοκα από τα αυτοματοποιημένα και ευρέως διαθέσιμα ICP-MS που χρησιμοποιούν τετράπολο, οπότε και τα κάνουν λιγότερο επιθυμητά.

Τεχνική Ψυχρού Πλάσματος

Ακόμα η τεχνολογία ψυχρού πλάσματος, που χρησιμοποιεί ισχύ 500-800 W, μπορεί να ελαχιστοποιήσει τις παρεμποδίσεις που έχουν ως βάση τους το αργό. Τέτοιες παρεμποδίσεις είναι οι $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ και $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ που επιδρούν στα όρια ανίχνευσης του ασβεστίου, του σιδήρου και του καλίου αντίστοιχα, αλλά και οι $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ και $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$, που παρεμποδίζουν το χαλκό.

Μαθηματικές εξισώσεις

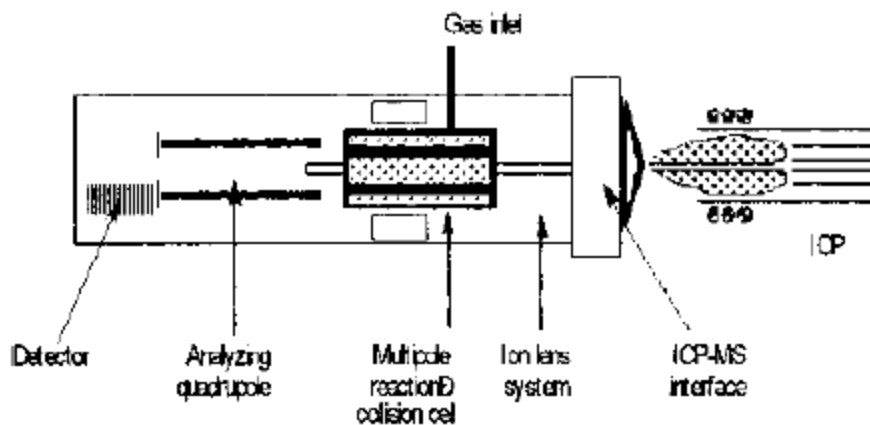
Επιπλέον, για την άρση κυρίως των ισοβαρικών παρεμποδίσεων και λιγότερο των πολυατομικών χρησιμοποιούνται μαθηματικές εξισώσεις. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη μέτρηση του στοιχείου που παρεμποδίζει ή των μορίων που παρεμποδίζουν, σε διαφορετική μάζα η οποία είναι ελεύθερη από παρεμποδίσεις. Η γενική εξίσωση είναι:

$$I_{\text{an.}} = I_{\text{total}} - \left(I_{\text{unint.}} \times \frac{A_{\text{int.}}}{A_{\text{unint.}}} \right)$$

Στην εξίσωση (2.1) το $I_{\text{an.}}$ είναι το σήμα του αναλύτη, το I_{total} είναι το ολικό σήμα που δίνει ο αναλύτης και ο παρεμποδιστής, το $I_{\text{unint.}}$ είναι το σήμα του παρεμποδιστή σε διαφορετική μάζα που είναι ελεύθερη από παρεμποδίσεις, το $A_{\text{int.}}$ είναι η αφθονία του παρεμποδιστή και το $A_{\text{unint.}}$ είναι η αφθονία του παρεμποδιστή στη διαφορετική μάζα. Η μαθηματική εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πολυατομικές παρεμποδίσεις.

Κυψελίδες συγκρούσεων/αντιδράσεων

Ένα από τα πολλά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν για τον προσδιορισμό αναλυτών σε ίχνη, είναι η ύπαρξη των ισοβαρικών παρεμποδίσεων που προέρχονται, είτε από μονοατομικά, είτε από πολυατομικά ιόντα. Μία από τις πολλές τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για το διαχωρισμό ή τη μείωση των ισοβαρικών παρεμποδίσεων είναι η χρήση χημικών αντιδράσεων στην ιοντική δέσμη. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται η εκλεκτική απομάκρυνση του παρεμποδιστή ή η δημιουργία νέων ιόντων του αναλύτη με διαφορετική μάζα.



Εικόνα 30: Κυψελίδα Συγκρούσεων (πηγή: [9])

Η χρήση κυψελίδων συγκρούσεων και αντιδράσεων για τη διαφοροποίηση ή εξάλειψη των ισοβαρικών παρεμποδίσεων, πλέον έχει γίνει ρουτίνα. Η επιλογή των σωματιδίων, που θα χρησιμοποιηθούν σε μια κυψελίδα, είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από πολλούς ανταγωνιστικούς παράγοντες. Πρώτον, τα σωματίδια πρέπει να εισάγονται στην κυψελίδα με έναν εύκολο, ελεγχόμενο και αναπαραγωγίμο τρόπο. Επίσης τα σωματίδια πρέπει να έχουν μια σχετικά μικρή ατομική ή μοριακή μάζα, ούτως ώστε να μειώνεται η σκέδαση λόγω των συγκρούσεων. Τέλος, τα σωματίδια πρέπει να αντιδρούν με τον παρεμποδιστή με υψηλή δραστηριότητα ανά σύγκρουση, για να επιτευχθεί γρήγορη και αποτελεσματική μετατροπή.

Η επιλογή του αερίου που θα εισαχθεί μέσα στην κυψελίδα επηρεάζεται από τη δραστηριότητα του σε σχέση με τον παρεμποδιστή αλλά και τον αναλύτη. Για το λόγο αυτό μια ισοβαρική επικάλυψη μπορεί να αρθεί είτε με την μετατόπιση των ιόντων που παρεμποδίζουν, είτε με την προσθήκη γνωστής μάζας στον αναλύτη και μετατόπισή του σε μεγαλύτερη μάζα η οποία είναι ελεύθερη από παρεμποδίσεις.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ^{[8], [24], [43]}

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο πολυστοιχειακός προσδιορισμός με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αποτελείται από τα παρακάτω στάδια:

α. Εισαγωγή του δείγματος παράλληλα με το εσωτερικό πρότυπο μέσω εκνεφωτή σε πλάσμα ραδιοσυχνότητας, όπου η ενέργεια που μεταφέρεται από το πλάσμα προκαλεί ατομοποίηση και ιονισμό των στοιχείων.

β. Τα ιόντα από το πλάσμα, εισάγονται σε κενό και μέσω φακών διαχωρίζονται σε αναλυτή μάζας (τετράπολο) βάση του λόγου μάζα προς φορτίο.

γ. Οι κρούσεις από τα ιόντα καταμετρούνται από τον ανιχνευτή και ποσοτικοποιούνται μέσω λογισμικού επεξεργασίας, μετά από βαθμονόμηση.

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

Οι παρεμποδίσεις όπως ήδη αναφέρθηκε μπορεί να είναι είτε φασματικές είτε μη φασματικές. Οι φασματικές παρεμποδίσεις μπορεί να είναι:

α. Ένα ισότοπο από ένα στοιχείο να έχει την ίδια μάζα με ισότοπο από άλλο στοιχείο (πχ ^{58}Fe που παρεμποδίζει το ^{58}Ni).

β. Πολυατομικά ιόντα. Συνήθως σχηματίζονται από το πλάσμα και από το οξυγόνο του δείγματος. Τα χλωριούχα του δείγματος σχηματίζουν πολλές παρεμποδίσεις με πολυατομικά ιόντα.

γ. Διπλά φορτισμένα ιόντα, π.χ Ba^{2+} , που παρεμποδίζει τη μέτρηση του ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn και ^{68}Zn .

Οι φασματικές παρεμποδίσεις περιορίζονται με τους παρακάτω τρόπους:

α. Επιλογή κατάλληλων συνθηκών βελτιστοποίησης (tuning):

- i. Θερμοκρασία θαλάμου εκνέφωσης: 2 °C
- ii. Sample depth: 8,0 mm
- iii. Λόγος CeO^+/Ce^+ : < 1,5 %
- iv. Λόγος $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$: < 2 %
- v. RF power: 1550 watt

- β. Χρήση κατάλληλων ισοτόπων ή και εξισώσεων διόρθωσης,
- γ. Χρήση κυψελίδας σύγκρουσης/αντίδρασης.

Οι μη φασματικές παρεμποδίσεις που οφείλονται συνήθως στην επίδραση της μήτρας επηρεάζουν την κλίση της καμπύλης και την ευαισθησία. Για τον περιορισμό των μη φασματικών παρεμποδίσεων, αλλά και για τον έλεγχο ολίσθησης του αναλυτή μάζας, χρησιμοποιούμε στις μετρήσεις την τεχνική του εσωτερικού προτύπου (on line προσθήκη, με βρόγχο, πριν την εκνέφωση).

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Χρησιμοποιείται νερό από την συσκευή του υπερκάθαρου. Το νιτρικό οξύ που χρησιμοποιείται είναι καθαρότητας ατομικής απορρόφησης, ενώ τα πρότυπα είναι καθαρότητας και καταλληλότητας για ICP-MS.

- ✓ **Νερό.** Το νερό που χρησιμοποιείται για τις αραιώσεις έχει 0,5 % περιεκτικότητα σε νιτρικό οξύ.
- ✓ **Νιτρικό οξύ 60-65%**
- ✓ **Πυκνό πολυστοιχειακό διάλυμα βαθμονόμησης(1)**, συγκέντρωσης 20 mg/L για το λίθιο, κάδμιο, κασσίτερο, αρσενικό, αντιμόνιο, σελήνιο και τον μόλυβδο, 50 mg/L για το μαγγάνιο, το νικέλιο το κοβάλτιο και το χρώμιο, 500 mg/L για τον χαλκό, τον ψευδάργυρο το αργίλιο, το βάριο, τον σίδηρο και το βόριο, 1.000 mg/L για το στρόντιο και 10.000 mg/L για το κάλιο. Χρησιμοποιείται έτοιμο εμπορικό διάλυμα.
- ✓ **Πυκνά μονοστοιχειακά διαλύματα βαθμονόμησης(2)**, ασβεστίου, μαγνησίου και νατρίου, συγκέντρωσης 10.000 mg/L.
- ✓ **Πυκνό μονοστοιχειακό διάλυμα βαθμονόμησης υδραργύρου**, συγκέντρωσης 1.000 mg/L.

Εν συνεχεία και έχοντας ως οδηγό τα παραπάνω διαλύματα, παρασκευάζονται τα ενδιάμεσα πολυστοιχειακά, τα ενδιάμεσα μονοστοιχειακά και τα τελικά διαλύματα βαθμονόμησης. Τα διαλύματα με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mg/l είναι σταθερά τουλάχιστον για ένα μήνα, ενώ τα διαλύματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρασκευάζονται αυθημερόν.

- ✓ **Διάλυμα εργασίας εσωτερικού προτύπου** (Bi, Ge, In, ⁶Li, Lu, Rh, Sc, Tb), συγκέντρωσης περίπου 500 pg/L. Παρασκευάζεται μετά από

αραίωση του έτοιμου εμπορικού διαλύματος, συγκέντρωσης 100 mg/L. Το διάλυμα είναι σταθερό για τουλάχιστον ένα μήνα.

- ✓ **Ενδιάμεσο διάλυμα tuning** (Ce, Co, Li, Tl, Υ), συγκέντρωσης 100 µg/L. Παρασκευάζεται μετά από αραίωση έτοιμου εμπορικού διαλύματος, συγκέντρωσης 10 mg/l. Το διάλυμα είναι σταθερό για τουλάχιστον ένα μήνα.
- ✓ **Διάλυμα εργασίας tuning** (Ce, Co, Li, Tl, Υ), συγκέντρωσης 1 pg/L. Παρασκευάζεται μετά από αραίωση του προηγούμενου διαλύματος. Το διάλυμα παρασκευάζεται πριν από την χρήση του.

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

- ✓ **Φασματοφωτόμετρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και δειγματολήπτη.** Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το Agilent 7700x με τον δειγματολήπτη ASX 520. Χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, με του κώνους από λευκόχρυσο και εκνεφωτή τύπου concentric.
- ✓ **Πιπέτες μεταβλητού όγκου,** 10-100 µL, 100-1000 µL και 500-5000 µL. Πριν από τη χρήση τους, τα tips από τις πιπέτες ξεπλένονται με το διάλυμα που θα μεταφέρουν.
- ✓ **Φιαλίδια δειγματολήπτη,** των 15 και 50 mL.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η δειγματοληψία γίνεται σε πλαστικές φιάλες από πολυαιθυλένιο. Μετά την άφιξη του δείγματος στο εργαστήριο, αναδεύεται η αρχική φιάλη δειγματοληψίας και μεταφέρεται ποσότητα δείγματος περίπου 10 mL σε φιαλίδιο δειγματολήπτη. Στη συνέχεια, προστίθενται 0,05 mL νιτρικού οξέος, πωματίζεται, αναδεύεται και αναγράφεται ο κωδικός αριθμός του εργαστηρίου. Η προσθήκη οξέος συντηρεί τα μέταλλα μέχρι την ανάλυση τους.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Γενικά

Ο χειρισμός και ο έλεγχος του οργάνου ελέγχεται από υπολογιστή, μέσω του λογισμικού MassHunter. Οι οδηγίες του λογισμικού, υπάρχουν στα φυλλάδια με τις οδηγίες χρήσης του οργάνου, καθώς και σε ηλεκτρονική μορφή στον υπολογιστή, μέσω του οποίου γίνεται ο χειρισμός του

οργάνου. Όλα τα αρχεία αποθηκεύονται στον δίσκο D (D/Data/Data ICP-MS).

Ελεγχος ορθής λειτουργίας οργάνου

Πριν από την έναρξη των αναλύσεων (ενώ το όργανο είναι στο Standby), ενεργοποιούμε το πλάσμα και αναμένουμε να σταθεροποιηθεί για 20 min. Στη συνέχεια, μέσω της επιλογής Performance report (εμφανίζεται και αυτόματα μετά την ενεργοποίηση του πλάσματος), ελέγχουμε το όργανο με το διάλυμα εργασίας tuning (Η εισαγωγή του διαλύματος γίνεται παράλληλα από του ρύγχους του δειγματολήπτη και από το σωληνάκι εισαγωγής του εσωτερικού προτύπου, για να μην γίνει αραίωση του διαλύματος αυτού). Τα κριτήρια ορθής λειτουργίας για την έναρξη των αναλύσεων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Όλα τα αρχεία που αφορούν τον έλεγχο ορθής λειτουργίας, αποθηκεύονται αυτόματα από το λογισμικό.

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΟΡΘΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΟΡΓΑΝΟΥ

Mass	Response (counts)	RSD %	Axis	Oxide Ratio %	Doubly Charged Ratio %
7	>3000	<5	6,9-7,1	<1,5	<2
89	>10000	<5	88,9-89,1		
205	>6000	<5	204,9-205,1		

Πίνακας 7: Κριτήρια Ορθής Λειτουργίας Οργάνου

Σε περίπτωση που έχουμε αποκλίσεις από τα παραπάνω κριτήρια, ελέγχεται το σύστημα εισαγωγής (λάστιχα δειγματολήπτη, σύνδεση nebulizer, σύνδεση αερίων, nebulizer, λύχνος) και οι κώνοι (ιδιαίτερα ο skimmer).

Προσδιορισμός

Η μέθοδος προσδιορισμού είναι αποθηκευμένη (με τη μορφή Batch) στον σκληρό δίσκο του υπολογιστή (D/Data/Data ICP-MS/Drinking Water). Πριν από την έναρξη των αναλύσεων δημιουργούμε ένα νέο Batch, βασισμένο στο batch "Drinking Water" και το αποθηκεύουμε με όνομα την ημερομηνία (π.χ. για 13 Ιουλίου 2016 αποθηκεύεται ως 2016_07_13). Στη συνέχεια, στο παράθυρο sample list, συμπληρώνουμε τα ονόματα, το επίπεδο (για τα διαλύματα βαθμονόμησης), το είδος των δειγμάτων (sample ή calstd) και τη θέση τους στον δειγματολήπτη, αποθηκεύουμε και επιλέγουμε add to queue, ώστε να αρχίσει η ανάλυση. Με την έναρξη των

αναλύσεων ανοίγει νέο παράθυρο από το λογισμικό, στο οποίο φαίνονται αναλυτικά τα δεδομένα των προσδιορισμών (κρούσεις ανά στοιχείο, καμπύλες βαθμονόμησης, αποτελέσματα αναλύσεων διάγραμμα ανάκτησης εσωτερικού προτύπου, κ.α). Ο έλεγχος της ορθότητας των αναλύσεων πραγματοποιείται σύμφωνα με τα παρακάτω:

α. Γραμμικότητα καμπύλης αναφοράς (πρέπει $R > 0,999$). Γίνεται δεκτό και $R > 0,998$ μετά την δεύτερη βαθμονόμηση του οργάνου (δηλαδή μετά τα 20 πρώτα δείγματα) στα στοιχεία τα οποία οι συγκεντρώσεις τους είναι σε mg/l (Ca, Mg, K, Na), με την προϋπόθεση ότι το δείγμα ποιοτικού ελέγχου είναι εντός ορίων. Αυτό γιατί, λόγω των πολλών κρούσεων στις μεγάλες συγκεντρώσεις, ολισθαίνει η γραμμικότητα μεταξύ του παλμικού και αναλογικού σήματος στον ανιχνευτή κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, απορρίπτεται από την καμπύλη αναφοράς το σημείο της καμπύλης που αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη συγκέντρωση του παλμικού σήματος και στη συνέχεια γίνεται ξανά υπολογισμός των συγκεντρώσεων από το λογισμικό (reprocess).

β. Δείγμα QC

γ. Παρακολούθηση διαγράμματος ανάκτησης εσωτερικού προτύπου. Μετά τη βαθμονόμηση, πρέπει οι ανακτήσεις να είναι από 65 έως 130 %. Όλα τα αποτελέσματα αποθηκεύονται αυτόματα.

Ποιοτικός έλεγχος

Μετά από κάθε βαθμονόμηση του οργάνου, αναλύουμε ένα δείγμα από το υλικό ελέγχου ποιότητας (QC). Το υλικό ελέγχου ποιότητας μπορεί να είναι είτε υλικά αναφοράς, είτε πρότυπα διαλύματα (διαφορετικά από αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βαθμονόμηση), είτε ενδοεργαστηριακά υλικά (τα οποία έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές ουσίες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στη βαθμονόμηση), είτε εμβολιασμένα δείγματα που παρασκευάζονται στο εργαστήριο και αναλύονται ταυτόχρονα με τα άγνωστα δείγματα. Η μέση τιμή, καθώς και τα όρια ελέγχου για τα διαγράμματα ελέγχου ποιότητας [όριο προειδοποίησης ($\pm 2s$) και όριο δράσης ($\pm 3s$)] υπολογίζονται από τις 20 πρώτες αναλύσεις. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση του QC καταγράφονται σε φύλλο εργασίας του Microsoft Excel. Σε περίπτωση που

η ανάλυση του QC είναι εκτός ορίων, επαναλαμβάνεται η βαθμονόμηση του οργάνου. Εάν πάλι είναι εκτός ορίων, ελέγχεται το όργανο (καθαρισμός κώνων, tuning). Εάν τα αποτελέσματα επτά συνεχών αναλύσεων διαφορετικών ημερών (trending), βρίσκονται στην ίδια πλευρά της μέσης γραμμής, τότε διακόπτονται οι αναλύσεις και αναζητείται η αιτία του προβλήματος.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ, ΕΚΦΡΑΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Υπολογισμός

Γίνεται αυτόματα, από το λογισμικό του οργάνου.

Εκφραση των αποτελεσμάτων

Εκφράζουμε το αποτέλεσμα με δύο δεκαδικά ψηφία για συγκεντρώσεις μέχρι 10 µg/L, με ένα δεκαδικό για συγκεντρώσεις μέχρι 100 µg/L και χωρίς δεκαδικό για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στις περιπτώσεις που το αποτέλεσμα είναι χαμηλότερο από το όριο ποσοτικοποίησης, αναγράφεται ως < LOQ, ενώ στις περιπτώσεις που είναι μικρότερο από το όριο ανίχνευσης (LOD), ως μη ανιχνεύσιμο (ND).

Επικύρωση της μεθόδου

Τα πειράματα επικύρωσης πραγματοποιήθηκαν σε δυο ημέρες. Την πρώτη ημέρα (13/07/2016) ελήφθησαν αποτελέσματα για την πιστότητα (επαναληψιμότητα), την ακρίβεια (ανάλυση CRM, πειράματα ανάκτησης), τη γραμμικότητα (συντελεστής συσχέτισης, εύρος, τυχαίο σφάλμα) και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου. Την δεύτερη ημέρα (04/08/2016) ελήφθησαν αποτελέσματα για την πιστότητα (αναπαραγωγικότητα) της μεθόδου.

Για την επαναληψιμότητα της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν έξι επαναληπτικές αναλύσεις σε τέσσερα επίπεδα συγκεντρώσεων και υπολογίστηκαν η τυπική απόκλιση (SDV), το όριο επαναληψιμότητας ($2.77 \times \text{SDV}$) και η επί της εκατό σχετική τυπική απόκλιση (RSD%). Για την αναπαραγωγικότητα της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν έξι

επαναληπτικές αναλύσεις σε τέσσερα επίπεδα συγκεντρώσεων σε δύο διαφορετικές ημέρες και υπολογίστηκαν η ολική αναπαραγωγιμότητα (S_r), το όριο αναπαραγωγιμότητα ($2.77 \times S_r$) και η επί της εκατό σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) με one way ANOVA.

Το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς αναλύθηκε έξι φορές και πραγματοποιήθηκε έλεγχος στατιστικά σημαντικής διαφοράς σύμφωνα με τη δοκιμασία Student (t-test). Οι ανακτήσεις προσδιορίστηκαν με τρεις εμβολιασμούς σε τρία διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων, σε δείγμα γνωστής συγκέντρωσης αναλύτη με έξι επαναληπτικές αναλύσεις.

Για τον υπολογισμό του εύρους, του συντελεστή συσχέτισης και του τυχαίου σφάλματος, χρησιμοποιήθηκε καμπύλη εσωτερικού προτύπου, η οποία δημιουργήθηκε από τέσσερα σημεία.

Τα θεωρητικά όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου υπολογίστηκαν με δέκα επαναληπτικές αναλύσεις λευκού δείγματος. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αραιώσεις του πυκνού προτύπου διαλύματος βαθμονόμησης (1:2000, 1:1000, 1:500, 1:200 και 1:100), για πειραματική επιβεβαίωση του ορίου ποσοτικοποίησης. Τα κριτήρια αποδοχής του πειραματικού ορίου ποσοτικοποίησης είναι η ορθότητα ($\pm 10\%$) και η επί τις εκατό σχετική τυπική απόκλιση ($< 10\%$).

Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στο βιβλίο "Miller, James N., and Miller, Jane C., Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 6th edition, Pearson Education Limited, England, 2005" και οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθοι:

- ✓ Μέση τιμή: $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
- ✓ Τυπική απόκλιση: $SDV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
- ✓ Σχετική τυπική απόκλιση: $\%RSD = \frac{SDV}{\bar{X}} \times 100$
- ✓ Όριο επαναληψιμότητας = $2,77 \times SDV$
- ✓ Συνολική μέση τιμή: $M = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{X}_i}{n}$
- ✓ Διασπορά εντός ημέρας: $S_r^2 = SDV^2$
- ✓ Ολική αναπαραγωγιμότητα: $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_{ri}^2}{n}}$
- ✓ Όριο αναπαραγωγιμότητα = $2,77 \times S_r$
- ✓ Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας: $\%RSD = \frac{S_r}{M} \times 100$

- ✓ Ανάκτηση: $\%Recovery = \frac{\bar{X}(sample+spike) - \bar{X}sample}{spike}$
- ✓ Δοκιμασία Student (t-test): $t_{exp.} = \frac{|\bar{X}-CRM|}{SDV} \times \sqrt{N}$
- ✓ Όριο ανίχνευσης μεθόδου: $LOD = \frac{3.3 \times SDV}{slope}$
- ✓ Όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου: $LOQ = \frac{10 \times SDV}{slope}$

One way ANOVA

- ✓ Εντός ομάδων διασπορά: $S_F^2 = \text{within groups MS}$
- ✓ Διασπορά μέσων όρων: $S_{\bar{x}}^2 = \text{between groups MS}$
- ✓ Μεταξύ ομάδων διασπορά: $S_g^2 = s_{\bar{x}}^2 - \frac{S_F^2}{n}$
- ✓ Ενδιάμεση πιστότητα: $S_R = \sqrt{S_F^2 + S_g^2}$
- ✓ Μεγάλος μέσος όρος: $MMO = \frac{\sum x_i}{m}$
- ✓ Επί της εκατό σχετική τυπική απόκλιση: $\% RSD = \frac{S_r}{MMO}$

Ακόμα υπολογίστηκε η αβεβαιότητα από την αναπαραγωγικότητα, το CRM, την καμπύλη και τις αραιώσεις που πραγματοποιήθηκαν από τις πιπέτες. Από τα παραπάνω προέκυψε η διευρυμένη τυπική αβεβαιότητα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν βάσει του οδηγού: "Eurachem/Citac Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, 2000". Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθοι:

Αβεβαιότητα από αναπαραγωγικότητα

- ✓ Τυπική απόκλιση της συνολικής μέσης τιμής: $S_{\bar{x}} = \frac{S_o}{\sqrt{n}}$
- ✓ Σχετική τυπική αβεβαιότητα: $RSD_r = \frac{S_{\bar{x}}}{\bar{x}}$

Αβεβαιότητα από CRM

- ✓ Συστηματικό σφάλμα: $Bias = \frac{X_{exp} - \mu}{\mu}$
- ✓ Σχετική τυπική απόκλιση: $S_{bias} = SDV$ $u(c_{ref}) = \frac{\pm a}{2}$
- ✓ Συνολική αβεβαιότητα: $u(bias) = \sqrt{(Bias)^2 + u(c_{ref})^2 + (\frac{S_{bias}}{\sqrt{N}})^2}$
- ✓ Σχετική τυπική αβεβαιότητα = $u(bias)/\mu$

Αβεβαιότητα από καμπύλη

- ✓ $u_c = \frac{S_{y/x}}{b} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$
- ✓ Σχετική τυπική αβεβαιότητα = $u(C)/C$

Αβεβαιότητα από πιπέτες

- ✓ Αβεβαιότητα από διακριβωμένο όγκο: $u(V) = (\pm a)/2$
- ✓ Σχετική τυπική αβεβαιότητα = $u(V)/V$

Η συνδυασμένη σχετική αβεβαιότητα για τα στοιχεία [M] στο δείγμα νερού δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{u_c([M])}{[M]} = \sqrt{\left(\frac{u_{bias}}{\mu}\right)^2 + RSD_r^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

Για την προσδιορισθείσα συγκέντρωση [M], η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα $\{u_c([M])\}$, προκύπτει από το γινόμενο της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας επί την προσδιορισθείσα συγκέντρωση [M].

Η διευρυμένη τυπική αβεβαιότητα (U) για συντελεστή κάλυψης $k=2$ (95%), προκύπτει από το γινόμενο του συντελεστή κάλυψης επί τη συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα.

Ο υπολογισμός της επί της εκατό σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD) της αβεβαιότητας πραγματοποιήθηκε βάσει του τύπου:

$$\% RSD = U/C \times 100$$

Οι αναλύσεις των δειγμάτων πόσιμων νερών πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται στην αρχή του κεφαλαίου. Γενικά, οι αναλύσεις και η διαδικασία ήταν σύμφωνη με την εσωτερική μέθοδο ΟΕ 530-33 που έχει δημιουργηθεί και πιστοποιηθεί από το διαπιστευμένο χημικό εργαστήριο του Κ.Β.Ε.Σ., ενώ παράλληλα με την επικύρωση της μεθόδου έγιναν και οι αναλύσεις των δειγμάτων πόσιμου νερού που παραλάμβανε το εργαστήριο.

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Όταν τελειώνει την ανάλυση των δειγμάτων από το όργανο ICP-MS, λαμβάνεται ένα αρχείο excel που παρουσιάζει αναλυτικά ή τις συγκεντρώσεις ή τις κρούσεις των στοιχείων που κάνουμε ανάλυση για κάθε δείγμα. Στην ουσία λαμβάνουμε ή το σήμα ή την ποσοτικοποίηση του σήματος αυτού (από την καμπύλη βαθμονόμησης που έχει φτιάξει από μόνο του το όργανο). Για να επικυρωθεί, όμως, η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης πρέπει να πραγματοποιηθούν ορισμένες πράξεις και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων που δεν τις πραγματοποιεί από μόνο του το όργανο. Σε αυτό το μέρος της εργασίας θα προσπαθήσουμε με απλό τρόπο να παρουσιάσουμε την επεξεργασία που έγινε στα αποτελέσματα προκειμένου να επικυρωθεί η μέθοδος.

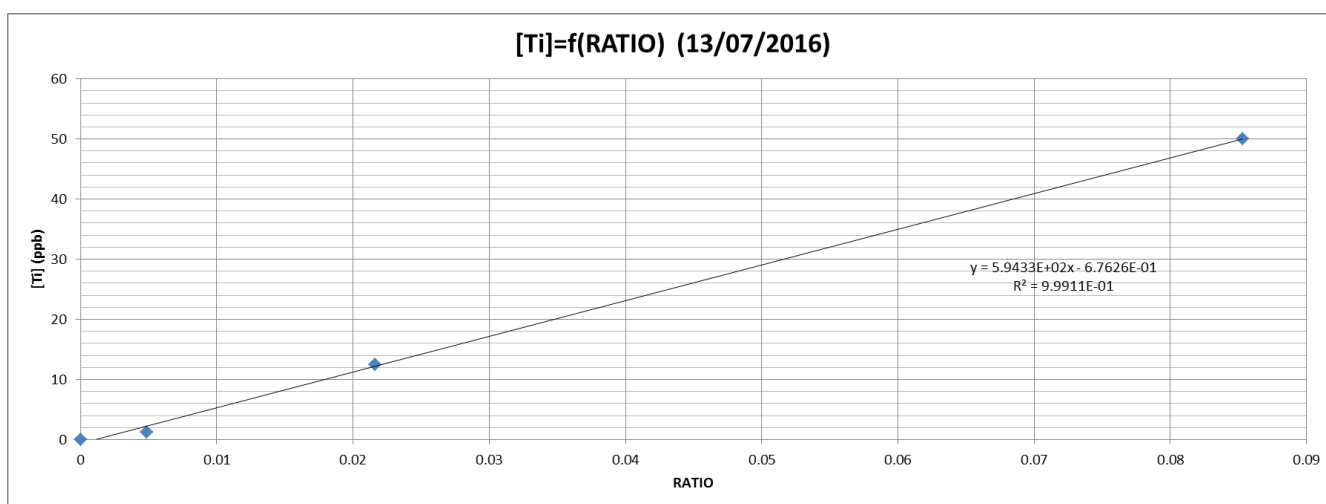
Επειδή η επεξεργασία που έγινε ήταν ίδια για όλα τα στοιχεία για τα οποία επικυρώνουμε την συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης, θα παρουσιαστεί η επεξεργασία που πραγματοποιήθηκε για ένα στοιχείο (το ²⁰⁵Tl) και στη συνέχεια, σε επόμενο κεφάλαιο συγκεντρωτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων για όλα τα στοιχεία.

Αρχικά, την πρώτη μέρα (13/07/2016) αναλύθηκε 6 φορές το πρότυπο υλικό αναφοράς (CRM), καθώς και 6 φορές αναλύθηκε νερό Αθήνας (υπόβαθρο). Στο υπόβαθρο αυτό έγινε εμβολιασμός (spike) διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης σε 3 διαφορετικά επίπεδα και τα διαλύματα που προέκυψαν αναλύθηκαν 6 φορές από το όργανο. Με τους τύπους που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα μεγέθη: η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση (SDV), η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) των μετρήσεων και μόνο για τα δείγματα στα οποία είχε γίνει εμβολιασμός υπολογίστηκε η %ανάκτηση (RECOVERY).

	5 ppb CRM (low)		SAMPLE	0.5 SPIKE (low)	5 SPIKE (medium)	20 SPIKE (high)
	5.42		<0.000	0.45	4.31	19.56
	4.81		0.0002	0.45	4.23	19.39
	4.85		<0.000	0.44	4.20	19.51
	4.83		0.0001	0.46	4.30	20.46
	5.03		<0.000	0.44	4.25	19.82
	4.91		<0.000	0.45	4.32	19.76
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (ppb)	4.97		0.0002	0.45	4.27	19.75
SDV (ppb)	0.23		0.0001	0.01	0.05	0.38
RSD	0.05		0.50	0.02	0.01	0.02
RSD %	4.66		50.27	1.65	1.13	1.95
RECOVERY				89.5	85.4	98.7

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι λόγοι κρούσεις δείγματος/κρούσεις εσωτερικού προτύπου για να κατασκευαστεί η καμπύλη εσωτερικού προτύπου. Για την καμπύλη έγινε στατιστική επεξεργασία με την συνάρτηση παλινδρόμησης. Η καμπύλη του εσωτερικού προτύπου κανονικά είναι σήμα σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του αναλύτη, αλλά για λόγους ευχέρειας στον προσδιορισμό των LOD, LOQ παρουσιάζονται με ανεστραμμένους άξονες.

205Tl [No Gas] (counts)	209Bi[No Gas] (counts)	Ratio	RATIO	CONC
307	5889923	5.21E-05	5.21E-05	0
102188	5687521	1.80E-02	1.80E-02	0.5
489611	5334743	9.18E-02	9.18E-02	5
1777171	4998840	3.56E-01	3.56E-01	20



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ	
Στατιστικά παλινδρόμησης	
Πολλαπλό R	0.9997
R Τετράγωνο	0.9995
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.9992
Τυπικό σφάλμα	0.2610
Μέγεθος δείγματος	4

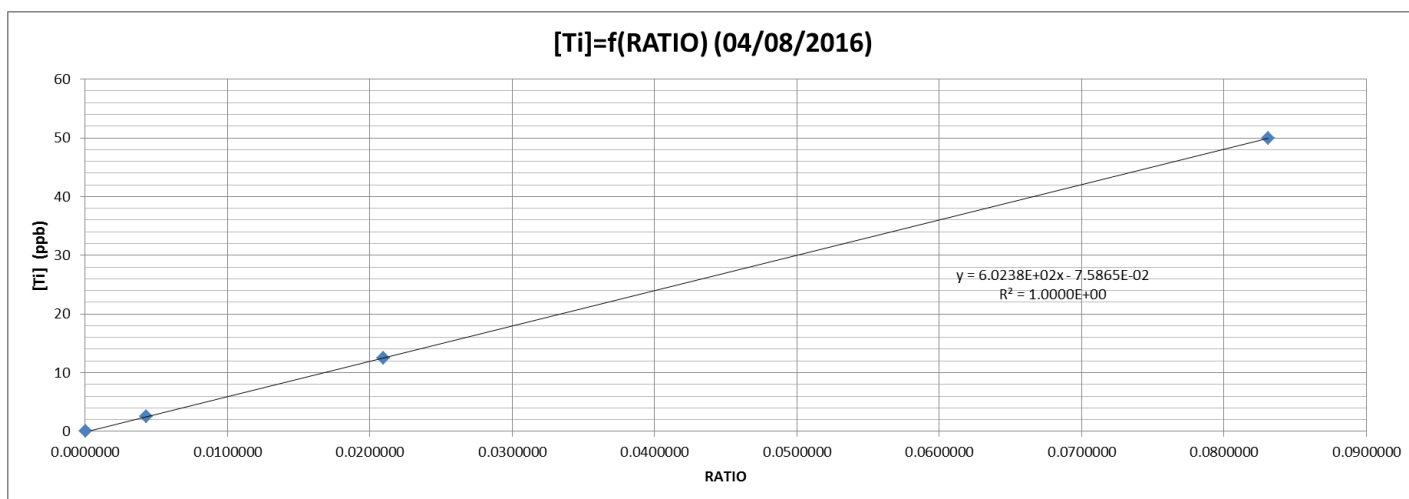
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F
Παλινδρόμηση	1	262.6	262.6	3855.5	0.0003
Υπόλοιπο	2	0.14	0.07		
Σύνολο	3	262.7			

	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	t	πιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95,0%	Υψηλότερο 95,0%
Τεταγμένη επί την αρχή	-0.248	0.169	-1.469	0.280	-0.973	0.478	-0.973	0.478
Μεταβλητή X1	56.930	0.917	62.092	0.0003	52.985	60.875	52.985	60.875

Η ίδια διαδικασία στατιστικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε και για τα αποτελέσματα της δεύτερης ημέρας (04/08/2016).

	5 ppb CRM (low)		SAMPLE	1 SPIKE (low)	5 SPIKE (medium)	20 SPIKE (high)
	5.42		0.0045	1.01	5.00	20.86
	4.81		0.0035	1.00	5.01	20.60
	4.85		0.0020	1.00	4.99	20.79
	4.83		0.0014	1.03	5.11	21.11
	5.03		0.0019	1.00	5.11	20.96
	4.91		0.0012	0.99	4.99	20.96
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (ppb)	4.97		0.002	1.00	5.04	20.88
SDV (ppb)	0.23		0.001	0.01	0.06	0.18
RSD	0.05		0.538	0.01	0.01	0.01
RSD %	4.7		53.759	1.13	1.17	0.84
RECOVERY				100.1	100.7	104.4

205TI [No Gas] (counts)	209Bi[No Gas] (counts)	Ratio	RATIO	CONC
443	6759786	6.56E-05	0.00007	0
119467	6343555	1.88E-02	0.01883	1
532443	5874172	9.06E-02	0.09064	5
1831046	5406565	3.39E-01	0.33867	20



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ	
Στατιστικά παλινδρόμησης	
Πολλαπλό R	0.9998
R Τετράγωνο	0.9997
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.9995
Τυπικό σφάλμα	0.1968
Μέγεθος δείγματος	4

ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F
Παλινδρόμηση	1	256.92	256.92	6635.31	0.0002
Υπόλοιπο	2	0.08	0.04		
Σύνολο	3	257			

	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	μή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95,0%	Υψηλότερο 95,0%
Τεταγμένη επί την αρχή	-0.15	0.13	-1.14	0.37	-0.70	0.40	-0.70	0.40
Μεταβλητή X1	59.31	0.73	81.46	0.00	56.17	62.44	56.17	62.44

Στην συνέχεια, έχουν αναλυθεί από το όργανο 10 δείγματα για τον προσδιορισμό των LOD και LOQ για το συγκεκριμένο στοιχείο. Ο προσδιορισμός έγινε όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτά τα όρια είναι τα θεωρητικά όρια του οργάνου. Όμως, πρακτικά το όργανο δεν μπορεί να ποσοτικοποιήσει τόσο μικρές συγκεντρώσεις. Για να βρεθεί ένα πιο ρεαλιστικό LOQ (πρακτικό) γίνονται διαδοχικές αραιώσεις του πυκνού προτύπου διαλύματος βαθμονόμησης (1:2000, 1:1000, 1:500, 1:200 και 1:100). Τα κριτήρια αποδοχής του πειραματικού ορίου ποσοτικοποίησης είναι η ορθότητα ($\pm 10\%$) και η επί τις εκατό σχετική τυπική απόκλιση ($< 10\%$).

		ΟΡΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ				
		205Tl [No Gas] (counts)	209Bi[No Gas] (counts)		Tl/Bi	
		803	5952168		0.000135	
		517	6015107		0.000086	
		497	5999610		0.000083	
		387	5984663		0.000065	
		347	5982122		0.000058	
		330	5996682		0.000055	
		247	5965163		0.000041	
		360	5933999		0.000061	
		317	5964333		0.000053	
		320	5892466		0.000054	
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ					0.000069	
SDV					0.000027	
slope					56.929937	
LOD					0.005	ppb
LOQ					0.015	ppb

		ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ LOQ				
		1/2000	1/1000	1/500	1/200	1/100
		0.0072	0.0152	0.0356	0.0868	0.1788
		0.0067	0.0152	0.0312	0.0893	0.1781
		0.0081	0.0159	0.0314	0.0879	0.1742
		0.0087	0.0176	0.0326	0.0895	0.1716
		0.0100	0.0147	0.0375	0.0875	0.1773
		0.0072	0.0141	0.0348	0.0881	0.1166
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		0.0080	0.0154	0.0339	0.0882	0.1661
SDV		0.0012	0.0012	0.0025	0.0010	0.0244
RSD %		15.64	7.65	7.46	1.19	14.69
		0.01	0.02	0.04	0.1	0.2

Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα των παραπάνω επεξεργασιών τοποθετήθηκαν σε συγκεντρωτικούς πίνακες για τους τελικούς υπολογισμούς της επαναληψιμότητας, της ορθότητας, της ακρίβειας, της γραμμικότητας και των LOD, LOQ (δηλαδή των χαρακτηριστικών που χρειάζονται για την επικύρωση μια μεθόδου χημικής ανάλυσης) και υπολογίστηκαν οι αβεβαιότητες που υπήρχαν από το κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας για να φτιαχτούν, τελικά, οι τελικές (συγκεντρωτικές) καμπύλες αβεβαιότητας.

Α. ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ			
Α1. ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ			
A. SAMPLE	SDV	0.0001	ppb
	όριο επαναλ.	0.0002	ppb
	RSD %	50.2687	ppb
B. SPIKE (low)	SDV	0.0074	ppb
	όριο επαναλ.	0.0204	ppb
	RSD %	1.6462	ppb
C. SPIKE (medium)	SDV	0.0484	ppb
	όριο επαναλ.	0.1341	ppb
	RSD %	1.1343	ppb
D. SPIKE (high)	SDV	0.3842	ppb
	όριο επαναλ.	1.0641	ppb
	RSD %	1.9451	ppb

Α2. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ			
1^ο ΕΠΙΠΕΔΟ		2^ο ΕΠΙΠΕΔΟ	
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	0.0012	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	0.7258
ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (Sr)	0.0001	ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (Sr)	0.0052
ΟΡΙΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	0.000	ΟΡΙΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	0.014
%RSD	5.68	%RSD	0.72
3^ο ΕΠΙΠΕΔΟ		4^ο ΕΠΙΠΕΔΟ	
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	4.6516	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	20.3133
ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (Sr)	0.0342	ΟΛΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (Sr)	0.2716
ΟΡΙΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	0.095	ΟΡΙΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	0.752
%RSD	0.74	%RSD	1.34

Β. ΑΚΡΙΒΕΙΑ			
Β1. ΑΝΑΚΤΗΣΗ			
A. ΕΠΙΠΕΔΟ 1	89.5		
B. ΕΠΙΠΕΔΟ 2	85.4		
Γ. ΕΠΙΠΕΔΟ 3	98.7		
B2. CRM			
ΤΙΜΗ CRM	5.111	±	0.051 ppb
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	4.973	±	0.232 ppb
	N	6	
	t _{exp}	1.460	
	t _{theor} (95%, v=6-1)	2.571	
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ		ΑΠΟΔΕΚΤΟ	
		ΟΧΙ	

Γ. ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ			
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ r	0.9997		
ΕΥΡΟΣ	0 - 20		ppb
ΤΥΧΑΙΟ ΣΦΑΛΜΑ $S_{y/x}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$		ppb
Δ. LOD, LOQ			
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	0.0050		ppb
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	0.0153		ppb
ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ LOQ	0.02		ppb

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ - 1 ^ο ΕΠΙΠΕΔΟ			
		1η ΜΕΡΑ	2η ΜΕΡΑ
	X1	0.0000001	0.00449
	X2	0.00024	0.00346
	X3	0.0000001	0.00196
	X4	0.00011	0.00143
	X5	0.0000001	0.00190
	X6	0.0000001	0.00118
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	0.00006	0.00240
	Variance	0.00000	0.00000
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		0.001231	
S_o		6.98907E-05	
n		6	
S_x		2.85328E-05	
RSD _r		0.023	

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ - 2 ^ο ΕΠΙΠΕΔΟ			
		1η ΜΕΡΑ	2η ΜΕΡΑ
	X1	0.450	1.005
	X2	0.452	1.001
	X3	0.439	0.998
	X4	0.458	1.026
	X5	0.440	0.998
	X6	0.447	0.995
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	0.448	1.004
	Variance	0.000	0.000
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		0.726	
S_o		0.005	
n		6.000	
S_x		0.002	
RSD _r		0.003	

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ - 3 ^ο ΕΠΙΠΕΔΟ			
		1η ΜΕΡΑ	2η ΜΕΡΑ
	X1	4.309	4.998
	X2	4.232	5.013
	X3	4.201	4.991
	X4	4.299	5.106
	X5	4.247	5.114
	X6	4.321	4.988
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	4.268	5.035
	Variance	0.002	0.003
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		4.652	
S_o		0.034	
n		6.000	
S_x		0.014	
RSD _r		0.003	

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ - 4 ^ο ΕΠΙΠΕΔΟ			
		1η ΜΕΡΑ	2η ΜΕΡΑ
	X1	19.556	20.857
	X2	19.387	20.596
	X3	19.513	20.787
	X4	20.463	21.106
	X5	19.819	20.961
	X6	19.757	20.957
	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	19.749	20.877
	Variance	0.148	0.031
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ		20.313	
	S _o	0.272	
	n	6.000	
	S _x	0.111	
	RSD _r	0.005	

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ CRM		
Bias	ΟΧΙ	
S _{bias}	0.23	
N	6	
u(Cref)	0.05	
Σχετική u(Cref)	0.010	
u(bias)	0.10	ppb

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΑΠΟ ΚΑΜΠΥΛΗ		
S _{y/x}	0.260957102	
ΚΛΙΣΗ	56.92993727	
ΤΟΜΗ	-2.475681E-01	
# προτ. δ/των n	4	
# επαναλήψεων αγνώστου m	6	
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΑΓΝΩΣΤΟΥ - Υ _o (1 ^ο επίπεδο)	-2.3757239E-01	
(Υ _o - Υ) ²	0.125245767	
u _c	0.002958849	ppb
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΑΓΝΩΣΤΟΥ - Υ _o (2 ^ο επίπεδο)	2.5243247E+01	
(Υ _o - Υ) ²	631.36203164	
u _c (2 ^ο επίπεδο)	0.002961481	ppb
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΑΓΝΩΣΤΟΥ - Υ _o (3 ^ο επίπεδο)	242.7360090	
(Υ _o - Υ) ²	58864.3094274	
u _c (3 ^ο επίπεδο)	0.003194922	ppb
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΑΓΝΩΣΤΟΥ - Υ _o (4 ^ο επίπεδο)	1124.079671551	
(Υ _o - Υ) ²	1263293.596764650	
u _c (4 ^ο επίπεδο)	0.006319194	ppb

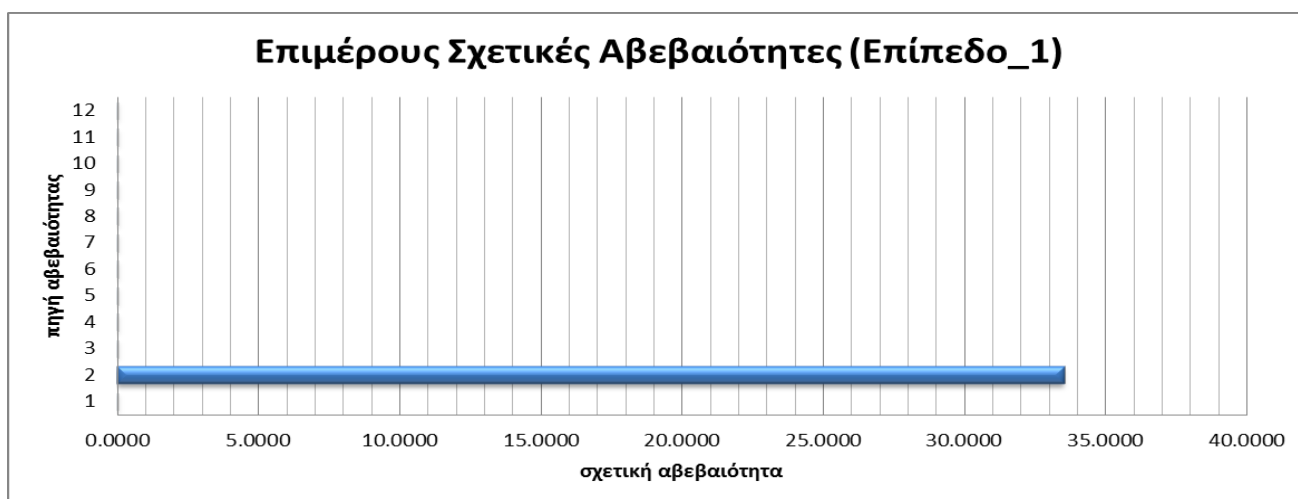
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΠΙΠΕΤΩΝ						
	ΝΕΡΟ	ΝΕΡΟ	Δ/ΜΑ			
Α. ΠΥΚΝΟ	5	4	1			
Β. ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ	5	4.9	0.1			
Γ. ΑΡΑΙΟ	5	4	1			
	ΟΓΚΟΣ		ΔΙΕΥΡ. ΑΒΕΒ.		ΑΒΕΒΑΙΟΤ.	
ΠΙΠΕΤΑ 5000 μL	5	±	0.022	mL	0.011	mL
ΠΙΠΕΤΑ 1000 μL	1	±	0.0004	mL	0.0002	mL
ΠΙΠΕΤΑ 100 μL	0.1	±	0.0002	mL	0.0001	mL

1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ	
ΟΓΚΟΣ	ΑΒΕΒ.
5	0.011
4	0.011
1	0.00020

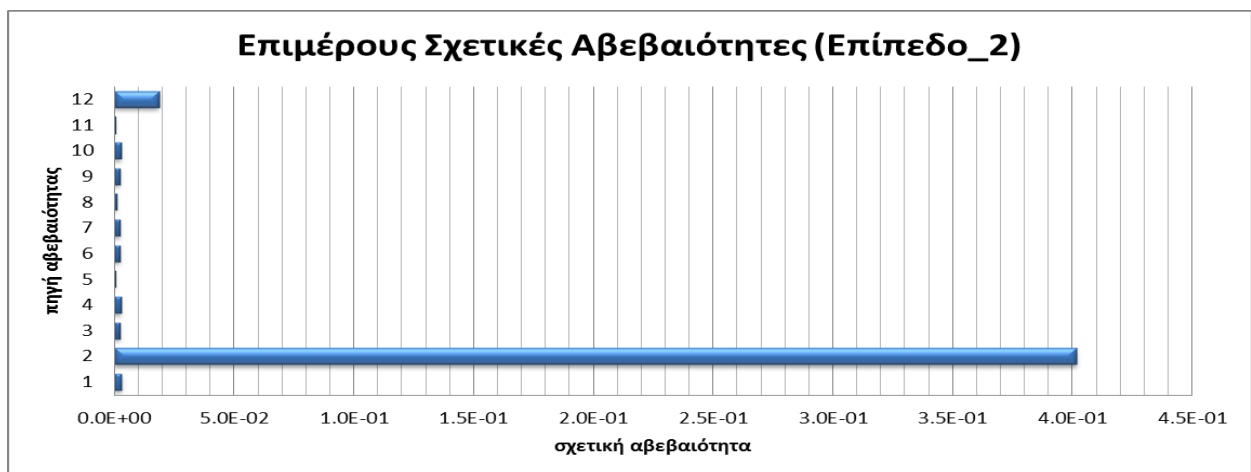
2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ	
ΟΓΚΟΣ	ΑΒΕΒ.
5	0.011
4.9	0.011
0.1	0.00010

3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ	
ΟΓΚΟΣ	ΑΒΕΒ.
5	0.011
4	0.011
1	0.00020

1ο ΕΠΙΠΕΔΟ		
ΠΗΓΕΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΒΕΒ.
1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	0.0232	0.0232
2. ΚΑΜΠΥΛΗ	0.0030	33.5238
3. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
4. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
5. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
6. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
7. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0022
8. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0001	0.0010
9. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
10. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
11. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
12. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ CRM	0.0950	0.0186
ΣΥΝΔ. ΣΧΕΤ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	33.5238	
ΣΥΝΔ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.0059	ppb
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΛΥΨΗΣ (95%)	2.0000	
ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.012	ppb

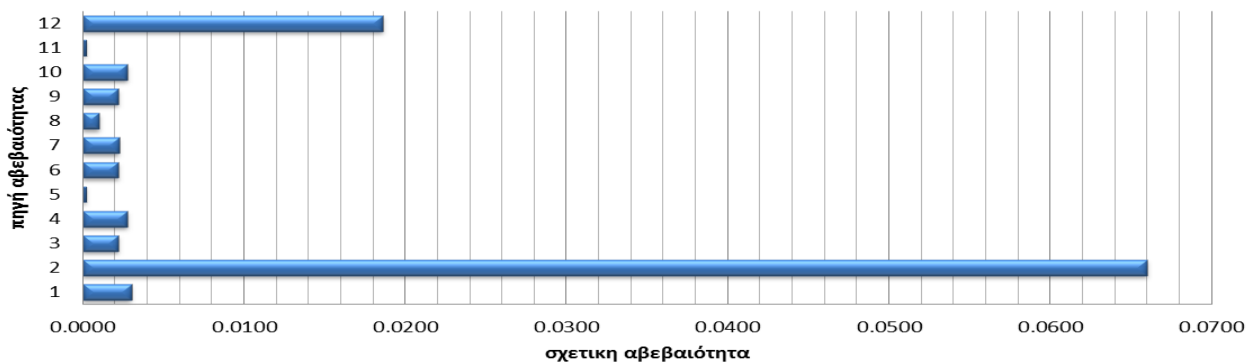


2ο ΕΠΙΠΕΔΟ		
ΠΗΓΕΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΒΕΒ.
1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	0.0029	0.0029
2. ΚΑΜΠΥΛΗ	0.0030	0.4018
3. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
4. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
5. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
6. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
7. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0022
8. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0001	0.0010
9. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
10. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
11. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
12. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ CRM	0.0950	0.0186
ΣΥΝΔ. ΣΧΕΤ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.4023	
ΣΥΝΔ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.1801	ppb
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΛΥΨΗΣ (95%)	2.0000	
ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.360	ppb



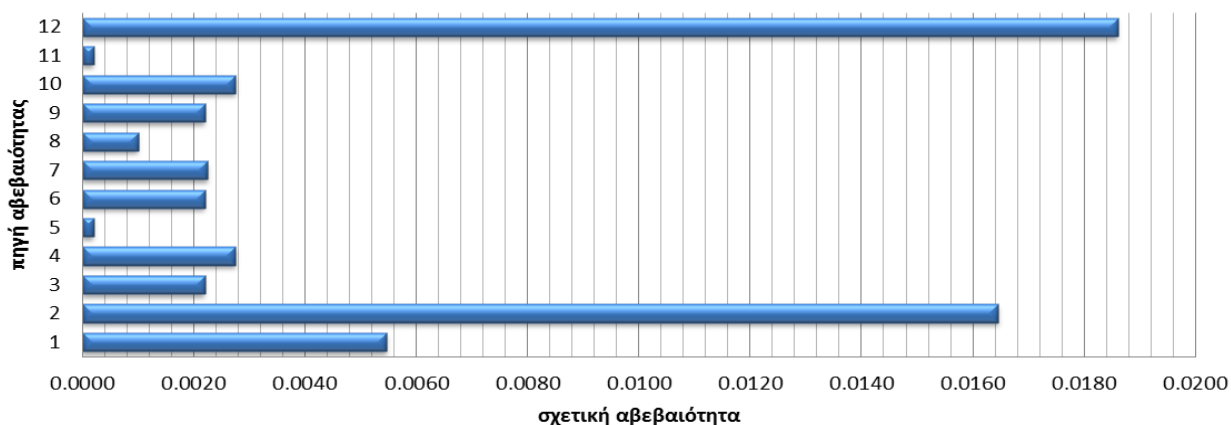
3ο ΕΠΙΠΕΔΟ		
ΠΗΓΕΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΒΕΒ.
1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	0.0030	0.0030
2. ΚΑΜΠΥΛΗ	0.0032	0.0660
3. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
4. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
5. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
6. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
7. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0022
8. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0001	0.0010
9. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
10. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
11. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
12. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ CRM	0.0950	0.0186
ΣΥΝΔ. ΣΧΕΤ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.0689	
ΣΥΝΔ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.2940	ppb
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΛΥΨΗΣ (95%)	2.0000	
ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.588	ppb

Επιμέρους Σχετικές Αβεβαιότητες (Επίπεδο_3)



4ο ΕΠΙΠΕΔΟ		
ΠΗΓΕΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	ΣΧΕΤΙΚΗ ΑΒΕΒ.
1. ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	0.0055	0.0055
2. ΚΑΜΠΥΛΗ	0.0063	0.0164
3. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
4. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
5. 1 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
6. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
7. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0022
8. 2 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0001	0.0010
9. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Α	0.0110	0.0022
10. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Β	0.0110	0.0028
11. 3 ^η ΑΡΑΙΩΣΗ - Γ	0.0002	0.0002
12. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ CRM	0.0950	0.0186
ΣΥΝΔ. ΣΧΕΤ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.0261	
ΣΥΝΔ. ΤΥΠ. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	0.5157	ppb
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΛΥΨΗΣ (95%)	2.0000	
ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	1.031	ppb

Επιμέρους Σχετικές Αβεβαιότητες (Επίπεδο_4)



Τέλος, πραγματοποιήθηκε στατιστική επεξεργασία για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη με το στατιστικό πρόγραμμα one-way ANOVA, για την ανάλυση διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο φάσεων που πραγματοποιήθηκε το πείραμα, την ανίχνευση των διαφορών

των μέσων πληθυσμών τους με σκοπό την εξέταση και τον προσδιορισμό των αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν μεταξύ των δεδομένων.

Για παράδειγμα, για το τρίτο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη τα αποτελέσματα μετά την ανάλυση είναι τα ακόλουθα:

3ο ΕΠΙΠΕΔΟ						
A	B					
4.31	5.00					
4.23	5.01					
4.20	4.99					
4.30	5.11					
4.25	5.11					
4.32	4.99					
Ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα						
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ						
Ομάδες	Πλήθος	Άθροισμα	Μέσος όρος	Διακύμανση		
Στήλη 1	6	25.6087	4.2681	0.0023		
Στήλη 2	6	30.2102	5.0350	0.0035		
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ						
Προέλευση διακύμανσης	SS	βαθμοί ελευθερίας	MS	F	τιμή-P	κριτήριο F
Μεταξύ ομάδων	1.764	1	1.7645	607.9720	0.0000000003	4.9646
Μέσα στις ομάδες	0.029	10	0.0029			
Σύνολο	1.794	11				

S²r	0.003
S²x	0.294
S²g	0.294
S_R	0.545
M.M.O.	4.652
%RSD	11.706

ΜΕΡΟΣ IV: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κομμάτι της πτυχιακής εργασίας θα παρουσιαστούν τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της επικύρωσης της μεθόδου προσδιορισμού των μετάλλων ${}^9\text{Be}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{47}\text{Ti}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{107}\text{Ag}$, ${}^{205}\text{Tl}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{238}\text{U}$ σε δείγματα πόσιμου νερού με τη μέθοδο φασματομετρίας μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS).

Αρχίζοντας, είναι πολύ σημαντικό να παρουσιαστούν τα εσωτερικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τα μέταλλα της επικύρωσης. Αυτά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Μέταλλο Επικύρωσης	Εσωτερικό Πρότυπο
${}^9\text{Be}$ [No Gas]	${}^6\text{Li}$ [No Gas]
${}^{31}\text{P}$ [He]	${}^{45}\text{Sc}$ [He]
${}^{47}\text{Ti}$ [He]	${}^{45}\text{Sc}$ [He]
${}^{51}\text{V}$ [He]	${}^{45}\text{Sc}$ [He]
${}^{107}\text{Ag}$ [No Gas]	${}^{103}\text{Rh}$ [No Gas]
${}^{205}\text{Tl}$ [No Gas]	${}^{209}\text{Bi}$ [No Gas]
${}^{232}\text{Th}$ [No Gas]	${}^{209}\text{Bi}$ [No Gas]
${}^{238}\text{U}$ [No Gas]	${}^{209}\text{Bi}$ [No Gas]

Πίνακας 8: Μέταλλα Επικύρωσης και τα εσωτερικά τους πρότυπα (στην παρένθεση φαίνεται το αέριο που διοχετεύεται στην κυψελίδα αντίδρασης)

Όπως γίνεται φανερό, το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση πληρεί όλα τα κριτήρια επιλογής ενός εσωτερικού προτύπου. Συγκεκριμένα, απουσιάζει από το δείγμα, είναι άμεσα διαλυτό στα δείγματα και στα πρότυπα διαλύματα, είναι υψηλής καθαρότητας, δεν παρουσιάζει φασματικές παρεμποδίσεις, η μάζα του είναι παραπλήσια με αυτή του αναλύτη και το δυναμικό ιοντισμού του είναι παραπλήσιο με αυτό του αναλύτη.

Σε αυτό το σημείο θα ήταν σκόπιμο να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για τα χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα στην επικύρωση μίας μεθόδου ανάλυσης, έτσι ώστε να χαρακτηριστεί αυτή κατάλληλη για το σκοπό για τον οποίο προορίζεται.

Αρχικά, θα παρουσιαστεί ένας πίνακας στον οποίο θα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πιστότητα της μεθόδου.

Στοιχείο	Πιστότητα							
	Επαναληψιμότητα (%RSD)				Αναπαραγωγιμότητα (%RSD)			
(επίπεδα)	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο
⁹ Be	14.83	0.89	1.20	2.47	20.97	0.39	0.79	1.75
³¹ P	10.73	2.13	1.70	0.90	31.54	0.96	1.15	0.64
⁴⁷ Ti	98.99	37.82	1.58	1.16	76.13	18.66	1.08	0.83
⁵¹ V	2.11	1.86	1.29	0.66	1.48	0.93	0.88	0.47
¹⁰⁷ Ag	-----	1.18	0.63	2.06	-----	0.53	0.42	1.45
²⁰⁵ Tl	50.27	1.65	1.13	1.94	5.68	0.72	0.74	1.34
²³² Th	9.09	2.99	0.67	2.11	7.79	1.34	0.45	1.52
²³⁸ U	1.62	1.16	0.81	2.58	1.16	0.56	0.55	1.83

Πίνακας 9: Πιστότητα για το κάθε στοιχείο για το κάθε επίπεδο συγκέντρωσης

Παρατηρούμε πως η πιστότητα είναι ικανοποιητική για τα περισσότερα μέταλλα στα περισσότερα επίπεδα συγκεντρώσεων. Γενικά, τα μεγαλύτερα προβλήματα παρουσιάζονται στο χαμηλότερο επίπεδο συγκεντρώσεων, αλλά επειδή οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε αυτό το επίπεδο είναι πάρα πολύ χαμηλές (της τάξεως του 1 ppb) δεν θεωρούνται ιδιαίτερης σημασίας.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα για την ακρίβεια της μεθόδου που είναι συγκεντρωμένα στον ακόλουθο πίνακα.

Στοιχείο	Ακρίβεια		
	Ανακτήσεις (%)		
(επίπεδα)	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο
⁹ Be	85.9	85.6	103.2
³¹ P	90.7	91.1	103.6
⁴⁷ Ti	104.4	92.4	103.0
⁵¹ V	98.6	94.1	102.9
¹⁰⁷ Ag	101.7	96.0	104.5
²⁰⁵ Tl	89.5	85.4	98.7
²³² Th	91.1	95.1	115.8
²³⁸ U	88.0	84.7	98.2

Πίνακας 10: Ακρίβεια μεθόδου για το κάθε στοιχείο

Όπως παρατηρείται, η ακρίβεια της μεθόδου είναι πάρα πολύ ικανοποιητική, αφού για όλα τα μέταλλα σε όλα τα επίπεδα είναι μεταξύ των επιθυμητών ορίων 80%-120%.

Τα επόμενα χαρακτηριστικά της μεθόδου που θα παρουσιαστούν είναι τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για το κάθε στοιχείο.

Στοιχείο	LOD met. (μg/L)	LOQ** met. (μg/L)	Επιβεβαίωση LOQ** (μg/L)
⁹ Be	0.003	0.008	0.05
³¹ P*	0.007	0.02	0.02
⁴⁷ Ti	0.28	0.85	0.50
⁵¹ V	0.07	0.21	0.25
¹⁰⁷ Ag	0.007	0.021	0.04
²⁰⁵ Tl	0.005	0.015	0.02
²³² Th	0.005	0.02	0.10
²³⁸ U	0.009	0.03	0.04

Πίνακας 11: Όρια Ανίχνευσης και Ποσοτικοποίησης Μεθόδου

*Οι μονάδες είναι σε mg/L.

**Τα επισκιασμένα όρια ποσοτικοποίησης είναι αυτά που θα χρησιμοποιηθούν στις εκθέσεις δοκιμών.

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι εξαιρετικά χαμηλά και μάλιστα χαμηλότερα από οποιαδήποτε άλλη αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή για των προσδιορισμό μετάλλων σε νερό. Βέβαια, τα όρια όρια ποσοτικοποίησης είναι εξαιρετικά χαμηλά με αποτέλεσμα να γίνεται ο προσδιορισμός των πειραματικών LOQ τα οποία είναι υψηλότερα από τα θεωρητικά LOQ και άρα πιο λογικά για να χρησιμοποιηθούν στην συγκεκριμένη μέθοδο.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό που θα παρουσιαστεί είναι η γραμμικότητα της μεθόδου η οποία παρουσιάζεται στους επόμενους πίνακες.

Στοιχείο	Εξίσωση	R ²
⁹ Be	$y=122.8*x-8.60$	0.9994
³¹ P	$y=6.32*x-0.24$	0.9994
⁴⁷ Ti	$y=594.3*x-0.67$	0.9991
⁵¹ V	$y=19.9*x-0.70$	0.9992
¹⁰⁷ Ag	$y=121.68*x-0.31$	0.9993
²⁰⁵ Tl	$y=56.93*x-0.25$	0.9994
²³² Th	$y=42.18*x-1.01$	0.9809
²³⁸ U	$y=37.90*x-0.16$	0.9995

Πίνακας 12: Εξισώσεις καμπυλών εσωτερικού προτύπου (13/07/2016)

Στοιχείο	Εξίσωση	R ²
⁹ Be	y=123.2*x-8.52	0.9994
³¹ P	y=6.31*x-0.06	0.9999
⁴⁷ Ti	y=602.4*x-0.08	0.9999
⁵¹ V	y=19.70*x-0.04	0.9999
¹⁰⁷ Ag	y=121.28*x-0.12	0.9998
²⁰⁵ Tl	y=59.31*x-0.15	0.9996
²³² Th	y=39.001*x-1.13	0.9847
²³⁸ U	y=37.63*x-0.02	0.9999

Πίνακας 13: Εξισώσεις καμπυλών εσωτερικού προτύπου (04/08/2016)

Όπως φαίνεται και από το R², η γραμμικότητα της μεθόδου είναι εξαιρετική και μάλιστα για τα περισσότερα στοιχεία είναι μεγαλύτερη από 0,999.

Από την δοκιμασία t-student που πραγματοποιήθηκε για το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς για τους διάφορους αναλύτες βρέθηκε ότι για όλους τους αναλύτες εκτός του ²³²Th δεν υπήρξαν συστηματικά σφάλματα στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την διαδικασία της επικύρωσης της μεθόδου ανάλυσης.

Τέλος, θα παρουσιαστούν οι συνολικές αβεβαιότητες των στοιχείων για τα διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης τους.

Στοιχείο	Διευρυμένη Τυπική Αβεβαιότητα (μg/L)			
	1 ^ο Επίπεδο	2 ^ο Επίπεδο	3 ^ο Επίπεδο	4 ^ο Επίπεδο
⁹ Be	0.049	0.812	0.681	1.361
³¹ P*	0.054	0.270	0.373	1.438
⁴⁷ Ti	0.019	0.241	1.136	5.025
⁵¹ V	0.217	0.249	0.477	1.913
¹⁰⁷ Ag	-----	0.265	0.560	0.735
²⁰⁵ Tl	0.012	0.360	0.588	1.031
²³² Th	0.534	1.624	8.005	6.713
²³⁸ U	0.526	0.734	1.137	1.051

Πίνακας 14: Αβεβαιότητες μετρήσεων για κάθε στοιχείο για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης

*Οι μονάδες είναι σε mg/L.

Οι συνολικές αβεβαιότητες για τα περισσότερα στοιχεία είναι πάρα πολύ μικρές και επαληθεύεται το γεγονός ότι αυτή η μέθοδος ανάλυσης είναι η καλύτερη όσον αφορά τις αβεβαιότητες των μετρήσεων.

Με βάση όλα τα παραπάνω η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης θεωρείται **κατάλληλη για τον σκοπό που προορίζεται (fitness for purpose)** για όλα τα μέταλλα εκτός του ^{232}Th .

Το ^{232}Th παρουσιάζει μία συμπεριφορά που δεν είναι αυτή που περιμέναμε για να θεωρηθεί πως η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό αυτού του στοιχείου. Οι συνολικές αβεβαιότητες για τα διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων είναι πολύ σημαντικές και μια ανάλυση για αυτό το στοιχείο θα είχε τεράστιες αβεβαιότητες. Για αυτό το στοιχείο θα πρέπει σε επόμενο επίπεδο να γίνει ακόμα μία μελέτη στην οποία θα εξετάζεται αυτό το στοιχείο μόνο του και θα γίνει προσπάθεια να διαπιστωθεί που οφείλεται αυτή η μη ομαλή συμπεριφορά του, αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους της ανάλυσης.

Ένα σημαντικό μέρος της πτυχιακής μας εργασίας ήταν και η ανάλυση δειγμάτων πόσιμων υδάτων από διάφορα σημεία της χώρας μας. Έτσι, στην τελευταία φάση του πειράματος 91 δείγματα πόσιμων υδάτων από διάφορα σημεία της χώρας μας αναλύθηκαν με την μέθοδο ανάλυσης, που είχε επικυρωθεί προηγουμένως, και εξετάστηκε η συμμόρφωσή τους ως προς τις απαιτήσεις της εθνικής και της ευρωπαϊκής νομοθεσίας. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση πέντε τυχαίων δειγμάτων.

Στοιχεία	Δείγμα_1	Δείγμα_2	Δείγμα_3	Δείγμα_4	Δείγμα_5
ΛΙΘΙΟ (ppb)	1.4	36	12	2.2	1.3
ΒΗΡΥΛΛΙΟ (ppb)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD
ΒΟΡΙΟ (ppb)	5.5	150	167	13	26
ΝΑΤΡΙΟ (ppm)	5.7	92	132	4.9	8.1
ΜΑΓΝΗΣΙΟ (ppm)	9.5	185	28	6.5	5.3
ΑΡΓΙΛΙΟ (ppb)	<LOD	<LOD	<LOD	2804	44
ΦΩΣΦΟΡΟΣ (ppm)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΚΑΛΙΟ (ppm)	1.2	2	1.7	0.5	1.4
ΑΣΒΕΣΤΙΟ (ppm)	67	69	67	57	69
TITANIO (ppb)	<LOD	<LOD	<LOD	6.8	<LOD

ΒΑΝΑΔΙΟ (ppb)	0.7	16	16	1.2	0.3
ΧΡΩΜΙΟ (ppb)	0.4	51	5.4	1.6	4.9
ΜΑΓΓΑΝΙΟ (ppb)	<LOD	2.3	<LOQ	72	0.8
ΣΙΔΗΡΟΣ (ppb)	<LOQ	50	<LOQ	612	1.4
ΚΟΒΑΛΤΙΟ (ppb)	<LOQ	1.4	<LOD	0.7	0.8
ΝΙΚΕΛΙΟ (ppb)	0.2	26	0.6	4.3	0.6
ΧΑΛΚΟΣ (63) (ppb)	<LOD	<LOQ	1.4	29	12
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ (66) (ppb)	4.8	623	26	49	102
ΑΡΣΕΝΙΚΟ (ppb)	2.3	5.1	12	4.2	0.3
ΣΕΛΗΝΙΟ (78) (ppb)	0.2	1	1.3	0.1	0.1
ΣΤΡΟΝΤΙΟ (ppb)	120	3385	1092	214	138
ΑΡΓΥΡΟΣ (ppb)	<LOD	<LOQ	<LOD	27	<LOQ
ΚΑΔΜΙΟ (ppb)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ (118) (ppb)	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD
ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ (ppb)	0.1	<LOQ	<LOQ	0.3	0.1
ΒΑΡΙΟ (ppb)	24	121	125	33	24
ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ (202) (ppb)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ΘΑΛΛΙΟ (ppb)	0	0	<LOD	0.1	0
ΜΟΛΥΒΔΟΣ (ppb)	<LOD	<LOQ	0.2	7.2	25
ΘΟΡΙΟ (ppb)	<LOD	<LOQ	<LOQ	0	<LOD
ΟΥΡΑΝΙΟ (ppb)	1	7.4	6.1	0.2	0.5

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ανάλυσης δειγμάτων πόσιμου νερού

Το μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων δεν είχε πρόβλημα με την ύπαρξη συγκεντρώσεως μετάλλων μεγαλύτερης από αυτή που ορίζεται από την Ευρωπαϊκή και την Εθνική Νομοθεσία. Συνεπώς, αυτά τα δείγματα είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως πόσιμο νερό.

Τα δείγματα που είχαν πρόβλημα με την περιεκτικότητά τους σε μέταλλα ήταν σχετικά λίγα και μάλιστα ήταν τόσο λιγότερα όσο αυξανόταν ο αριθμός των μετάλλων που βρέθηκαν εκτός ορίων της νομοθεσίας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων είχε πρόβλημα με τα ακόλουθα στοιχεία: Αργίλιο (Al), Άργυρος (Ag), Νάτριο (Na) και Νικέλιο (Ni). Είναι πολύ πιθανό οι επιμολύνσεις από Al και Ag να οφείλονται στις σωληνώσεις μέσα στις οποίες κυκλοφορεί το πόσιμο νερό.

Σε κάθε περίπτωση πρέπει οι συγκεκριμένες κοινότητες να λάβουν ορισμένα μέτρα για να μειώσουν τις συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων στοιχείων στο πόσιμο νερό τους, έτσι ώστε να μην υπάρξουν προβλήματα για την υγεία των καταναλωτών μακροπρόθεσμα.

Γενικά, ο έλεγχος της ποιότητας του πόσιμου ύδατος που καταναλώνεται σε όλη τη χώρα κρίνεται απαραίτητος, έτσι ώστε τυχόν προβλήματα, που αφορούν την δημόσια υγεία, να εντοπίζονται εγκαίρως και να καταναλώνεται όσο το δυνατόν πιο ασφαλές και ποιοτικό πόσιμο νερό.

Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να προσδιοριστούν τα ανώτατα ασφαλή όρια ως προς τις περιεκτικότητες σε μέταλλα για το πόσιμο νερό για τα οποία η νομοθεσία δεν έχει θέσει όρια, τόσο σε Εθνικό, όσο και σε Ευρωπαϊκό επίπεδο και ακόμα και για τα υπάρχοντα μέταλλα μπορεί να μειωθούν και άλλο τα ανώτατα όρια, αν κριθεί σημαντικό, αφού υπάρχουν τεχνικές ενόργανης χημικής ανάλυσης (ICP-MS), που μπορούν να ανιχνεύσουν και να ποσοτικοποιήσουν αναλύτες σε πιο χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων.

ΜΕΡΟΣ V: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

- [1] Environmental Chemistry of water In: Manahan SE., 1993, Fundamentals of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p:374-413
- [2] Spiro TG, 2002, Stigliani WM. Chemistry of the environment, second edition, Pentice-Hall, New York.
- [3] Colderson RL, 2000, The epidemiology of chemical contaminants of drinking water, Food Chem Toxicol, p: 513-520.
- [4] Doyle R., 1997, Access to safe drinking water, Scientific Am. p:19-25.
- [5] Benjamin MM., 2001, Water Chemistry, Mc Graw-Hill, New York.
- [6] Howard AG., 1998, Aquatic Environmental Chemistry, Oxford University Press, Oxford.
- [7] Velisek, The Chemistry of Food, Wiley, 2014
- [8] James Miller, Jane Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 6th edition, 2010
- [9] Robert Thomas, Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker Inc., 2004
- [10] Frank A. Settle, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, 1997
- [11] Helmut Gunzler, Alex Williams, Handbook of Analytical Techniques, Wiley, 2001
- [12] world health organization, Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1 Recommendations, 3rd Edition, Geneva, 2004
- [13] Manual Agilent 7700 Series ICP-MS

Πηγές στην Ελληνική γλώσσα

- [14] Παπούτσογλου ΣΕ., 1996, Το Υδάτινο Περιβάλλον Και οι Οργανισμοί, Έκδ. Α, Σταμούλη, Αθήνα, σελ. 34-58
- [15] Πυρογιάννη Β., 01-07-06, Σωστή Υδάτωση Το Καλοκαίρι. Ε Ιατρικά, Ελευθεροτυπία, Τεύχος 45.
- [16] Μαυρίδου Αθ., 17-01-2006, Κίνδυνοι Από Την Μόλυνση Του Πόσιμου Νερού- Μέτρα Προστασίας- Ενημέρωση Καταναλωτών, ΤΕΙ Αθήνας.
- [17] Καραγκιόζογλου – Λαμπούδη Θ., Εισαγωγή Στην Επιστήμη Της Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, σελ.53.

- [18] Γ. Ζαμπετάκης, Π. Μαρκάκη, Χ. Προεστός, Χημεία Τροφίμων, Σταμούλης, 2014
- [19] Μ. Σκούλλος, Π. Σίσκος, Χημεία Περιβάλλοντος, Συμμετρία, 2010
- [20] Θ. Χατζηϊωάννου, Μ.Α. Κουμπάρης, Ενόργανη Ανάλυση, 2014
- [21] Daniel C. Harris, Ποσοτική Χημική Ανάλυση, ΠΕΚ, 2010
- [22] Skoog A., Holler F., Nieman T.A., Απόδοση στα ελληνικά Καραγιάννης Μ.Ι., Ευσταθίου Κ.Η., Χανιωτάκης Ν., Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, (2007)
- [23] Σίσκος Π.Α., Νικολέλης Δ.Π., Αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού, ΕΚΠΑ, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, (1991).
- [24] Μιχαήλ Α. Κουμπάρης, Νικόλαος Θωμαΐδης, Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας, Ε.Κ.Π.Α., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα 2007.
- [25] Θωμαΐδης Ν., Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές, Ε.Κ.Π.Α., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2008.

Διαδικτυακές Πηγές

- [26] Παπαλαζάρου ΑΝ., 9-01-2008, Πρέπει Να Πίνουμε 8 Ποτήρια Νερό Την Ημέρα;. Ανακτήθηκε 03/06/2010.< www.iatronet.gr> (τελευταία επίσκεψη: 06/12/2016)
- [27] Κέντρο Εφαρμοσμένης Διαιτητικής και Διατροφής, Το νερό - πηγή ζωής, Ανακτήθηκε από <[http:// www. Diet-net.gr/main.php? p=97](http://www.Diet-net.gr/main.php?p=97)> (τελευταία επίσκεψη: 06/12/2016)
- [28] Βαραγιάννης ΠΑ., 28-08-2008, Νερό...ο Λευκός Χρυσός, Ανακτήθηκε από < [www. Iatronet.gr](http://www.Iatronet.gr)> (τελευταία επίσκεψη: 06/12/2016)
- [29] <https://el.wikipedia.org/wiki/Βηρύλλιο> (Τελευταία τροποποίηση: 11/6/ 2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [30] <https://el.wikipedia.org/wiki/Φωσφόρος> (Τελευταία τροποποίηση, 15/6/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [31] <https://el.wikipedia.org/wiki/Τιτάνιο> (Τελευταία τροποποίηση, 22/6/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [32] <https://el.wikipedia.org/wiki/Βανάδιο> (Τελευταία τροποποίηση, 22/6/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [33] <https://el.wikipedia.org/wiki/Αργυρος> (Τελευταία τροποποίηση, 25/9/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)

- [34] <https://el.wikipedia.org/wiki/Θάλλιο> (Τελευταία τροποποίηση, 5/11/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [35] <https://el.wikipedia.org/wiki/Θόριο> (Τελευταία τροποποίηση, 30/6/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)
- [36] <https://el.wikipedia.org/wiki/Ουράνιο> (Τελευταία τροποποίηση, 12/8/2016) (τελευταία επίσκεψη: 10/12/2016)

Νομοθεσία

- [37] ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης
- [38] Κοινές Υπουργικές Αποφάσεις Υ2/2600/2001 και ΔΥΓ2/ΓΤΤ 38295/2007
- [39] Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 149
- [40] Οδηγία ISO 17294-1(Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004)), Οκτώβριος 2006.
- [41] Οδηγία ISO 17294-2 (Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements (ISO 17294-2:2003)), Οκτώβριος 2004
- [42] Απόφαση της επιτροπής της 12ης Αυγούστου 2002 για εφαρμογή της οδηγίας 96/23/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την επίδοση των αναλυτικών μεθόδων και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων