

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Ανάλυση ιχνοστοιχείων με εκλεκτική ακινητοποίηση σε
ανακλαστήρες ακτίνων Χ.**

Επιβλέπων: Καθηγητής ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ

ΙΩΑΝΝΑ-ΝΙΚΟΛΑ ΑΡΕΤΑΚΗ
ΧΑΝΙΑ, Αύγουστος 2011

Περιεχόμενα

| |
|--------------------|
| Πρόλογος.....σελ 8 |
| Περίληψη.....σελ9 |

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σελήνιο

| |
|-----------------------------------------------------------|
| 1.1 Εισαγωγή.....σελ 12 |
| 1.2 Γενικά χαρακτηριστικά.....σελ 13 |
| 1.3 Προέλευση – Παρασκευή.....σελ 13 |
| 1.4 Αλλοτροπία του σεληνίου.....σελ 14 |
| 1.5 Ενώσεις του Σεληνίου.....σελ 15 |
| 1.6 Οξειδωτικές καταστάσεις.....σελ 16 |
| 1.7 Πηγές του σεληνίου.....σελ 17 |
| 1.8 Απορρόφηση.....σελ 18 |
| 1.9 Ρύθμιση.....σελ 18 |
| 1.10 Μείωση των προσλήψεων.....σελ19 |
| 1.11 Ζωτικός ρόλος του Σεληνίου στον οργανισμό.....σελ 21 |
| 1.12 Έλλειψη.....σελ 21 |
| 1.13 Τοξικότητα.....σελ 22 |
| 1.14 Το Σελήνιο στο περιβάλλον.....σελ 22 |
| 1.15 Μέθοδοι προσδιορισμού Σεληνίου.....σελ 23 |
| 1.16 Χρήσεις σεληνίου.....σελ 24 |

Χρυσός

| |
|----------------------------------------------|
| 1.17 Εισαγωγή.....σελ 24 |
| 1.18 Γενικά χαρακτηριστικά.....σελ 26 |
| 1.19 Παραγωγή Χρυσού.....σελ 27 |
| 1.20 Οξειδωτικές καταστάσεις.....σελ 27 |
| 1.21 Μέθοδοι προσδιορισμού Χρυσού.....σελ 28 |
| 1.22 Χρήσεις.....σελ 29 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

| | |
|----------------------------------------------------------------------|--------|
| 2.1 Κολλοειδή | σελ 31 |
| 2.2 Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων..... | σελ 32 |
| 2.3 Ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων | σελ 32 |
| 2.4 Κροκίδωση..... | σελ 33 |
| 2.5 Μέθοδοι παρασκευής και καθαρισμού κολλοειδών..... | σελ 35 |
| 2.6 Εφαρμογές των κολλοειδών..... | σελ 37 |
| 2.7 Κολλοειδές σελήνιο..... | σελ 37 |
| 2.8 Κολλοειδές χρυσός..... | σελ 38 |
| 2.9 Μειονεκτήματα μεθόδου παρασκευής των κολλοειδών σωματιδίων | σελ 39 |
| 2.10 Προσρόφηση..... | σελ 40 |
| 2.11 Σημασία και εφαρμογές της προσρόφησης. | σελ 42 |
| 2.12 Οξειδοαναγωγή..... | σελ 43 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

| | |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.1 Μεθοδολογία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με CDI | σελ 45 |
| 3.2 Πειραματική διαδικασία ενεργοποίησης με CDI..... | σελ 47 |
| 3.3 Παρασκευή διαλύματος μετάλλων | σελ 52 |
| 3.4 Μέθοδοι συμπλοκοποίησης ιόντων..... | σελ 52 |
| 3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ | |
| 3.5.α αναγωγή με HCl | σελ 59 |
| 3.5.β αναγωγή με θειουρία | σελ 60 |
| 3.5.γ αναγωγή με διάλυμα KI-HCl- θειουρία | σελ 62 |
| 3.5.δ αναγωγή με διάλυμα ασκορβικό οξύ..... | σελ 64 |
| 3.5.ε αναγωγή με θειϊκή υδραζίνη..... | σελ 68 |
| 3.5.στ αναγωγή με άλας της υδροξυλαμίνης | σελ 69 |
| 3.5.ζ αναγωγή με διάλυμα FeCl ₂ | σελ 70 |
| 3.5.η αναγωγή με διάλυμα θειώδες νάτριο..... | σελ 71 |
| 3.5.θ αναγωγή με διάλυμα διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδικό νάτριο..... | σελ 72 |
| 3.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ | |
| 3.6.α αναγωγή με κιτρικό άλας | σελ 73 |

| | |
|-------------------------------------------------|--------|
| 3.6.β αναγωγή με υδροξείδιο του αλουμινίου..... | σελ 75 |
| 3.6.γ αναγωγή με UV ακτινοβολία | σελ 76 |
| 3.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ | |
| 3.7 αναγωγή με χλωριούχο κασσίτερο | σελ 77 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

| | |
|-----------------------------------------------------|--------|
| 4.1 Φασματοσκοπία ακτίνων X | σελ 80 |
| 4.2 Διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών X..... | σελ 81 |
| 4.3 Αρχή Λειτουργίας της Φασματοσκοπίας XRF..... | σελ 81 |
| 4.4 Πηγές διέγερσης ακτίνων X..... | σελ 82 |
| 4.5 Ανιχνευτές ακτίνων X..... | σελ 83 |
| 4.6 Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση..... | σελ 84 |
| 4.7 TXRF | σελ 85 |
| 4.8 Λογισμικό..... | σελ 87 |
| 4.9 Πλεονεκτήματα..... | σελ 87 |
| 4.10 Εφαρμογές της τεχνικής XRF..... | σελ 88 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| 5.1.α Παρασκευή Διαλύματος του Σεληνίου..... | σελ 90 |
| 5.1.β Παρασκευή Διαλύματος του Χρυσού..... | σελ 91 |
| 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΣΕΛΗΝΙΟΥ | |
| 5.2.α Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση 6M HCl..... | σελ 91 |
| 5.2.β Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση θειουρίας..... | σελ 92 |
| 5.2.γ Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση KI-θειουρία..... | σελ 93 |
| 5.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΟΥΣ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ | |
| 5.3.α Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με ασκορβικό οξύ..... | σελ 94 |
| 5.3.β Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με θειϊκή υδραζίνη..... | σελ 95 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.γ Αναγωγή τετρασθενούς σεληνίου με χρήση υδροξυλαμίνη.....σελ | 96 |
| 5.3.δ Αναγωγή τετρασθενούς σεληνίου με χρήση χλωριούχου σιδήρου.....σελ | 97 |
| 5.3.ε Αναγωγή τετρασθενούς σεληνίου με χρήση θειώδους νατρίου.....σελ | 97 |
| 5.3.στ Αναγωγή τετρασθενούς σεληνίου με χρήση (Et ₂ NCS ₂ ⁻).....σελ | 98 |
| 5.4.α Σταδιο απορρόφησης του στοιχειακού σεληνίου.....σελ | 99 |
| 5.4.β Ανάλυση των ανακλαστών με Τεχνική TXRF.....σελ | 101 |
| 5.4.γ Οργανολογία.....σελ | 101 |
| 5.4.δ Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή.....σελ | 102 |
| 5.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ | |
| 5.5.α αναγωγή χρυσού με κιτρικό άλας.....σελ | 103 |
| 5.5.β αναγωγή χρυσού με ασκορβικό οξύ.....σελ | 103 |
| 5.5.γ αναγωγή χρυσού με UV.....σελ | 104 |
| 5.5.δ αναγωγή χρυσού με υδροξείδιο του αργιλίου.....σελ | 105 |
| 5.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ | |
| 5.6.α αναγωγή τρισθενούς αρσενικού με χλωριούχο κασσιτέρο.....σελ | 106 |
| 5.6.β αναγωγή του αρσενικού με χλωριούχο κασσίτερο και ιωδιούχο κάλιο.....σελ | 106 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου.....σελ | 108 |
| 6.2 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου.....σελ | 113 |
| 6.3 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του τρισθενούς χρυσού.....σελ | 123 |
| 6.4 Απορρόφηση σωματιδίων από την επιφάνεια υποστρώματος χαλαζία.....σελ | 127 |
| 6.5 Δέσμευση του σεληνίου από την επιφάνεια του υποστρώματος από χαλαζία.....σελ | 129 |
| 6.6 Δέσμευση του χρυσού από την επιφάνεια υποστρώματος χαλαζία.....σελ | 131 |
| 6.7 Μέθοδοι επεξεργασίας των ανακλαστών από χαλαζία.....σελ | 132 |
| 6.7.α Αμμοβόληση των ανακλαστών.....σελ | 132 |
| 6.7.β Περιορισμός της επαφής του αιωρήματος με τον ανακλαστήρα.....σελ | 134 |
| 6.7.γ Επεξεργασία των ανακλαστών με βασικό και όξινο διάλυμα.....σελ | 135 |
| 6.7.δ Επεξεργασία των ανακλαστών με διάλυμα σιλικόνης.....σελ | 137 |

6.8 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΜΕ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟ ΟΞΥ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 6.8.α Επίδραση της μάζας του αναγωγικού αντιδραστηρίου | σελ 138 |
| 6.8.β Έκθεση του διαλύματος οξειδοαναγωγής σε ακτινοβολία UV..... | σελ 139 |
| 6.8.γ Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Σεληνίου..... | σελ 140 |
| 6.8.δ Διάκριση ανόργανου-οργανικού Σεληνίου | σελ 141 |
| 6.8.ε Εκλεκτικότητα δέσμευσης Σεληνίου..... | σελ 143 |
| 6.8.στ Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Σεληνίου..... | σελ 145 |
| 6.8.ζ Επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του Σεληνίου..... | σελ 147 |
| 6.8.η Σταθερότητα του δεσμευμένου Σεληνίου..... | σελ 149 |
| 6.8.θ Επιρροή της παρουσίας ιόντων χρυσού κατά την αναγωγή του σεληνίου.. | σελ 152 |
| 6.8.ι Επίδραση του υλικού του σκεύους αντίδρασης..... | σελ 152 |
| 6.8.κ Επίδραση του λόγου της επιφάνειας επαφής του δοχείου προς την επιφάνεια επαφής του ανακλαστήρα με το διάλυμα..... | σελ 155 |
| 6.8.λ Εφαρμογή μεθόδου σε διαφορετικά είδη νερού..... | σελ 155 |
| 6.8.μ Γραμμικότητα..... | σελ 157 |
| 6.8.ν Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή..... | σελ 160 |
| 6.8.ξ Σύγκριση μεθοδολογίας αναγωγής με την κλασική μέθοδο της TXRF.... | σελ 161 |
| 6.9 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ | |

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|---------|
| 6.9.α Επίδραση της μάζας του αναγωγικού αντιδραστηρίου..... | σελ 163 |
| 6.9.β Έκθεση του διαλύματος οξειδοαναγωγής σε ακτινοβολία UV..... | σελ 165 |
| 6.9.γ Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Χρυσού..... | σελ 166 |
| 6.9.δ Εκλεκτικότητα δέσμευσης Χρυσού..... | σελ 169 |
| 6.9.ε Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Χρυσού..... | σελ 171 |
| 6.9.στ Σταθερότητα του δεσμευμένου Χρυσού..... | σελ 175 |
| 6.9.ζ Επιρροή της παρουσίας ιόντων σεληνίου στην αναγωγή του χρυσού..... | σελ 176 |
| 6.9.η Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απόδοση..... | σελ 177 |
| 6.9.θ Εφαρμογή μεθόδου σε διαφορετικά είδη νερού..... | σελ 179 |
| 6.9.ι Γραμμικότητα | σελ 182 |
| 6.9.κ Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή..... | σελ 187 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ 188

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....σελ 190

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ 191

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑσελ 199

Πρόλογος

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Περιβαλλοντικής Χημείας του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ολοκλήρωση της εργασίας δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη συμμετοχή ανθρώπων που με εμπιστεύτηκαν, με στήριξαν παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή κ.Νίκο-Καλλίθρακα –Κόντο για τη στήριξη,τη συμβουλευτική καθοδήγηση και για την άψογη συνεργασία και τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε καθόλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς μου επιτροπής τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για τις ουσιαστικές συμβουλές τους κατά την αξιολόγηση και εξέταση της διδακτορικής διατριβής. Επίσης τα μέλη της επταμελούς επιτροπής Καθηγητές κ.Γιώργο Ζαχαριάδη, κ.Νικόλαο Πασαδάκη, κ. Παγώνα Μαραβελάκη και τον κ Μιχάλη Κονσολάκη για τη διάθεση του πολύτιμου χρόνου τους στη διόρθωση της παρούσας εργασίας και τη συμμετοχή τους στην εξέταση.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στις Χημικούς, μέλη του εργαστηρίου κ. Σμαράγδη Νικολακάκη, κ. Γιούλη Καβελάκη, κ. Γεωργία Βλαμάκη και κ. Ρένια Γεωργιακάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους.

Επίσης, ευχαριστώ τους συναδέλφους μου, Βασίλη Χατζησταύρο, Παύλο Κουλουριδάκη και τον Γιάννη Μαρκογιαννάκη για το άψογο κλίμα συνεργασίας και τη συμμετοχή τους στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα θελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου και την οικογένεια μου, που κάθε ένας με το δικό του μοναδικό τρόπο στάθηκε δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια τόσο των πειραματικών διαδικασιών όσο και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική έρευνα είχε ως στόχο την ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων ανίχνευσης χημικών στοιχείων, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη ζωή και το περιβάλλον. Βασιζόμενοι αρχικά στη μέθοδο της ενεργοποίησης ανακλαστήρων χαλαζία (η οποία αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα αποτελέσματα της δημοσιεύτηκαν στο *Analytical Chimica Acta*) έγινε κατ' αρχήν προσπάθεια διεύρυνσης των δυνατοτήτων της τεχνικής. Η έρευνα αυτή κατέληξε σε μια αποδοτική και εύχρηστη μεθοδολογία που στηρίζεται στην εναπόθεση μικροποσότητας συμπλοκοποιητή στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκαν με χαμηλά όρια ανίχνευσης, τα άκρως τοξικά στοιχεία υδράργυρος, μόλυβδος καθώς και ο χαλκός, στοιχεία τα οποία παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον από περιβαλλοντική άποψη. Εν συνεχεία αναπτύχθηκε μια αναλυτική μεθοδολογία που βασιζόταν στην αναγωγή των προσδιοριζόμενων χημικών στοιχείων και την ταυτόχρονη εναπόθεσή τους (προσρόφηση) στην επιφάνεια των ανακλαστήρων χαλαζία. Από τα στοιχεία που ερευνηθήκαν, το στοιχείο που παρουσιάζει το υψηλότερο ενδιαφέρον ήταν το σελήνιο. Το ενδιαφέρον για το σελήνιο πηγάζει από το διττό ρόλο του, που είναι απαραίτητο σε χαμηλή συγκέντρωση αλλά τοξικό σε μεγάλη συγκέντρωση. Τα όρια ανάμεσα στις χρήσιμες και τις επικίνδυνες συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα στενά.

Το σελήνιο ενσωματώνεται σε πρωτεΐνες, τις σεληνιοπρωτεΐνες οι οποίες έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες και βοηθούν στο να αποτραπεί η καταστροφή των κυττάρων από τις ελεύθερες ρίζες. Η έλλειψή του προκαλεί σοβαρά προβλήματα στον οργανισμό και αυξάνει τον κίνδυνο καρκίνου. Εν αντιθέσει με αυτό, σε μεγάλες συγκεντρώσεις το σελήνιο προκαλεί σελήνωση κατά την οποία παρουσιάζονται γαστρεντερικές διαταραχές, νευρική και ηπατικές και νεφρικές βλάβες.

Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Υγείας, το επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του σεληνίου είναι 10 ng/mL (ppb) [WHO]. Η ανίχνευση του Σεληνίου σε περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως UV-Vis φασματομετρία, βολταμετρία, υγρή και αέρια χρωματογραφία, φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης κ.ά.. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για την ανίχνευσή του είναι η φασματοφωτομετρική ή οι φασματοφθορισμομετρικές αναλύσεις της ένωσης 2,1,3 βενζοσελενοδιαζόλη (piazselenol) που σχηματίζεται κατά την αντίδραση του σεληνίου⁴⁺ με τη 2,3-διαμινοαφθαλίνη. Τα μειονεκτήματα των

μεθόδων αυτών είναι η χρονοβόρα διαδικασία που απαιτείται και η χρήση τοξικών και ασταθών αντιδραστηρίων.

Το πιο σημαντικό πρόβλημα που εμφανίζεται κατά την ανάλυση του σεληνίου είναι η ανάγκη για προσυγκέντρωση καθώς και ο ακριβός και πολύπλοκος εξοπλισμός για τις αναλύσεις. Στη συγκεκριμένη εργασία εφαρμόζεται μια αρκετά πιο εύχρηστη τεχνική για την ανάλυση σε φυσικά νερά τόσο του σεληνίου αλλά και του χρυσού, χρησιμοποιώντας αναγωγικά αντιδραστήρια και την τεχνική ολικής ανάκλασης ακτίνων X (Total Reflection X-Ray Fluorescence, TXRF). Τα αναγωγικά αντιδραστήρια επιλέχθηκαν με κριτήριο την ικανότητά τους να ανάγουν εύκολα τις υπό ανάλυση ουσίες σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέθοδος αυτή είναι αποδοτική, με χαμηλό λειτουργικό κόστος (ανάλυση ανά δείγμα). Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής δημοσιεύτηκαν στο Journal of Analytical Atomic Spectrometry.

Εκτός από τον προσδιορισμό του σεληνίου επιτεύχθηκε με ανάλογη μεθοδολογία και ο προσδιορισμός του χρυσού. Η ανίχνευση του χρυσού είναι επίσης πολύ σημαντική, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται και σε ιατρικές εφαρμογές. Πέραν του οικονομικού του ενδιαφέροντος, ο χρυσός θεωρείται από τα σημαντικότερα ευγενή μέταλλα εξαιτίας του σημαντικού του ρόλου στην ιατρική, στη βιομηχανία και το περιβάλλον. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και δεν επηρεάζεται από τον αέρα και τα διαβρωτικά αντιδραστήρια, για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε πολλά πεδία της προηγμένης τεχνολογίας, όπως μικροηλεκτρονική, αισθητήρες, πετροχημική βιομηχανία, ιατρική και στη μοριακή βιολογία. Όμως σε μεγάλη συγκέντρωση ο χρυσός μπορεί να είναι αρκετά τοξικός για τον άνθρωπο, επειδή εμποδίζει την δράση ενζύμων. Πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση του χρυσού. Τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την ανάλυσή του είναι η χρονοβόρα διαδικασία, ο ακριβός και περίπλοκος εξοπλισμός που απαιτείται αλλά κυρίως η ανάγκη σταδίων προσυγκέντρωσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η μέθοδος βασίστηκε στην αναγωγή των προσδιοριζόμενων στοιχείων. Αρχικά οι ανακλαστές βυθίστηκαν σε διάλυμα των προσδιοριζόμενων στοιχείων. Εν συνεχεία προστέθηκε ποσότητα του αναγωγικού αντιδραστηρίου και τελικά αναλύονται με την τεχνική της TXRF. Το όριο ανίχνευσης που επιτυγχάνεται είναι μικρότερο από την κλασική μεθοδολογία της TXRF, επίσης επιτυγχάνεται και μείωση του υπόβαθρου. Μελετήθηκαν αρκετοί παράγοντες όπως η

επίδραση του pH, η ύπαρξη άλλων ιόντων, η εκλεκτικότητα της μεθόδου, ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα κ.α.

Στη παρούσα εργασία γίνεται αρχικά αναφορά στο σελήνιο και τις επιπτώσεις του στον ανθρώπινο οργανισμό όπως και η συμβολή του χρυσού σε διάφορους τομείς και κυρίως στην ιατρική. Στη συνέχεια δίνεται έμφαση στην προσρόφηση των κolloειδών σωματιδίων από κατάλληλο υπόστρωμα. Επίσης αναφέρονται λεπτομερώς οι μέθοδοι αναγωγής που χρησιμοποιήθηκαν και τα πειραματικά στάδια που ακολουθήθηκαν για την επίτευξη των ορίων ανίχνευσης. Τέλος αναλύονται τα αποτελέσματα και εξάγονται τα αντίστοιχα συμπεράσματα.

Στόχος της έρευνας είναι η εκλεκτική συλλογή στοιχείων απευθείας στην επιφάνεια των ανακλαστήρων TXRF με σκοπό τη μείωση των ορίων ανίχνευσης αφετέρου την επίτευξη ειδοταυτοποίησης (speciation). Δοκιμάστηκαν τρεις εναλλακτικοί μέθοδοι:

- 1) Μέθοδος ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Με τη μέθοδο αυτή έχει ήδη δεσμευτεί ο υδράργυρος και ανιχνεύτηκαν ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος όχι όμως σε ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανίχνευσης.
- 2) Μέθοδος συμπλοκοποίησης μετάλλων. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίστηκαν διάφορα στοιχεία όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο χαλκός, ο σίδηρος και το σελήνιο.
- 3) Μέθοδος αναγωγής στοιχείων σε κolloειδές αιώρημα. Πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του σεληνίου, του χρυσού και του αρσενικού σε πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Μέσω της διδακτορικής έρευνας επιτεύχθηκε ανάλυση χημικών στοιχείων σε χαμηλά όρια ανίχνευσης, με μικρό κόστος και χωρίς χρήση τοξικών αντιδραστηρίων. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι δεν πραγματοποιείται στάδιο προσυγκέντρωσης και δεν απαιτείται χρονοβόρα πειραματική διαδικασία και ακριβός και πολύπλοκος εξοπλισμός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σελήνιο

1.1 Εισαγωγή

Το σελήνιο είναι ένα ιχνοστοιχείο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή είναι βασικό για την υγεία σε μικρή ποσότητα ενώ είναι τοξικό σε υψηλή συγκέντρωση. Ενσωματώνεται σε πρωτεΐνες, τις σεληνιοπρωτεΐνες, οι οποίες είναι σημαντικά αντιοξειδωτικά ένζυμα. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των πρωτεϊνών αυτών βοηθούν στο να αποτραπεί η καταστροφή των κυττάρων από τις ελεύθερες ρίζες. Επίσης οι πρωτεΐνες αυτές βοηθούν στη ρύθμιση της λειτουργίας του θυρεοειδούς και παίζουν σημαντικό ρόλο στο ανοσοποιητικό σύστημα. Ως απαραίτητο συστατικό καταλύει τις ενδιάμεσες αντιδράσεις του μεταβολισμού και παρεμποδίζει την τοξική δράση των βαρέων μετάλλων όπως του υδράργυρου, του καδμίου και του σιδήρου.

Το σελήνιο αποτελεί απαραίτητο στοιχείο στη διατροφή μας και προσλαμβάνεται από την τροφή ενώ στο πόσιμο νερό βρίσκεται σε μικρές ποσότητες. Η μειωμένη πρόσληψη του προκαλεί σοβαρά προβλήματα στο συκώτι, πάγκρεας, καρδιά, νεφρό και αυξάνει το κίνδυνο του καρκίνου. Αντιθέτως σε μεγάλες συγκεντρώσεις το σελήνιο προκαλεί δερματίτιδα, κόπωση, ερεθισμό στα μάτια και το δέρμα [Barceloux D.G].

Το στοιχειακό σελήνιο είναι λιγότερο τοξικό λόγω της χαμηλής πτητικότητας του. Το εξασθενές και τετρασθενές σελήνιο σε σχέση με τον οργανικό σελήνιο είναι ιδιαίτερα τοξικά [Latva S. Et al., Casiot C et al.]. Η συνήθης μορφή του σεληνίου είναι η τετρασθενή και είναι πιο τοξική από την εξασθενή του μορφή [Deng Biyang et al, Alaejos Maite Sanzet al]. Τα οργανικά παράγωγα και οι πτητικές ενώσεις H_2Se είναι 100 φορές πιο τοξικά από το HCN.

1.2 Γενικά χαρακτηριστικά

Τα γενικά χαρακτηριστικά του σεληνίου δίνονται στο πίνακα 1.1 [Καραγιαννίδης Π]

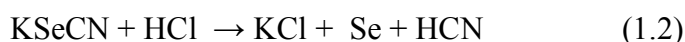
Πίνακας 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά του Σεληνίου

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ατομικός αριθμός | 34 |
| Ηλεκτρ.διαμόρφωση | (28) 4s ² 4p ⁴ |
| Ατομικό βάρος | 78,96 |
| Ατομική ακτίνα (Α°) | 1,17 |
| Ιοντική ακτίνα X ²⁻ (Α°) | 1,98 |
| Ιοντική ακτίνα, M ⁴⁺ (Α°) | 0,40 |
| Σημείο ζέσεως (°C) | 685 |
| Σημείο τήξεως (°C) | 220 |
| 1 ^η ενέργ.ιονισμού (eV) | 9,75 |
| E° (volt), X→ H ₂ X | -0,40 |
| Πυκνότητα (20 °C) g/cm ³ | 4,822 |

1.3 Προέλευση – Παρασκευή

Το σελήνιο απαντά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο στερεό φλοιό της γης. Συνυπάρχουν μαζί με το θείο στα θειούχα ορυκτά του χαλκού και του νικελίου. Η φυσική αφθονία του σεληνίου είναι μικρότερη από του θείου. Ο φλοιός της γης περιέχει 0,05 mg.kg⁻¹ και στο θαλασσίνο νερό είναι 2x10⁻⁴ mg.L⁻¹. Ανακαλύφθηκε στο υπόλειμμα της ανόδου της ηλεκτρόλυσης του χαλκού. Τα πιο γνωστά ορυκτά τους είναι: κλοσχαλίτης, PbSe, ευκαιρίτης (Cu, Ag)₂Se. Υψηλά επίπεδα σεληνίου εμφανίζονται σε αστικά κέντρα εξαιτίας των εκπομπών από τις καπνοδόχους εργοστασίων παρασκευής χρωματιστού γυαλιού, μπαταριών, εκρηκτικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Η αρχική μέθοδος παραγωγής του σεληνίου έγινε από την τέφρα των καμινάδων των εγκαταστάσεων φρύξης των θειούχων ορυκτών. Η τέφρα κατεργάζεται με διάλυμα KCN και το σελήνιο μετατρέπεται σε KSeCN. Από το KSeCN με υδροχλωρικό οξύ λαμβάνεται το Se. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται δίνονται παρακάτω:



Σήμερα λαμβάνεται από το υπόλειμμα που μένει στην άνοδο κατά τη διάρκεια του ηλεκτρολυτικού χαρακτηρισμού του χαλκού. Αυτό το υπόλειμμα περιέχει επίσης διάφορα ευγενή μέταλλα.

1.4 Αλλοτροπία του σεληνίου

Οι αλλοτροπικές μορφές του σεληνίου είναι έξι. Οι τέσσερις από αυτές έχουν κόκκινο χρώμα. Υπάρχουν επίσης δυο γκρι μορφές. Οι τρεις περιέχουν δακτυλίους Se₈ αλλά διαφέρουν στον τρόπο που βρίσκονται οι ομάδες Se₈ μέσα στην κυψελίδα. Η τέταρτη μορφή απαντά ως άμορφο που έχει πολυμερή αλυσίδα ατόμων σεληνίου.

Η πιο σταθερή χαρακτηρίζεται ως μεταλλικό σελήνιο. Περιέχει ελικοειδείς αλυσίδες ατόμων Se με ασθενή μεταλλική αλληλεπίδραση ανάμεσα στις γειτονικές έλικες. Το μεταλλικό σελήνιο παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα που αυξάνει με αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας (φωτοκύτταρα σεληνίου). Η συνηθισμένη εμπορική μορφή του στοιχείου είναι το άμορφο σελήνιο. Περιέχει μεγάλο αριθμό ακανόνιστων δακτυλίων.

Χημικά συμπεριφορά

Το σελήνιο με θέρμανση, αντιδρά με όλα τα στοιχεία και σχηματίζουν σεληνιούχες ενώσεις. Το σελήνιο δεν αντιδρά με το νερό ή αραιά οξέα. Οξειδώνεται από το πυκνό νιτρικό οξύ και δίνουν H_2SeO_3 .

1.5 Ενώσεις του Σεληνίου

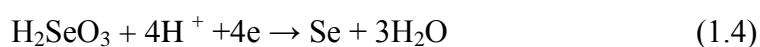
Διοξείδιο του σεληνίου, SeO_2 . Σχηματίζει άχρωμους κρυστάλλους, διαλυτούς στο βενζόλιο και το άνυδρο οξικό οξύ. Το αέριο έχει δομή ίδια με το SO_2 αλλά στη στερεά κατάσταση σχηματίζει απεριόριστο αλυσίδα, που δεν είναι επίπεδο, με αποστάσεις Se-O, $1,73^\circ \text{A}$ για τα γεφυροποιημένα άτομα οξυγόνου. Το SeO_2 αντιδρά με το νερό και σχηματίζει σε κρυσταλλική κατάσταση σεληνιώδες οξύ, H_2SeO_3 . Χρησιμοποιείται για την οξείδωση των αλδευδών.



Τριοξείδιο του σεληνίου, SeO_3 λαμβάνεται με αφυδάτωση του σεληνικού οξέος με P_4O_{10} σε $150-160^\circ\text{C}$ ή την επίδραση SO_3 σε K_2SeO_4 . Είναι άχρωμοι, υγροσκοπικοί κρύσταλλοι. Σε στερεή κατάσταση είναι τετραμερές Se_4O_{12} . Στην αέριο φάση υπάρχει ισορροπία του τετραμερούς με το SeO_3 . Το SeO_3 είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το SO_3 .

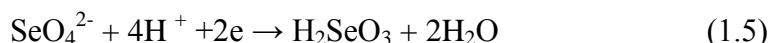
Διάλυση του σεληνίου σε ατμίζον θειικό οξύ δίνει έγχρωμα διαλύματα στα οποία το σελήνιο βρίσκεται σε κλασματική οξειδωτική κατάσταση.

Σεληνιώδες οξύ, H_2SeO_3 . Παρασκευάζεται με διάλυση του SeO_2 στο H_2O . Είναι ασθενές οξύ ($\text{pK}_1=2,46$, $\text{pK}_2=7,31$). Είναι μέτριο οξειδωτικό αντιδραστήριο ($E^\circ = 0,74\text{V}$)



Σεληνικό οξύ, H_2SeO_4 . Λαμβάνεται με σύντηξη Se με KNO_3 ή με οξείδωση του SeO_2 με H_2O ή O_3 . Τα άλατά του είναι ισόμορφα με τα αντίστοιχα θειικά άλατα.

Κατά τη θέρμανση του σεληνικού οξέος στους 200°C εκλύεται οξυγόνο. Είναι πιο οξειδωτικό από το H₂SO₄ (E° = 1,15 V)



Η οξειδωτική του ισχύ είναι τόσο μεγάλη ώστε μπορεί να διαλύσει το Au και το Pd.

Τα εξαφθοριούχα του σεληνίου παρασκευάζονται με απευθείας αντίδραση του στοιχείου με τα αλογόνα. Όλα είναι άχρωμα αέρια και έχουν οκταεδρική δομή. Τα χαμηλά σημεία βρασμού δείχνουν ότι έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα. Το SeF₆ είναι λίγο δραστικό. Τα τετραφθοριούχα δεν μπορεί να παρασκευασθούν με απευθείας αντίδραση των στοιχείων γιατί σχηματίζονται τα εξαφθοριούχα. Παρασκευάζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα τετραχλωριούχα του σεληνίου λαμβάνονται με απευθείας αντίδραση του σεληνίου με χλώριο. Το SeCl₄ είναι στερεό. Τα τετραβρωμιούχα του σεληνίου είναι γνωστά αλλά το SeBr₄ είναι ασταθές και υδρολύεται εύκολα. [Merian E]

1.6 Οξειδωτικές καταστάσεις

Το σελήνιο στις ενώσεις του εμφανίζεται σε πολλές βαθμίδες οξείδωσης (-2, +4, +6) επειδή τα ηλεκτρόνια από την εξωτερική τροχιά 4s²4p⁴ μπορούν να καταλάβουν τα (n+1) d τροχιακά. Η οξειδωτική κατάσταση -2 είναι πιο σταθερή. Το σελήνιο (VI) σε όξινο περιβάλλον είναι ισχυρό οξειδωτικό. Το σελήνιο⁶⁺ σε αλκαλικό περιβάλλον ενεργούν ως οξειδωτικό. Επίσης τα SeO₄²⁻ είναι πιο οξειδωτικά από τα SO₄²⁻.

1.7 Πηγές του σεληνίου

Το σελήνιο βρίσκεται στο έδαφος, συγκεντρώνεται στα φυτά και, κατ' αυτόν τον τρόπο, περνάει στην τροφική αλυσίδα. Το σελήνιο βρίσκεται στα περισσότερα τρόφιμα. Κυριότερες πηγές σεληνίου είναι τα φιστίκια, τα θαλασσινά, το κρέας και τα πουλερικά. Επίσης πολύ καλές πηγές σεληνίου αποτελούν τα καρύδια (κυρίως τα καρύδια Βραζιλίας), και τα εντόσθια (νεφρά και συκώτι).

Τα δημητριακά, τα λαχανικά και άλλα φυτά περιέχουν σελήνιο, αλλά η ποσότητα που περιέχουν ποικίλλει ανάλογα με το έδαφος στο οποίο μεγαλώνουν. Το ευρωπαϊκό έδαφος είναι σχετικά φτωχό σε σελήνιο σε σχέση με άλλες χώρες, όπως για παράδειγμα η Αμερική, ο Καναδάς και η Κίνα. Στις Η.Π.Α το έδαφος στις πεδιάδες της Νεμπράσκα και της Ντακότα έχουν πολύ υψηλά επίπεδα σεληνίου. Έλλειψη σεληνίου συχνά αναφέρεται στις ευρωπαϊκές χώρες γιατί τα περισσότερα τρόφιμα στα μέρη αυτά παράγονται και καταναλώνονται σε τοπικό επίπεδο.

Προτεινόμενη ημερήσια πρόσληψη (RDA) σεληνίου

Συνιστώμενες ημερήσιες προλήψεις (RDA) σεληνίου

Πίνακας 1.2 Συνιστώμενες ημερήσιες προσλήψεις Σεληνίου στα παιδιά, γυναίκες και άντρες

| Ηλικία | RDA (μg / ημέρα) |
|------------------|------------------|
| Βρέφη 0-6 μηνών | 10 |
| Βρέφη 7-12 μηνών | 15 |
| Παιδιά 1-6 ετών | 20 |
| Παιδιά 7-10 ετών | 30 |
| <u>Άντρες</u> | |
| 11-14 χρονών | 40 |
| 15-18 χρονών | 50 |
| 19-24 χρονών | 70 |
| 25-50+ χρονών | 70 |
| <u>Γυναίκες</u> | |
| 11-14 χρονών | 45 |
| 15-18 χρονών | 50 |
| 19-24 χρονών | 55 |
| 25-50+ χρονών | 55 |

Τα βρέφη και τα παιδιά έχουν αυξημένες ανάγκες σε σελήνιο, λόγω του γρήγορου ρυθμού ανάπτυξης. Το RDA για το σελήνιο στα βρέφη ηλικίας έως έξι μηνών, είναι 10 µg/d και 15 µg/d στα βρέφη ηλικίας από έξι έως 12 μηνών. Γενικά, το ανθρώπινο γάλα είναι καλή πηγή σεληνίου. Η ποσότητα σεληνίου στο μητρικό γάλα ποικίλλει, ανάλογα με τη διατροφή της μητέρας και το στάδιο γαλουχίας.

1.8 Απορρόφηση

Το σελήνιο απορροφάται στο λεπτό έντερο και η απορρόφησή του αυξάνεται σε καταστάσεις ανεπάρκειας. Η απορρόφηση του σεληνίου αυξάνεται με την παρουσία των βιταμινών C, A και E ενώ τα βαριά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το αρσενικό και τα φυτικά οξέα μειώνουν την απορρόφησή του. Ως αναπόσπαστο μέρος της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης και της αναγωγάσης της θυρεοειδοξίνης, το σελήνιο πιθανότατα αντιδρά με κάθε θρεπτικό συστατικό το οποίο επηρεάζει την αντιοξειδωτική ισορροπία του κυττάρου. Άλλα μεταλλικά στοιχεία που είναι απαραίτητα συστατικά των αντιοξειδωτικών ενζύμων είναι ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το σίδηρο.

1.9 Ρύθμιση

Η απορρόφηση του σεληνίου εξαρτάται από τη διαλυτότητα της λαμβανόμενης ουσίας και από την αναλογία στη δίαιτα του σεληνίου με το θείο. Η ποσότητα του σεληνίου που απορροφάται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων είναι η φύση των τροφίμων (π.χ τα θαλασσινά είναι πλούσια σε σελήνιο, αλλά το σελήνιο απορροφάται δύσκολα) και η μέθοδος με την οποία επεξεργάζονται τα τρόφιμα. Η περίσσεια σεληνίου αποβάλλεται με τα ούρα καθώς και μέσω της αναπνοής από τα μόρια του διμεθυλοσεληνίου.

1.10 Μείωση των προσλήψεων

Η πρόσληψη του σεληνίου στη Βόρεια Ευρώπη έχει μειωθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες. Τη δεκαετία του 70, οι προσλήψεις ήταν περίπου 60-70 μg ημερησίως, ενώ σήμερα έχει μειωθεί σε 30 μg ημερησίως για τις γυναίκες και 40 μg αντίστοιχα για τους άντρες, ποσότητα που αντιστοιχεί στη μισή περίπου της συνιστώμενης ημερησίως. Η αιτία της μείωσης έγκειται στη κατανάλωση εγχώριου σιταριού και όχι στο εισαγόμενο σιτάρι από τον Καναδά ή την Αμερική, το οποίο περιέχει μέχρι και 50 φορές περισσότερο σελήνιο από το ευρωπαϊκό. Μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι η Φινλανδία εισήγαγε το σελήνιο στα λιπάσματα της από τη δεκαετία του '80 και τα επίπεδα έχουν αυξηθεί αντίστοιχα όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 1.3. [The European Food Information Council, www.eufic.org/article]

Γεωγραφικές διαφορές της πρόσληψης σεληνίου σε ενήλικες (μg/ημέρα)

Πίνακας 1.3 Πρόσληψη Σεληνίου σε διάφορες χώρες

| Περιοχή ή Χώρα | Πρόσληψη Σεληνίου (Μέσος Όρος ± Τυπικό Σφάλμα ή Εύρος) |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Νέα Ζηλανδία, περιοχή χαμηλή σε σελήνιο | 11 ± 3 |
| Κίνα, περιοχή πλούσια σε σελήνιο | 1338 |
| Νότια Σουηδία | 40 ± 4 |
| Φινλανδία, πριν τη χρήση σεληνίου στα λιπάσματα | 26 |
| Φινλανδία, μετά τη χρήση σεληνίου στα λιπάσματα | 56 |
| Σλοβακία | 27 ± 8 |
| Ηνωμένο Βασίλειο, 1974 | 60 |
| Ηνωμένο Βασίλειο, 1995 | 33 |
| Ιταλία | 41 |
| Γερμανία | 38 - 48 |
| Γαλλία | 47 |
| Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής | 80 ± 37 |
| Καναδάς | 98 - 224 |
| Βενεζουέλα | 80-500 |

1.11 Ο ζωτικός ρόλος του σεληνίου στον οργανισμό

Έρευνες σε ζώα δείχνουν ότι το σελήνιο και η βιταμίνη E τείνουν να υποκαθιστούν το ένα το άλλο και ότι το σελήνιο μπορεί να αποτρέψει μερικές από τις βλάβες που προκαλούνται από την έλλειψη της βιταμίνης E σε περιπτώσεις οξειδωτικού στρες. Το σελήνιο βοηθάει επίσης στην αποτοξίνωση από τα υπεροξειδωμένα λίπη, το αλκοόλ και τον καπνό του τσιγάρου. Μετά την ηλικία των 60 ετών τα επίπεδα του σεληνίου πέφτουν κατά 7 % ενώ μετά την ηλικία των 75 ετών πέφτουν κατά 25%. Το σελήνιο ενσωματώνεται στο σώμα σε έναν μεγάλο αριθμό πρωτεϊνών, που ονομάζονται σελήνιο-πρωτεΐνες. Μέχρι τώρα έχουν προσδιοριστεί είκοσι πέντε τέτοιες πρωτεΐνες. Επίσης εμποδίζει την συγκόλληση των αιμοπεταλίων μεταξύ τους περιορίζοντας τους κινδύνους θρόμβων του αίματος, καρδιακής προσβολής και εγκεφαλικών. εμποδίζει επίσης την οξείδωση της χοληστερίνης LDL.

1.12 Έλλειψη

Ενώ οι προσλήψεις σεληνίου βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα στην Ευρώπη, δεν παρουσιάζονται εμφανή σημάδια έλλειψης. Παρ' όλα αυτά, προσλήψεις σεληνίου σε επίπεδα χαμηλότερα των επιθυμητών μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής σελήνιο-πρωτεϊνών και ως συνέπεια να ασθενήσει τις ανοσολογικές και αντιφλεγμονώδεις αντιδράσεις του οργανισμού και να μειώσει την προστασία ενάντια σε ασθένειες, όπως ο καρκίνος και οι καρδιοπάθειες.

Υπάρχουν στοιχεία που δείχνουν ότι η έλλειψη σεληνίου μπορεί να συμβάλει στη δημιουργία ενός είδους καρδιακής πάθησης, υποθυρεοειδισμό και εξασθένιση του ανοσοποιητικού συστήματος. Όμως υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι από μόνη της η έλλειψη σεληνίου δεν μπορεί να προκαλέσει ασθένειες. Μπορεί όμως να κάνει το σώμα πιο ευάλωτο σε ασθένειες που προκαλούνται από άλλες θρεπτικές, βιοχημικές ή μολυσματικές αιτίες. Τα πιο συχνά συμπτώματα από την έλλειψη σεληνίου είναι τα εύθραυστα νύχια και τα αδυνατισμένα μαλλιά. Άλλα συμπτώματα περιλαμβάνουν γαστρεντερικές διαταραχές, εξανθήματα στο δέρμα, κόπωση, ερεθιστικότητα και διαταραχές του νευρικού συστήματος. Επίσης τα άτομα που εμφανίζουν έλλειψη σεληνίου είναι πιο ευάλωτα σε επιπλέον ψυχολογικό στρες

Σε μια περιοχή της Κίνας παρουσιάστηκαν προβλήματα υγείας από το σελήνιο με μεγάλη συχνότητα όταν η συγκέντρωση του σεληνίου έφτασε σε επίπεδα λήψης της τάξης των 850 μg /ημέρα (περίπου 20 φορές μεγαλύτερο από την προτεινομένη καθημερινή πρόσληψη (RDA)).

1.13 Τοξικότητα

Το σελήνιο είναι απαραίτητο για την καλή λειτουργία του οργανισμού παρόλα αυτά όταν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να είναι τοξικό. Μεγάλη λήψη μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα αυξημένα επίπεδα χοληστερίνης του αίματος, αύξηση κακοήθων όγκων ή πρόωρο θάνατο. Οξείες και θανατηφόρες δηλητηριάσεις έχουν εμφανιστεί με κατάποση είτε εκούσια είτε με στόχο την αυτοκτονία ποσότητας σεληνίου ορισμένων γραμμαρίων. Χρόνια τοξικότητα από σεληνίου (σελήνωση) μπορεί να προκύψει από μικρότερες δόσεις σεληνίου σε μεγάλες χρονικές περιόδους. [Barceloux D.G].

1.14 Το Σελήνιο στο περιβάλλον

Το σελήνιο εισέρχεται στο περιβάλλον τόσο από φυσικές διαδικασίες όσο και από την ανθρώπινη παρέμβαση. Η άδρευση σελινο-σιδηρικών πετρωμάτων για την παραγωγή σοδειών σε περιοχές άγονες είναι μια βασική πηγή της εισαγωγής του σεληνίου στο περιβάλλον. Οι αγροτικές δραστηριότητες έχουν αυξήσει τα επίπεδα του σεληνίου που απελευθερώνονται σε υδατικά συστήματα. Το σελήνιο υπάρχει σε υψηλές συγκεντρώσεις στα ορυκτά θραύσματα στάχτης από την καύση του κάρβουνου. Το σελήνιο που απορρέει από αυτά τα συστήματα καταλήγει σε υπόγεια νερά και τα μολύνει. Το σελήνιο είναι βιοσυσσωρευτικό μέσω της τροφικής αλυσίδας. Υψηλές συγκεντρώσεις του σεληνίου έχουν τοξικά αποτελέσματα τα οποία περιλαμβάνουν καταστροφή ιστών και αποτυχία αναπαραγωγής όπως και φαινόμενα τερατογένεσης. Αφού οι τοξικολογικές ιδιότητες διαφέρουν η στοιχειακή ανάλυση ειδοταυτοποίησης παρέχει χρήσιμα συμπεράσματα για την περιβαλλοντική μελέτη.

1.15 Μέθοδοι προσδιορισμού Σεληνίου

Κάποιοι από τους μεθόδους ανίχνευσης του Σεληνίου που έχουν πραγματοποιηθεί είναι οι εξής:

Εκχύλιση: Χρήση τοξικών αντιδραστηρίων και χαμηλό όριο ανίχνευσης. Κατά τη μεθοδολογία αυτή το σελήνιο σχηματίζει έγχρωμο σύμπλοκο με τη διάμινοβενζιδίνη και ακολουθεί εκχύλιση του συμπλόκου με τολουένιο. Η διάμινοβενζιδίνη είναι καρκινογόνο αντιδραστήριο και απαιτείται η απομάκρυνση του διαλύτη.

Χρωμομετρική μέθοδος πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας διάμινοαφθαλένιο ως αντιδραστήριο όμως το πρόβλημα της μεθοδολογίας είναι η χρήση καρκινογόνων αντιδραστηρίων.

Φασματοσκοπία Ατομικής απορρόφησης μειονεκτεί λόγω της χαμηλής ευαισθησίας και προβλημάτων ανάλυσης κατά την παρουσία παρεμποδιστικών ιόντων.

Ατομική Φασματοσκοπία Φθορισμού: Υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα αλλά χρονοβόρα μεθοδολογία. Επίσης απαιτείται ακριβός εξοπλισμός. Τα αντιδραστήρια πρέπει να παρασκευάζονται καθημερινά και να αποφεύγονται ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιδραστήρια. Η φασματοφωτομετρική ανάλυση του piaszelenol που σχηματίζεται από την αντίδραση του τετρασθενούς σεληνίου με 2,3 διάμινο ναφθαλίνιο είναι χρονοβόρα και χρησιμοποιούνται τοξικά και ασταθή αντιδραστήρια.

ICP-MS (φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα). Υψηλή ευαισθησία, χαμηλό όριο ανίχνευσης αλλά απαιτεί ακριβό εξοπλισμό.

HG AAS (φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης μέσω σχηματισμού υδριδίων): Η μεθοδολογία παρουσιάζει πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης και επιτυγχάνεται καλός διαχωρισμός των στοιχείων. Επίσης πραγματοποιείται διαχωρισμός από το περιβάλλον ελαττώνοντας τις παρεμβολές από τα στοιχεία του περιβάλλοντος. Μειονεκτήματα: χρονοβόρα διαδικασία, φαινόμενα προσυγκέντρωσης λόγω παρουσίας μεταβατικών μετάλλων. Synergic effects (φαινόμενα συνέργειας) οδηγούν σε υπολογίσιμα λάθη στην ανάλυση βιολογικών δειγμάτων. Δεν πραγματοποιείται ταυτόχρονος προσδιορισμός πολλών μετάλλων αυξάνοντας το χρόνο ανάλυσης και την κατανάλωση αντιδραστηρίων.

Βολταμετρία: Δεν παρουσιάζει ικανοποιητική γραμμικότητα. Παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία, εκλεκτικότητα και έχει σχετικά χαμηλό κόστος.

ICP-AES (Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα):

Πραγματοποιούνται χαμηλό όριο ανίχνευσης. Υψηλό κόστος οργανολογίας.

NAA (ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση): Παρουσιάζει ικανοποιητική ευαισθησία και ακρίβεια όμως σε θαλασσινό νερό εμφανίζεται υψηλό υπόβαθρο. Απαιτεί ακριβό και δυσεύρετο εξοπλισμό (ατομικό αντιδραστήρα).

Πολαρογραφία: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση του σεληνίου όταν αντιδρά με το 4-χλώρο-ο-φαινυλενοδιαμίνη. Όμως δεν παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία και είναι ακατάλληλη λόγω του μεγάλου χρόνου αντίδρασης.

HPLC(υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης): Υψηλή κατανάλωση διαλυτών.

1.16 Χρήσεις σεληνίου

Η μεγαλύτερη χρήση του σεληνίου σε παγκόσμιο επίπεδο είναι στην κατασκευή γυαλιού. Επίσης χρησιμοποιείται στον τομέα των χημικών και χρωστικών ουσιών. Το σελήνιο είναι καταλύτης σε πολλές χημικές αντιδράσεις και χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές και εργαστηριακές συνθέσεις. Επίσης χρησιμοποιείται ευρέως σε φωτοτυπίες, φωτόμετρα, ηλιακά κύτταρα λόγω των φωτοβολταϊκών και φωτοαγωγικών ιδιοτήτων του . Το σελήνιο χρησιμοποιείται με βισμούθιο σε ορείχαλκο για να αντικαταστήσει το τοξικό μόλυβδο. Χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της αντοχής στην τριβή, στα μίγματα βουλκανισμένου καουτσούκ και για την τόνωση των φωτογραφικών εκτυπώσεων .

Χρυσός

1.17 Εισαγωγή

Ο χρυσός είναι ένα από τα πιο σημαντικά ευγενή μέταλλα. Μερικές ενώσεις του χρυσού είναι βιολογικά ενεργές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θεραπεία της ρευματοειδής αρθρίτιδας και του καρκίνου [Edward, 2002]. Το ισότοπο χρυσός-198 χρησιμοποιείται στη θεραπεία του καρκίνου και στη θεραπεία διαφόρων ασθενειών. Ο

χρυσός είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και δεν επηρεάζεται από τον αέρα και τα διαβρωτικά αντιδραστήρια. Η τεχνική της ανοσοσήμανση με κολλοειδές χρυσό είναι πολύ σημαντική, βασίζεται στην ικανότητα των σωματιδίων του χρυσού να απορροφάνε μόρια πρωτεϊνών στην επιφάνεια τους [Lin Chi-Chang et al, 2008]. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται ο εντοπισμός των αντιγονιδίων, τα οποία ενσωματώνονται με συγκεκριμένα αντισώματα και δημιουργούν μικρά τεμαχίδια. Στη συνέχεια τα τεμαχίδια δεσμεύονται από πλέγματα χρυσού [Kauri Ramandeep, Rajee Manoj, 2003]. Για να παρατηρηθούν τα επισημασμένα σωματίδια στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, πρέπει ο χρυσός να είναι συνεζευγμένος με δύο αντισώματα ώστε να επιτευχθεί περιοχή με υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα.

Από την άλλη πλευρά ο χρυσός μπορεί να είναι αρκετά τοξικός στον άνθρωπο επειδή εμποδίζει την δράση των ενζύμων και τη διαδικασία διαχωρισμού του DNA. Επίσης προκαλεί αλλεργική αντίδραση, δερματίτιδα, άσθμα και προβλήματα στο νεφρό και το συκώτι σύμφωνα με τα άρθρα που έχουν δημοσιευθεί. Στη φύση ο χρυσός βρίσκεται σε μικρή ποσότητα, η συγκέντρωση στο φλοιό της γης 4ng/g και 4 ng.L⁻¹ στο θαλασσινό νερό. Η πιο συνήθης οξειδωτική κατάσταση του χρυσού είναι η τρισθενής και ενώνεται με το χλώριο σχηματίζοντας το τριχλωριούχο χρυσό.

Για την ανίχνευση του χρυσού στα περιβαλλοντικά δείγματα έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μέθοδοι με διαφορετικά όρια ανίχνευσης. Φασματοσκοπικές μεθόδους, ηλεκτροχημικές, ηλεκτροθερμική ατομική απορρόφηση (ETAAS) για βιολογικά δείγματα και φυσικό νερό είναι μερικές από τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση χρυσού [Dressler V.I et al, 2001]. Στις περισσότερες μεθόδους η προκατεργασία του δείγματος είναι χρονοβόρα και περίπλοκη ή είναι απαραίτητα ακριβά μηχανήματα.

Το πιο σημαντικό πρόβλημα που σχετίζεται με την ανάλυση του χρυσού είναι οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες, η χρονοβόρα διαδικασία, ο ακριβής και περίπλοκος εξοπλισμός που απαιτείται αλλά κυρίως η ανάγκη σταδίων προσυγκέντρωσης εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης του χρυσού στο υδάτινα δείγματα.

1.18 Γενικά χαρακτηριστικά

Ανήκει στην ομάδα 11 του περιοδικού συστήματος των χημικών στοιχείων. Είναι άριστος αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. Έχει πολλά ραδιενεργά ισότοπα (με μαζικούς αριθμούς από 187 έως 189 και από 191 έως 203). Είναι το περισσότερο όλκιμο και ελατό από όλα τα μέταλλα, γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν σχηματίσει κράμα. Μπορεί να μετατραπεί σε πολύ λεπτά φύλλα πάχους 0,001 χιλιοστού. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και μάλιστα σε κανονικά οκτάεδρα. Σε κατάσταση τήξης έχει χρώμα πράσινο, ενώ σε αέρια μορφή γαλάζιο.

Είναι το λιγότερο ηλεκτροθετικό από όλα τα μέταλλα και γι' αυτό πήρε το όνομα "βασιλιάς των μετάλλων". Από το οξυγόνο είναι τελείως απρόσβλητος, καθώς επίσης και από τα διάφορα οξέα. Αλλά προσβάλλεται από τα αλογόνα, από το χλώριο και το βρώμιο και διαλύεται στον υδράργυρο. Επίσης προσβάλλεται και από τήγματα καυστικών αλκαλίων, και διαλύεται σε διάλυμα κυανιούχων αλάτων παρουσία του οξυγόνου. Τα άλατα του χρυσού ανάγονται πολύ εύκολα και σχηματίζεται κολλοειδής χρυσός.

Παρακάτω δίνονται τα χαρακτηριστικά του:

Πίνακας 1.4 Γενικά χαρακτηριστικά του Χρυσού [Καραγιαννίδης Π]

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Ατομικός αριθμός | 79 |
| Ηλεκτρ.διαμόρφωση | (68) 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| Ατομικό βάρος | 196,96 |
| Ατομική ακτίνα (Å°) | 1,36 |
| Ιοντική ακτίνα M ⁺ (Å°) | 1,37 |
| Ιοντική ακτίνα, M ²⁺ (Å°) | 0,92 |
| Σημείο ζέσεως (°C) | 2960 |
| Σημείο τήξεως (°C) | 1063 |
| 1 ^η ενέργ.ιονισμού (eV) | 9,22 |
| Πυκνότητα (20 °C) g/cm ³ | 19,3 |

1.19 Παραγωγή χρυσού

Ο χρυσός συναντιέται κυρίως στη φύση αυτοφυής, μέσα σε πετρώματα χαλαζία με μορφή φλεβών ή μέσα σε άμμο που προέρχεται από προσχώσεις ποταμών. Η εξαγωγή του, αν είναι σε σχετικά μεγάλα κομμάτια, γίνεται με πλύση της χρυσοφόρου άμμου, οπότε ο χρυσός, ως βαρύτερος, παραμένει. Αν βρίσκεται σε μορφή ψηγμάτων, τότε παραλαμβάνεται είτε με υδράργυρο, οπότε σχηματίζει αμάλαμα και ο χρυσός παραλαμβάνεται με απόσταξη, είτε με κυανιούχο νάτριο, οπότε ο χρυσός σχηματίζει κυανιούχο σύμπλοκο άλας $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, από το οποίο παραλαμβάνεται είτε με επίδραση ψευδαργύρου είτε με ηλεκτρόλυση.



Σύμπλοκα

Παρόλο που έχουν αναφερθεί πολλά σύμπλοκα του Au(II) για τα περισσότερα έχει αποδειχθεί ότι είναι μικτά Au(I) - Au(III). Οι μόνες γνωστές ενώσεις είναι το σύμπλοκο με τη φθάλοκυανίνη και το σύμπλοκο με το ανθρακοβοράνιο.

1.20 Οξειδωτικές καταστάσεις

Η οξειδωτική κατάσταση +3 είναι η πιο συνήθης για το χρυσό. Σπουδαιότερη ένωση είναι ο τριχλωριούχος χρυσός. Πρόκειται για την ένωση του χρυσού με το χλώριο (AuCl_3), και χρησιμοποιείται στη φωτογραφική, στις επιχρυσώσεις κ.α. Ο τριχλωριούχος χρυσός επιδρά ως οξειδωτικό σώμα στα άλατα δισθενούς σιδήρου, στο θεικό οξύ, στις οργανικές ύλες. Τα άλατά του δίνουν με το υδρόθειο, ένα ίζημα διαλυτό στα θειούχα αλκάλια και με το θειϊκό υποσίδηρο ίζημα κολλοειδούς χρυσού. Ο Au(III) είναι ισοηλεκτρονιακός με το Pt (II) και οι ενώσεις του δείχνουν πολλές ομοιότητες. Γνωστά σύμπλοκα είναι AuCl_4^- , $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Το σύμπλοκο KAuF_4 είναι

ισόμορφο με το KBrF_4 . Με θέρμανση ο υγρός χρυσός αποσυντίθεται και αφήνει ένα υμένιο μεταλλικού χρυσού.

Η μόνη γνωστή ένωση στην οξειδωτική κατάσταση 5+ είναι ο AuF_5 . Σχηματίζεται ως σκούρο κόκκινο, διαμαγνητικό, πολυμερές στερεό με θέρμανση του O_2AuF_6 και συμπύκνωση του προϊόντος σε ένα ψυχρό υποδοχέα. Η ένωση είναι ασταθής και διασπάται πάνω από 60°C σε AuF_5 και F_2



1.21 Μέθοδοι προσδιορισμού Χρυσού

Φασματομετρικές μέθοδοι: βασίζονται στο σχηματισμό κυρίως έγχρωμου συμπλόκου με το χρυσό χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συμπλοκοποιητές.

UV-VIS φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού: χρησιμοποιείται για προσδιορισμό υψηλών συγκεντρώσεων

ET-AAS (ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης) Χαμηλό όριο ανίχνευσης και ακριβή μεθοδολογία. Απαιτείται στάδιο προσυγκέντρωσης.

ICP-MS (φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα): είναι δυνατός ο προσδιορισμός του χρυσού σε διάφορα είδη υποστρώματος και έχει δυνατότητα ακριβούς πολλαπλής ανάλυσης. Χαμηλό όριο ανίχνευσης. Πολλοί υψηλό κόστος.

NAA (ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση): Πολύπλοκη μεθοδολογία και απαιτεί ακριβό εξοπλισμό. Η συγκέντρωση του διαλυμένου χρυσού σε ng/L επίπεδα είναι πολύ χαμηλή για απευθεία εφαρμογή της μεθόδου. Όμως απαιτείται στάδιο προσυγκέντρωσης πριν την ανάλυση.

Φασματοσκοπία Ατομικής απορρόφησης: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του Χρυσού σε διαφορετικά δείγματα όμως παρουσιάζει κάποιους περιορισμούς όσο αφορά την ευαισθησία και την εκλεκτικότητα. Η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα της μεθόδου βελτιώνεται με στάδιο προσυγκέντρωσης.

Φασματοσκοπία μαζών: Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του Χρυσού σε διαφορετικά δείγματα όμως μειονεκτεί λόγω της χαμηλής ευαισθησίας και εκλεκτικότητας. Το στάδιο προσυγκέντρωσης αυξάνει την ευαισθησία και την εκλεκτικότητα.

ICP-AES (Φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα): Επιτυγχάνονται χαμηλά όρια ανίχνευσης όμως η παρουσία άλλων παρεμποδιστικών ιόντων αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Χρησιμοποιούνται για ανίχνευση χαμηλών συγκεντρώσεων χρυσού. Χαμηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα για ιχνοανάλυση χρυσού σε πόσιμο και βιομηχανικό νερό. Απαιτούν συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και στάδιο προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού για να βελτιωθεί το όριο ανίχνευσης και εκλεκτικότητας.

FAAS (Φασματοτοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης): Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση χαμηλών συγκεντρώσεων του χρυσού όμως απαιτείται στάδιο προσυγκέντρωσης [Liang P et al, 2008].

1.22 Χρήσεις

Ο χρυσός δεν είναι μόνο πολύτιμο μέταλλο αλλά και ένας εξαιρετικός αγωγός του ηλεκτρισμού, ανθεκτικό στη διάβρωση, μη τοξικός και μη καρκινογενής. Επειδή ο χρυσός είναι εξαιρετικός αγωγός του ηλεκτρισμού, χρησιμοποιείται σε ημιαγωγούς, στις τηλεοράσεις και βίντεο, υπολογιστές για την προστασία τους από βραχυκύκλωμα.

Ο χρυσός λόγω της μεγάλης ικανότητας αντανάκλασής του στο υπέρυθρο φως χρησιμοποιείται στην αστρονομία για την επικάλυψη δευτερευόντων κατόπτρων των τηλεσκοπίων και στα συστήματα ασφάλειας τα οποία απαιτούν υπέρυθρες ακτίνες νυκτός μεγάλης αξιοπιστίας σε μακροπρόθεσμη βάση. Επίσης χρησιμοποιούνται στους δορυφόρους, στα ηλεκτρονικά κυκλώματα και στα φωτοαντιγραφικά μηχανήματα. Τα μηχανήματα αυτά χρησιμοποιούν επιχρυσωμένα κάτοπτρα για την αποτελεσματική αντανάκλαση της θερμότητας που χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση των εικόνων [Gold-Live-Pedia].

Μεγάλη εφαρμογή παρουσιάζει στη σύγχρονη ιατρική επειδή δεν είναι τοξικός και βιολογικά καλοήθης. Στην οδοντιατρική ο χρυσός χρησιμοποιείται με τη μορφή κραμάτων σε γέφυρες, σφραγίσματα και τεχνητές οδοντοστοιχίες. Στην οφθαλμολογική χειρουργική ο χρυσός χρησιμοποιείται για την πάθηση λαγόφθαλμου, που αφορά αδυναμία να κλείσουν τα βλέφαρα. Ο χρυσός εμφυτεύεται στα βλέφαρα για να τα βοηθήσει να κλείνουν. Βοηθάνε στη θεραπεία του καρκίνου, τα νέα λείζερ διάχυσης χρυσού δημιουργούν μεγάλη ένταση και το απαιτούμενο μήκος κύματος

αναζητά και καταστρέφει επιλεκτικά τα καρκινικά κύτταρα χωρίς να προξενεί βλάβες σε υγιή γειτονικά κύτταρα [Liang P et al, 2008].

Ο χρυσός συμβάλλει στη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας από τη δεκαετία του '20 και αποτελεί τη βασική θεραπεία από τη δεκαετία του '60. Ο χρυσός επηρεάζει τη διαδικασία που προκαλεί τη εμφάνιση πόνου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία νέου τύπου θερμόμετρα. Το θερμόμετρο περιέχει χρυσό, το οποίο μετρά την θερμοκρασία του ανθρωπίνου σώματος σε δύο δευτερόλεπτα κρατώντας το στο εξωτερικό αυτί. Πρόκειται για μια διεισδυτική μέθοδο παρακολούθησης της θερμοκρασίας του σώματος που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για μωρά ή ασθενείς. Τέλος σημαντικό ρόλο έχει στην έρευνα. Η εργαστηριακή ένωση πολύ μικρών μορίων χρυσού με DNA έχει δημιουργήσει νέες μικροσκοπικές δομές που επιτρέπουν μια ευρεία κλίμακα έρευνας, θεραπείας και διαγνωστικών δυνατοτήτων σε τομείς όπως η βιοχημεία, η γενετική και η ιατρική [Storhoff and Mirkin, 1999].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2.1 Κολλοειδή

Η έρευνά μας στηρίζεται στην παρασκευή κολλοειδών διαλυμάτων. Η επιστήμη των κολλοειδών είναι πολύ χρήσιμη και ενδιαφέρουσα εξαιτίας της ευρείας εφαρμογής σε πολλούς τομείς της ζωής. Τα κολλοειδή διαλύματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατάλυση, στην φωτοκατάλυση, και στις συσκευές υψηλής τεχνολογίας και ιατρικής.

Ο Thomas Graham παρατήρησε πρώτος ότι διαλύματα ζωικής κόλλας, ζελατίνης και αγάρ-αγάρ έχουν πολύ μικρή ταχύτητα διαχύσεως σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα ανόργανων και οργανικών ενώσεων με απλά μόρια. Τα διαλύματα αυτά ονομάστηκαν κολλοειδή. Σήμερα τα κολλοειδή είναι πολύ διαδεδομένα στη φύση και όλες σχεδόν οι χημικές ουσίες υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να βρεθούν στην κολλοειδή κατάσταση.

Κολλοειδές χαρακτηρίζεται το ομογενές μίγμα που περιέχει μικροσκοπικά σωματίδια μιας χημικής ουσίας ομοιόμορφα διασκορπισμένα μέσα σε μια άλλη και που παραμένουν μη αναμίξιμα. Οι διαστάσεις των μικύλλων είναι από 10^{-7} έως 10^{-5} cm και δε φαίνονται με κοινό μικροσκόπιο, φαίνονται όμως με υπερμικροσκόπιο. Τα σωματίδια παραμένουν διασκορπισμένα και δεν καθιζάνουν, παραμένοντας έτσι αιωρούμενα.

Στα κολλοειδή συστήματα διασποράς διακρίνουμε δύο φάσεις, τη φάση που βρίσκεται σε διασπορά και τη διασπείρουσα φάση. Η κολλοειδή κατάσταση δεν αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ορισμένων σωμάτων αλλά οφείλεται αποκλειστικά στο μέγεθος των τεμαχιδίων, με τη μορφή των οποίων τα σώματα αυτά είναι διασκορπισμένα μέσα σε ένα μέσο διασποράς. Σε κολλοειδή κατάσταση μπορεί να οδηγηθεί οποιοδήποτε σώμα με κατάλληλη κατεργασία.

2.2 Κατηγορίες κολλοειδών συστημάτων

Ανάλογα με τη φύση της διεσπαρμένης ουσίας ενός κολλοειδούς συστήματος, τα τεμαχίδια της μπορεί να είναι είτε μικροκρύσταλλοι, είτε συσσωματώματα μορίων, είτε μεμονωμένα μακρομόρια πολυμερών ουσιών αρκετά μεγάλων μεγεθών, ώστε να εμπίπτουν στην περιοχή των κολλοειδών διαστάσεων.

Τα κολλοειδή μακρομόρια, μπορεί να είναι είτε φυσικής προέλευσης, όπως π.χ. μόρια πρωτεϊνών, είτε συνθετικά, όπως π.χ. τα μόρια του πολυαιθυλενίου. Όπως και τα διαλύματα, υπάρχουν κολλοειδή τα οποία έχουν ως μέσο διασποράς και διασπειρόμενη ουσία και στις τρεις φάσεις (στερεό, υγρό, αέριο). Ανάλογα με τη κατάσταση ύλης που βρίσκεται το κύριο διακρίνουμε αντίστοιχα **αερολύματα**, **υγρολύματα** και **στερεολύματα**.

Επίσης, ανάλογα με την ικανότητα ή όχι να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους, διακρίνονται σε:

Λυόφιλα (ή **υδρόφιλα**, αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους.

Λυόφοβα (ή **υδρόφοβα**, αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν δεν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και δεν αυξάνουν το μέγεθός τους.

Από τα κολλοειδή συστήματα το μεγαλύτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συστήματα στερεό /υγρό τα οποία λέγονται αιωρήματα ή λύματα .

2.3 Ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων

Τα σωματίδια των κολλοειδών συστημάτων είναι ηλεκτρικά ομόνυμα φορτισμένα. Η ύπαρξη του ηλεκτρικού αυτού φορτίου εξασφαλίζει τη σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος, διότι δημιουργείται αμοιβαία άπωση των σωματιδίων, ώστε να αποφεύγεται η συσσωμάτωσή τους προς μεγαλύτερα σωματίδια. Η προέλευση του ηλεκτρικού φορτίου των κολλοειδών, οφείλεται κυρίως σε εκλεκτική προσρόφηση των ιόντων από το διάλυμα και ιδιαίτερα ιόντων H^+ και OH^- .

Ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο, που φέρουν τα κολλοειδή, διακρίνονται σε θετικά και σε αρνητικά. Ορισμένα κολλοειδή εμφανίζονται άλλοτε θετικά και άλλοτε

αρνητικά ανάλογα με το pH του διαλύματος του μέσου διασποράς και χαρακτηρίζονται ως επαμφοτερίζοντα. Παραδείγματα τέτοιων κολλοειδών αποτελούν τα διεσπαρμένα μόρια πρωτεϊνών.

Οι ιδιότητες των κολλοειδών συστημάτων διασποράς είναι αποτέλεσμα των κολλοειδών σωματιδίων που βρίσκονται στην κατάσταση της διασποράς. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες είναι η διάχυση.

Διάχυση κολλοειδών. Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν πολύ μικρή ταχύτητα διαχύσεως σε σύγκριση με την ταχύτητα διαχύσεως των απλών μοριακών διαλυμάτων. Για το συντελεστή διαχύσεως, D των κολλοειδών σωματιδίων σε υγρά κολλοειδή συστήματα ισχύει ικανοποιητικά η σχέση:

$$D = \frac{RT}{N6\pi\eta r} \quad (2.1)$$

Όπου r = στατιστική (μέση) ακτίνα των κολλοειδών σωματιδίων

και η = συντελεστής ιξώδους του μέσου διασποράς.

Η παραπάνω εξίσωση ονομάζεται Einstein-Stokes. Λόγου του ισχυρού σκεδασμού του φωτός υπό των κολλοειδών συστημάτων αυτά εμφανίζουν χρώμα, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων και τις διαστάσεις τους. Έτσι π.χ. ο κολλοειδής Au μπορεί να είναι ανάλογα με τις διαστάσεις των σωματιδίων του πολύ ερυθρός μέχρι και φαιός.

2.4 Κροκίδωση

Η ελεύθερη ενέργεια των σωματιδίων που βρίσκονται σε κατάσταση διασποράς από θερμοδυναμικής απόψεως είναι μεγαλύτερη της ελεύθερης ενέργειας της ουσίας από την οποία προήλθαν. Συνεπώς η κατακρήμνιση των κολλοειδών σωματιδίων είναι αυθόρμητο φαινόμενο ($\Delta G < 0$). Θρόμβωση ή κροκίδωση των κολλοειδών ονομάζεται το φαινόμενο της εξουδετέρωσης του ηλεκτρικού φορτίου των μικκυλίων του κολλοειδούς διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα της κατακρημνίσεως των κολλοειδών σωματιδίων, τη συσσωμάτωση και καταβύθισή τους.

Η θρόμβωση των κολλοειδών επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους, που βασίζονται στην αφαίρεση του ηλεκτρικού φορτίου τους, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι οι ακόλουθες:

α. Διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του κολλοειδούς συστήματος, οπότε τα φορτισμένα τεμάχια αποφορτίζονται και οδεύουν όλα προς τον ετερόνυμο πόλο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και γενικά προσφέρεται για την κροκίδωση υδρόφιλων κολλοειδών πολύ μεγάλου βαθμού πολυμερισμού.

β. Προσθήκη ηλεκτρολύτη. Με την προσθήκη κατάλληλων διαλυμάτων ηλεκτρολυτών επέρχεται εξουδετέρωση των ηλεκτρικών φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων και τελικά θρόμβωση αυτών. Η ικανότητα των ηλεκτρολυτών προς θρόμβωση ενός κολλοειδούς συστήματος είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερο είναι το σθένος του εκλεκτικά δεσμευόμενου ιόντος κατά την προσθήκη αυτών.

γ. Παρατεταμένο πλύσιμο των κολλοειδών με κατάλληλο διαλύτη, οπότε τελικά παρασύρονται τα ιόντα τα οποία έχουν προσροφήσει, και αποφορτίζονται.

δ. Άλλη μέθοδος θρομβώσεως κολλοειδών είναι η καλούμενη μέθοδος αμοιβαίας κροκιδώσεως, η οποία οδηγεί στην αμοιβαία εξουδετέρωση των φορτίων τους. Αυτή συνίσταται στην αλληλεπίδραση κολλοειδών συστημάτων με αντιθέτως φορτισμένη εσωτερική φάση. Με την ανάμειξη των δύο κολλοειδών διαλυμάτων που έχουν αντιθέτως φορτισμένα σωματίδια επιτυγχάνουμε την αμοιβαία κατακρήμνισή τους.

ε. Παρατεταμένος βρασμός και αύξηση της θερμοκρασίας του κολλοειδούς συστήματος. Η θρόμβωση με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται όμως κυρίως στην ελάττωση των φορτίων των κολλοειδών σωματιδίων λόγω ελαττώσεως του αριθμού των εκλεκτικά προσροφημένων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Επίσης αυξάνεται η ταχύτητα κίνησης τους με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται πολύ περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ τους, γεγονός που ευνοεί την κροκίδωση. Η μέθοδος θρομβώσεως με την αύξηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται πολύ κατά τις διάφορες αναλύσεις για την ποσοτική κατακρήμνιση των κολλοειδών σωματιδίων στα προς σταθμικό προσδιορισμό ιζήματα.

Επίσης χρησιμοποιείται η μέθοδος αλλαγής του pH και επιτεύξεως του ισοηλεκτρικού σημείου καθώς και η μέθοδος της υπερφυγοκεντρήσεως των κολλοειδών συστημάτων διασποράς.

2.5 Μέθοδοι παρασκευής και καθαρισμού κolloειδών

Οι μέθοδοι παρασκευής των κolloειδών συστημάτων διασποράς χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι, οι οποίες αποσκοπούν στη συσσωμάτωση των απλών μορίων [Perez-Juste J.,2005]. Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται μέθοδοι, οι οποίες αποσκοπούν στο διαμερισμό της αδρομερούς ύλης.

Μέθοδοι συσσωρεύσεως ή συσσωματώσεως

Μέθοδος αναγωγής. Αυτή βασίζεται στο σχηματισμό κolloειδών σωματιδίων με τη χρήση αναγωγικού αντιδραστηρίου. Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται κolloειδή αιωρήματα των ευγενών μετάλλων σε νερό.

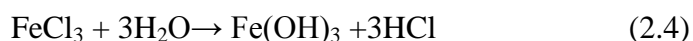
Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παρασκευή κolloειδούς σεληνίου στο νερό με αναγωγή του σεληνίου με ασκορβικό οξύ.

Μέθοδο οξειδώσεως. Αυτή βασίζεται στο σχηματισμό κolloειδών σωματιδίων με τη χρήση οξειδωτικού αντιδραστηρίου. Τυπικό παράδειγμα είναι η παρασκευή κolloειδούς θείου με οξείδωση διαλύματος υδρόθειο με O_2 ή SO_2 :

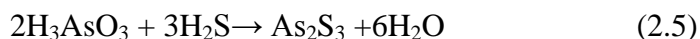


Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται κolloειδή αιωρήματα στο νερό και των άλλων στερεών στοιχείων της VI_A ομάδας.

Μέθοδος υδρολύσεως. Αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή κolloειδών υδατικών αιωρημάτων ένυδρων οξειδίων ή υδροξειδίων των μετάλλων. Τυπικό παράδειγμα αυτής είναι η παρασκευή κolloειδούς υδατικού συστήματος υδροξειδίου του σιδήρου:



Μέθοδος σχηματισμού σουλφιδίων. Αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή κολλοειδών αιωρημάτων θειούχων ενώσεων με την επίδραση υδρόθειου σε υδατικά διαλύματα οξέων ή αλάτων των μεταλλοειδών και μετάλλων. Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται πολλά κολλοειδή συστήματα δυσδιάλυτων σουλφιδίων. Παρακάτω φαίνεται ο σχηματισμός του θειούχου αρσενικού:



Μέθοδοι διαμερισμού ή διασκορπίσεως

Μέθοδος δια αναδέυσεως. Αυτή χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις, κατά τις οποίες είναι δυνατό με απλή μηχανική ανάδευση, το διάλυμα μετατρέπεται σε κολλοειδή κατάσταση. Αν η συχνότητα αναδέυσεως με μηχανικά μέσα δεν είναι αρκετή για να προκληθεί διαμερισμός της ουσίας τότε χρησιμοποιούμε υπέρυθρες. Για τη σταθεροποίηση των συστημάτων αυτών προστίθεται ελαστικό κόμμι.

Επιλέχτηκε ως μέθοδος παρασκευής του κολλοειδούς σεληνίου και του χρυσού η μέθοδος με αναγωγή διότι παρασκευάζεται με τη μέθοδο αυτή σταθερό κολλοειδές διάλυμα .

2.6 Εφαρμογές των κολλοειδών

Τα ένζυμα είναι κολλοειδή πρωτεϊνικού χαρακτήρα. Πολλά φάρμακα και εμβόλια αποτελούν φυσικά κολλοειδή συστήματα διασποράς. Επίσης κολλοειδή συστήματα διασποράς αργύρου, χρυσού, λευκόχρυσου, και σεληνίου χρησιμοποιούνται ως αντισηπτικά και αντιτοξικά φάρμακα.

Στη γεωργία η γονιμότητα των εδαφών εξαρτάται και από την παρουσία κολλοειδών συστημάτων, επειδή αυτά συγκρατούν το νερό και τροφοδοτούν τα φυτά κατά τις περιόδους της ξηρασίας. Τα εδάφη εξάλλου, που βρίσκονται στις εκβολές ή τα δέλτα των ποταμών, είναι ιδιαίτερα εύφορα. Αυτό οφείλεται στην παρουσία κολλοειδών στο νερό των ποταμών, τα οποία κροκιδώνονται, όταν έρχονται σε επαφή με τους ηλεκτρολύτες του θαλασσινού νερού [Tao A. et al 2008].

Στη βιομηχανία η σημασία των κολλοειδών είναι πολύ μεγάλη, επειδή πολλές πρώτες ύλες και πολλά προϊόντα είναι κολλοειδούς σύστασης. Μεγάλος αριθμός χημικών διεργασιών όπως είναι η βαφή των υφάνσιμων ινών, η βυρσοδεψία βασίζονται στην κροκίδωση κολλοειδών συστημάτων. Προσροφητικά σώματα χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις κλιματισμού (αιρ κοντίσιον), σε ορισμένες βιομηχανικές επεξεργασίες για αποχρωματισμό. Επίσης, η σκλήρυνση των κονιαμάτων στην οικοδομική οφείλεται στην κροκίδωση του κολλοειδούς αργλικού ασβεστίου, που αποτελεί τη συνδετική ύλη των συστατικών των κονιαμάτων. [Thomas 1988]

2.7 Κολλοειδές σελήνιο

Τα κολλοειδή σωματίδια όταν παρασκευάζονται σωστά είναι αρκετά σταθερά και παρουσιάζουν ομοιομορφία στις διαστάσεις. Το κολλοειδές αιώρημα του σεληνίου είναι αρκετά ικανοποιητικό στην μελέτη της κίνησης Brown. Τα πιο σταθερά αιωρήματα σχηματίζονται κατά την παρουσία μικρής περισσειας σεληνιώδες οξύ. Είναι αρνητικά φορτισμένα λόγω της ισχυρής απορρόφησης του SeO_3^{2-} τα οποία αποτελούν την εσωτερική στοιβάδα της διπλοστοιβάδας που περιβάλλει τα σωματίδια του σεληνίου. Σε όξινο περιβάλλον τα υδρογονοκατιόντα περιβάλλουν τη εσωτερική στοιβάδα των SeO_3^{2-} .

Αιώρημα σεληνίου στο οποίο το σεληνιώδες οξύ βρίσκεται σε μικρή περίσσεια μπορεί να ψυχθεί και να επανέλθει σε κανονική θερμοκρασία χωρίς να κροκιδωθεί, παρόλου που η σταθερότητα του μεταβάλλεται. Αν πραγματοποιηθεί συνεχή αραιώση ο ηλεκτρολύτης σταθεροποίησης, το σεληνιώδες οξύ, μειώνεται και κατά συνέπεια το αιώρημα χάνει τη σταθερότητα του και καθώς ψύχεται κροκιδώνεται. Η προσθήκη μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη σταθεροποίησης, όπως 0,003N υδροχλωρικού οξέος ή 0,013-0,052N ανθρακικού νατρίου σε καλά διαλυμένο αιώρημα το καθιστά πιο σταθερό κατά την ψύξη. Επίσης η προσθήκη αντιδραστηρίων διασποράς παρεμποδίζει τη κροκίδωση του διαλύματος κατά τη ψύξη, όμως δεν χρησιμοποιούνται κατά τη μεθοδολογία μας διότι μειώνεται η απόδοση της μεθόδου.

2.8 Κολλοειδές χρυσός

Κατά την αναγωγή του τρισθενούς χρυσού σχηματίζεται AuOH ως απαραίτητο ενδιάμεσο στάδιο της διαδικασίας. Κατά την αναγωγική διαδικασία παραμένει στο διάλυμα μικρή ποσότητα του AuOH που δεν ανάγεται. Όποια μεθοδολογία και αν χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του χρυσού κάποια ποσότητα του χρυσού δεν ανάγεται και παραμένει στο διάλυμα ως άλας ή ένυδρο οξείδιο του χρυσού.

Η παρουσία μικρών ανιόντων χλωρίου, ιωδίου, βρωμίου και υδροξειδίου συντελούν στη δημιουργία σταθερών κολλοειδών σωματιδίων χρυσού, σε σχέση με τα ανιόντα φθορίου και θειϊκού. Μια εξήγηση είναι ότι τα αλογόνα και το υδροξείδιο απορροφούνται τέλεια από τα σωματίδια του στοιχειακού χρυσού, παρέχοντας τους υψηλό αρνητικό φορτίο. Θα περιμέναμε όμως να σχηματιστεί πιο σταθερό αιώρημα με την παρουσία δισθενούς θειϊκού άλατος σε σχέση με την παρουσία των μονοσθενών ιόντων αλογόνων λόγω μεγαλύτερου φορτίου, κάτι που δεν έγινε. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι ο τρισθενής χρυσός οξειδώνεται με την παρουσία του υδροχλωρικού οξέος σε HAuCl_2 το οποίο ενώ είναι ασταθές σύμπλοκο, όμως σταθεροποιείται κατά την απορρόφηση από το άτομο του χρυσού αποκτώντας συγκεκριμένο προσανατολισμό σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα.

Τα κολλοειδή σωματίδια του χρυσού αποτελούνται εσωτερικά από το στοιχειακό χρυσό και στην επιφάνεια τους είναι απορροφημένα ιόντα AuCl_2^- που αποτελούν το εσωτερικό στρώμα από τη διπλή ιοντική στοιβάδα. Η εξωτερική κατανομή της

διπλοστοιβάδας είναι διάχυτη στρώση από κατιόντα υδρογόνου. Μέρος από αυτά συγκρατούνται ισχυρά από την πρωτογενή στοιβάδα, όμως κάποια υπολείμματα λόγω της υψηλής κινητικής ενέργειας, παραμένουν στο διάλυμα φορτίζοντας το θετικά.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι συνθήκες σχηματισμού του στοιχειακού χρυσού σε όξινο και σε αλακλικό περιβάλλον είναι διαφορετικές. Το κolloειδές αιώρημα που σχηματίζεται σε αλκαλικό περιβάλλον είναι ασταθές κατά την θέρμανση του διαλύματος και την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα ενώ το αιώρημα που σχηματίστηκε σε όξινο περιβάλλον είναι σταθερό κατά την θέρμανση και την παρουσία διοξειδίου του άνθρακα [Andreescu et al, 2006].

2.9 Μειονεκτήματα μεθόδου παρασκευής των κolloειδών σωματιδίων.

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι τα εξής:

- Τα σωματίδια που δεν ανήχθησαν προσροφούνται στην επιφάνεια των κolloειδών σωματιδίων.
- Η πιθανή παρουσία προσμίξεων κατά την καταβύθιση.
- Η σταθερότητα του αιωρήματος με αποτέλεσμα τη δυσκολία καταβύθισης.
- Τα κolloειδή σωματίδια περιέχουν νερό το οποίο απομακρύνεται με δυσκολία (θέρμανση στους 600°).

2.10 Προσρόφηση

Οι επιφάνειες των στερεών ουσιών έχουν την τάση να δεσμεύουν ουσίες διότι τα άτομα είναι μονόπλευρα κορεσμένα. Απομένουν έτσι ελεύθερες μονάδες συγγένειας στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες των στερεών που μπορούν να συγκρατήσουν ισχυρά ξένα άτομα ή μόρια άλλων ουσιών που βρίσκονται σε επαφή με αυτά. Το φαινόμενο αυτό της συγκρατήσεως, στις επιφάνειες των στερεών και υγρών, ατόμων, μορίων και ιόντων άλλων ουσιών ονομάζεται προσρόφηση.

Τα φαινόμενα λοιπόν της προσροφήσεως είναι έκδηλα στην περίπτωση των σωματιδίων που βρίσκονται σε κolloειδείς διαστάσεις. Στην κolloειδή κατάσταση της ύλης λόγω της λεπτής κατανομής της εσωτερικής φάσεως έχουμε τεράστια αύξηση της επιφάνειας με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές ελεύθερες μονάδες συγγένειας. Για αυτό τα κolloειδή σωματίδια μπορούν να συγκρατήσουν άτομα ή μόρια τόσο ισχυρά, ώστε να μην μπορούν αυτά να απομακρυνθούν ούτε και με πολλές πλύσεις.

Διακρίνουμε δύο κυρίως περιπτώσεις:

- α. την προσρόφηση, κατά την οποία τα προσροφούμενα μόρια ή ιόντα συγκρατούνται στην επιφάνεια μόνο του προσροφητικού υλικού, και
- β. την απορρόφηση, κατά την οποία τα σωματίδια της προσροφημένης γενικά ουσίας διεισδύουν μεταξύ των μορίων του προσροφητικού μέσου.

Σε άλλες περιπτώσεις το φαινόμενο της απορροφήσεως δεν είναι διάφορο από το φαινόμενο της προσροφήσεως, όπως π.χ. στην περίπτωση πολύ πορωδών σωμάτων, χρησιμοποιείται ο όρος ρόφηση, που καλύπτει και τα δύο τα φαινόμενα

Τονίζεται ακόμη ότι πολλές φορές μεταξύ προσροφούμενης ουσίας και προσροφητικού μέσου πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια χημική δράση με μεταβολή θερμικού περιεχομένου, ΔH , της τάξεως των συνηθισμένων χημικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χημειορρόφηση ή χημική προσρόφηση. Κατά τη χημειορρόφηση καταστρέφεται η χωρητικότητα του ροφητικού υλικού. Η κανονική προσρόφηση ονομάζεται και φυσική προσρόφηση ή προσρόφηση van der

Waals, διότι οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας πάνω στο προσροφητικό είναι φύσεως δυνάμεων van der Waals.

Η ρόφηση των μορίων στην προσροφητική επιφάνεια περιγράφεται ικανοποιητικά με τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich. Η εξίσωση του Langmuir αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες. Η εξίσωση του Freundlich αναφέρεται στην προσρόφηση στερεών μορίων σε στερεές επιφάνειες. Σύμφωνα με την εξίσωση του Freundlich η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που απορροφάται από το προσροφητικό μέσο είναι εκθετική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος για ορισμένη θερμοκρασία. Στη διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιούνται ουσίες που έχουν υψηλό πορώδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας.

Χρησιμοποιούνται πολλά υλικά ως υποστρώματα κατά την κολλοειδή απορρόφηση. Κάποια από τα υλικά που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι το γυαλί, το πυρέξ, το πολυαιθυλένιο και υλικά από χαλαζία. Ως κατάλληλο υλικό στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε ο χαλαζίας, αντέχει στους οργανικούς διαλύτες και στις υψηλές θερμοκρασίες λόγω στους ισχυρούς δεσμούς οξυγόνου- πυριτίου. Επιπρόσθετα επιτρέπει τη μεταφορά των αντιδραστηρίων σε όλη την επιφάνεια του. Το υπόστρωμα χαλαζία είναι καλυμμένο με μια στρώση υδροξυλομάδων στην οποία ευθύνεται η χημειο- απορρόφηση των κολλοειδών σωματιδίων [Petersen F. And Van Deventer J. 1997].

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρο κάποιων υλικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά.

Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικά προσροφητικών υλικών

| ΣΤΕΡΕΟ | ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m ² /g) | ΟΓΚΟΣ ΠΟΡΩΝ (cm ³ /g) | ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΟΡΩΝ (nm) |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Ενεργοί άνθρακες | 200-600 | 0,6- 0,8 | 1-10 ³ |
| SiO ₂ | 800 | 0,4 | 10-50 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 200-500 | 0,2-0,7 | 2-10 |

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιούνται ανακλαστήρες από χαλαζία SiO_2 (διαμέτρου 30mm), εξαιτίας της λείας επιφάνειας που έχουν, με αποτέλεσμα το χαμηλό φασματικό υπόβαθρο κατά την ακτινοβολήση. Επίσης απαιτείται ο πλήρης καθαρισμός τους ο οποίος επιτυγχάνεται με τη χρήση αιθυλικής αλκόολης και χαρτί απαλό που να μην χαράζει την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Στην περίπτωση που οι ανακλαστήρες παρουσιάσουν κάποια χαραγή που ενώ δεν είναι αισθητή από το ανθρώπινο μάτι, το φασματικό υπόβαθρο μπορεί να αυξηθεί με αποτέλεσμα να μην μπορούν να επιτευχθούν τα επιθυμητά χαμηλά όρια ανίχνευσης.

2.11 Σημασία και εφαρμογές της προσρόφησης.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρουσιάζει μεγάλη σημασία για την βιολογία. Ο οργανισμός περιέχει κολλοειδή διαλύματα, μέσα στα οποία με προσρόφηση και εκρόφηση πραγματοποιούνται οι φυσιολογικές ανταλλαγές.

Η προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο κατά τη διεξαγωγή πολλών τεχνολογικών μεθόδων. Κατά τη βαφή των υφασμάτων και πλαστικών το πρώτο στάδιο στηρίζεται στην προσρόφηση των χρωστικών υλών στις επιφάνειες του προϊόντος. Η επανάκτηση πτητικών διαλυτών γίνεται σε πολλές περιπτώσεις με προσρόφηση τους από κατάλληλα προσροφητικά υλικά, τα οποία στη συνέχεια απελευθερώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Στην προσρόφηση στηρίζεται και η λειτουργία των αντιασφυξιογόνων προσωπίδων. Σε αυτές μάσκες ο εισαγόμενος αέρας αναγκάζεται να περάσει διαμέσου στρώματος ενεργού άνθρακα, ο οποίος προσροφά διάφορα δηλητηριώδη αέρια, όπως CO , HCN . Η τεχνική της αέριας ή της υγρής χρωματογραφίας βασίζεται στο φαινόμενο της προσρόφησης και συγκεκριμένα στις διαφορετικές ταχύτητες απορρόφησης των μορίων από τα προσροφητικά μέσα.

2.12 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος παραγωγής των κολλοειδών συστημάτων που επιλέχτηκε είναι η οξειδοαναγωγική. Τα κυριότερα αναγωγικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι το ασκορβικό οξύ και το κιτρικό νάτριο. Τα αναγωγικά αντιδραστήρια δρούν σαν δότες ηλεκτρονίων σε μια χημική αντίδραση και τα ονομάζουμε πυρηνόφιλα. Πυρηνόφιλα λέγονται τα αντιδραστήρια που σε μια αντίδραση δίνουν ηλεκτρόνια, ενώ ηλεκτρονιόφιλα αυτά που δέχονται ηλεκτρόνια από τα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, κάθε οξειδωτικό αντιδραστήριο είναι ηλεκτρονιόφιλο, ενώ κάθε αναγωγικό πυρηνόφιλο.

Οξειδωτικά σώματα είναι εκείνα που μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση. Τα χημικά στοιχεία των οξειδωτικών σωμάτων παθαίνουν αναγωγή. Συνήθως λέμε ότι τα οξειδωτικά σώματα ανάγονται (παρόλο που δεν ανάγονται ή οξειδώνονται χημικές ενώσεις αλλά άτομα μέσα σ'αυτές). Ένα οξειδωτικό μέσο είναι τόσο ισχυρότερο, όσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Άρα τα περισσότερα ηλεκτραρνητικά στοιχεία είναι γενικά τα περισσότερα οξειδωτικά.

Επειδή το άτομο προσλαμβάνει ηλεκτρόνια, ελαττώνεται, αλγεβρικά, ο αριθμός οξείδωσής του. Τα οξειδωτικά σώματα περιέχουν κατά κανόνα, στοιχείο με σχετικά μεγάλο αριθμό οξείδωσης. Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα ο οξειδωτικός χαρακτήρας μειώνεται από πάνω προς τα κάτω, ενώ σε μια περίοδο αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

Αναγωγικά σώματα είναι εκείνα που μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή. Τα χημικά στοιχεία των αναγωγικών σωμάτων παθαίνουν οξείδωση. Επειδή το άτομο αποβάλλει ηλεκτρόνια, αυξάνεται αλγεβρικά ο αριθμός οξείδωσής του. Ένα αναγωγικό είναι τόσο ισχυρότερο, όσο μεγαλύτερη τάση έχει για απόδοση ηλεκτρονίων. Τα αναγωγικά περιέχουν στοιχείο με σχετικά μικρό αριθμό οξείδωσης.

Η ισχύς των οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων εκφράζεται ποσοτικά από το πρότυπο δυναμικό αναγωγής. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των πρότυπων δυναμικών αναγωγής του οξειδωτικού και αναγωγικού, τόσο πληρέστερη είναι η οξειδοαναγωγική αντίδραση. Μια ουσία που περιέχει στοιχείο με ενδιάμεσο αριθμό

οξειδωσης μπορεί να συμπεριφέρεται είτε σαν αναγωγικό (παρουσία ισχυρότερου οξειδωτικού) είτε σαν οξειδωτικό (παρουσία ισχυρότερου αναγωγικού).

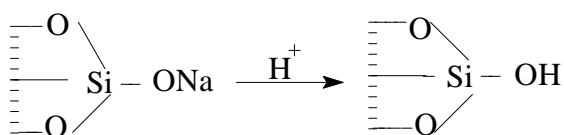
Πρέπει να τονιστεί ότι τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής υπολογίστηκαν κάτω από πρότυπες συνθήκες, και επομένως στις πραγματικές πειραματικές συνθήκες είναι κατά προσέγγιση ακριβείς. Η κατεύθυνση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης δεν εξαρτάται μόνο από το E° αλλά και από τις πραγματικές τιμές των δυναμικών αναγωγής. Επομένως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι πραγματικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

3.1 Μεθοδολογία ενεργοποίησης του ανακλαστήρα με N,N - καρβονυλική διϊμιδαζόλη

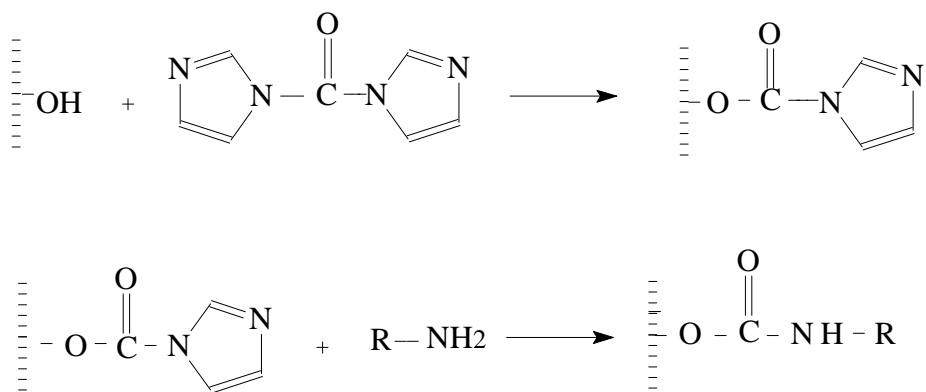
Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αναπτύχθηκε για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής έρευνας. Η έρευνα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας συνεχίστηκε διότι θεωρήθηκε μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τεχνική. Η ενεργοποίηση των ανακλαστήρων πραγματοποιήθηκε με τη N,N-καρβονυλική διϊμιδαζόλη. Η N,N-καρβονυλική διϊμιδαζόλη χρησιμοποιήθηκε κατά την ενεργοποίηση των καρβοξυλικών και υδροξυλικών ομάδων για την ακινητοποίηση των συμπλοκοποιητών που περιέχουν αμινομάδα (Milton T. W. Hearn 1987).

Για να καταστεί δυνατή η χρήση του ανακλαστήρα ως υπόστρωμα ακινητοποίησης του συμπλόκου ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: Η επιφάνεια του ανακλαστήρα αποτελείται από Si ενωμένο με οξείδιο του νατρίου. Για να αντικατασταθούν τα ιόντα νατρίου από κατιόντα H^+ ο ανακλαστήρας βυθίζεται σε διάλυμα HCl pH = 1.3 για περίπου 1h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κατιόντα H^+ αντικαθιστούν το Na και σχηματίζονται σιλανολικές ομάδες (-SiOH) όπως φαίνεται παρακάτω (σχήμα 3.1):



Σχήμα 3.1

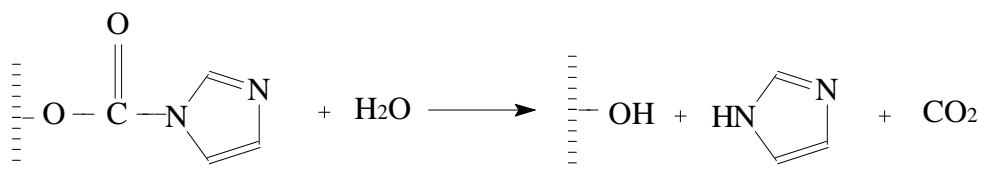
Με τη χρήση του HCl σχηματίζονται σιλανολικές ομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Στη συνέχεια οι σιλανολικές ομάδες (-SiOH) αντιδρούν με τη N,N - καρβονυλική διϊμιδαζόλη (carbonyldiimidazole) και σχηματίζεται καρβαμιδική ιμιδαζόλη. Κατά την παρουσία του συμπλοκοποιητή η ομάδα της ιμιδαζόλης αντικαθιστάται για να σχηματιστεί σταθερός χημικός δεσμός ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο συμπλοκοποιητή (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2

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

Το ενεργοποιημένο υπόστρωμα με N,N -καρβονυλική διϊμιδαζόλη είναι σταθερό σε μη υδάτινο περιβάλλον για χρόνια. Το υπόστρωμα έχει μεγάλο χρόνο υδρόλυσης, ακόμα και στο περιβάλλον ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Για να χάσει την ενεργότητα του το υπόστρωμα ενεργοποιημένο με CDI πρέπει να περάσουν 20 ώρες σε βασικό περιβάλλον pH 8.5-9.0. Κατά το στάδιο της υδρόλυσης απελευθερώνεται CO₂ και ιμιδαζόλη, το υπόστρωμα επανέρχεται στην αρχική του μορφή με ελεύθερες τις σιλανολικές ομάδες (σχήμα 3.3). Το υπόστρωμα που παράγεται δεν περιέχει υπολείμματα ομάδων που θα ευνοούσαν μη εκλεκτική πρόσδεση και μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα σε επόμενη πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 3.3

Για την επίτευξη της βέλτιστης απόδοσης της μεθόδου πρέπει να ληφθούν υπόψη οι κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, ο χρόνος ενεργοποίησης του υποστρώματος και ο χρόνος ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή. Η ακινητοποίηση είναι προτιμότερο να πραγματοποιηθεί σε οργανικό περιβάλλον. Το πλεονέκτημα της χρήσης οργανικού διαλύτη είναι ότι δεν εμφανίζεται ως ανταγωνιστική αντίδραση η υδρόλυση του ενεργοποιημένου υποστρώματος, με αποτέλεσμα να επιτευχθεί υψηλή απόδοση της δέσμευσης του συμπλοκοποιητή [Hermanson, 1992].

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

3.2.1. Στάδιο ενεργοποίησης του υποστρώματος:

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

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

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

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

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

3.2.2. Στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή:

Στο στάδιο ακινητοποίησης του συμπλοκοποιητή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης το νερό ή κάποιος οργανικός διαλύτης. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από το συμπλοκοποιητή. Αν ο συμπλοκοποιητής είναι σταθερός και διαλύεται σε οργανικό διαλύτη η διαδικασία ενεργοποίησης πραγματοποιείται σε μη υδάτινο περιβάλλον για

την απόκτηση υψηλής πυκνότητας ακινητοποιημένων ομάδων. Οι συμπλοκοποιητές που επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφίας είναι διαλυτοί σε οργανικούς διαλύτες και χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η ακετόνη (πίνακας 3.1).

Παρασκευάζεται το διάλυμα ακινητοποίησης με τη προσθήκη κατάλληλης ποσότητας συμπλοκοποιητή σε 20mL ακετόνης. Προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα ώστε να καταστεί το διάλυμα κορεσμένο. Οι ανακλαστές βυθίζονται σε ποτήρι ζέσεως των 100mL που περιέχει 20mL διαλύματος για 20 ώρες σε θερμοκρασία 4° C. Έπειτα απομακρύνονται από το διάλυμα και ξεπλένονται με αρκετή ποσότητα ακετόνης για να απομακρυνθεί η ποσότητα του συμπλοκοποιητή που δεν αντέδρασε [Aretaki et al, 2006].

Πίνακας 3.1 Συμπλοκοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν και τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν

| α/α | Όνομα | Απόδοση (counts / s) (Ca, Cr, Co, Cu, Zn, Pb, Se, Rb,Hg, K) |
|-----|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 1 | 4- (2-pyridylazo- Resorcinol) | - |
| 2 | 4-Dimethylamino- benzalrhodanin | Cr: 6,57, Co: 5,41 |
| 3 | 4-Nitrocatechol | Cr: 5,43, Co: 7,62, Rb: 5,92 |
| 4 | o-Dianicidin | - |
| 5 | Dithizone | - |
| 6 | 4-Methyl catechol | - |
| 7 | Antipyrin | - |
| 8 | 4-Aminosalicylic acid | Zn: 15,15, Pb: 14,35 |
| 9 | N'-benzoyl-N-phenylhydroxylamin | - |
| 10 | 1-nitroso-2-naphthol | - |

| | | |
|----|--------------------------------------------------------|----------|
| 11 | 1-(2-pyridylazol-2-naphthol) | - |
| 12 | 4-(2-thiazolylazo) resocriinol | - |
| 13 | 4-nitro-o-pnenylenediamine | - |
| 14 | decaoctane | - |
| 15 | dibenzolmethane | - |
| 16 | 3,3' -diaminobenzidine tetrahydrochloride dehydrate | - |
| 17 | Sodium dibenzylidithiocarbamate | Hg: 7,64 |
| 18 | HEDTA | - |
| 19 | Bis (2-ethylexyl) phthalate | - |
| 20 | Ammonium pyrrolidinethiocarbamate | - |
| 21 | Phenyl acetate | - |
| 22 | 2-phenylphenol | - |
| 23 | 1,5- diphenylcarbazide | - |
| 24 | Rhodamine B | - |
| 25 | Eriochrome Cyanine R | - |
| 26 | Arsenazo III | - |
| 27 | Xylenol orange tetrasodium salt | - |
| 28 | Morin hydrate | Hg: 7,76 |
| 29 | N,N,N',N'- tetraacetic acid | - |

| | | |
|----|------------------------------------------------|----------|
| 30 | Sodium diethyldithiocarbamate trihydrate | - |
| 31 | 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5 diethyl-aminophenol | - |
| 32 | 8-hydroxyaminoline | - |
| 33 | 2-(6-pyridinedicarboxylic | - |
| 34 | cytosine | - |
| 35 | thymine | - |
| 36 | cytidine | - |
| 37 | adenosine | - |
| 38 | toluene | - |
| 39 | 2- mercapto benzothiazol | - |
| 40 | 2 mercaptopyrimidine | - |
| 41 | tryptophan | - |
| 42 | histamine | - |
| 43 | allythiourea | Hg: 8,10 |
| 44 | Diammonium hydrogen citrate | - |
| 45 | Natrium diaethyldithiocarbamate | - |
| 46 | Thiourea | - |
| 47 | Citric acid | - |

3.3 Παρασκευή Διαλύματος μετάλλων

Διαλύματα διάφορων χημικών στοιχείων (Ca, Cr, Co, Cu, Zn, Pb, Se, Rb, K) συγκεκριμένης συγκέντρωσης παρασκευάζονται με τη διάλυση προτύπου διαλύματος του κάθε χημικού στοιχείου σε ορισμένο όγκο απιονισμένου νερού. Οι συγκεντρώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι 500 ppb όπου προέρχονται από τη διάλυση 500 μL πρότυπου διαλύματος σε 1000 mL νερού. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος έτσι ώστε στο διάλυμα να υπάρχει καλή διάχυση των ιόντων των μετάλλων σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιείται πλαστικό ποτήρι ζέσεως για να αποφευχθεί η ανταλλαγή ιόντων. Οι ανακλαστήρες βυθίζονται στο διάλυμα για 10 min, έπειτα απομακρύνονται ξεπλένονται με νερό και όταν απομακρυνθεί η ποσότητα διαλύτη από τους ανακλαστήρες ακολουθεί ακινοβολήση με την TXRF. Η επέκταση της μεθοδολογίας αυτής δεν επέφερε τα αναμενόμενα αποτελέσματα και η ερευνά μας στράφηκε σε άλλη μεθοδολογία.

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ

Το ενδιαφέρον μας στράφηκε σε μια μέθοδο η οποία βασίζεται στη συμπλοκοποίηση. 100 μL διαλύματος συμπλοκοποιητή εναποτίθενται στην επιφάνεια του ανακλαστήρα, ακολουθεί ξήρανση του διαλύματος και βύθιση του ανακλαστήρα σε διάλυμα των προς μελέτη ιόντων. Έπειτα πραγματοποιείται ανάλυση με TXRF για 100 s. Η μέθοδος αυτή είναι απλή, γρήγορη, οικονομική και δεν χρησιμοποιούνται τοξικά αντιδραστήρια. Βασίζεται στην ικανότητα συμπλοκοποίησης των ιόντων από τους συμπλοκοποιητές.

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

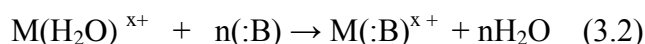


Το μεταλλικό ιόν ή άτομο M δρα ως οξύ κατά Lewis. Το:B είναι βάση κατά Lewis και συνεισφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό δοτικού ομοιοπολικού δεσμού. Στην παραπάνω εξίσωση 3.1 η βάση παριστάνεται ως ηλεκτρικά ουδέτερη, αλλά

μπορεί και να έχει φορτίο. Το σύμπλοκο μπορεί επίσης ως σύνολο να είναι φορτισμένο ή όχι.

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

Επομένως η αντίδραση (3.1), εφ' όσον γίνεται σε υδατικό διάλυμα, πρέπει για μεγαλύτερη ακρίβεια να γραφεί:



Πειραματική διαδικασία

Αρχικά παρασκευάζεται κορεσμένο διάλυμα του συγκεκριμένου συμπλοκοποιητή που θα χρησιμοποιηθεί. Σε 10 mL διαλύτη, συνήθως ακετόνη, διαλύεται κατάλληλη ποσότητα συμπλοκοποιητή ώστε να προκύψει κορεσμένο διάλυμα. Στη συνέχεια αναδεύεται ισχυρά ώστε να δημιουργηθεί ομογενές διάλυμα. Με μικροπιπέτα παίρνουμε από το διάλυμα 100 μ L και τα εναποθέτουμε στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Οι ανακλαστές τοποθετούνται σε διηθητικό χαρτί και αφήνονται να στεγνώσουν. Την επόμενη μέρα βυθίζονται σε διάλυμα 500 ppb του προσδιοριζόμενου στοιχείου όπου παραμένουν για 10 λεπτά. Έπειτα απομακρύνονται από το διάλυμα, στεγνώνουν και αναλύονται με την τεχνική της TXRF. Χρησιμοποιήθηκαν πολλοί διαφορετικοί συμπλοκοποιητές και μελετήθηκε η ικανότητα τους να δεσμεύουν τα ιόντα που βρίσκονται στα διάφορα είδη νερού.



α)



β)



γ)

Σχήμα 3.4 α) παραλαβή 100 μL κορεσμένου διαλύματος συμπλοκοποιητή, β) εναπόθεση διαλύματος σε ανακλαστήρα γ) βύθιση ανακλαστήρα σε διάλυμα των προσδιοριζόμενων ιόντων.

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 3.2 των συμπλοκοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν και η ικανότητα τους να δεσμεύουν συγκεκριμένα ιόντα όπως εκφράζεται με την απόδοση σε ακτίνες X ανά μονάδα χρόνου (counts/s) για το κάθε στοιχείο για κάθε συμπλοκοποιητή.

Πίνακας 3.2 Απόδοση της δέσμευσης μετάλλων από διάφορους συμπλοκοποιητές

| ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΕΣ | Hg (counts/s) | Pb (counts/s) | Cu (counts/s) | Se (counts/s) | Fe (counts/s) |
|-----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| * dithizone | 2,92 | 2,04 | 28,21 | | |
| dibenzylammonium dibenzylidithio carbamate | 62,31 | 84,91 | 102,10 | 157,87 | |
| *4- (2-pyridylazo- resorcinol) | 77,73 | 0,55 | 40,25 | 2,50 | |
| *5-(4-dimethyl)aminobenzylidene) rhodanine | 48,52 | 1,31 | 2,41 | | |

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|
| *dibenzylammonium dibenzylthio carbamate+ morin hydrate | 53,47 | 144,96 | 141,20 | 458,56 | |
| * morin hydrate | 44,65 | 94,06 | 138,98 | 0,30 | |
| o-dianicidin | 23,61 | 2,20 | 6,00 | | |
| * L-carnosine | 29,75 | 36,08 | 45,72 | 1,20 | |
| 2-mercaptobenzothiazole | 7,00 | 1,20 | 18,00 | 1,50 | |
| N,N,'N,'N-tetraacetic acid | 16,00 | 1,50 | 2,70 | 0,25 | |
| 4-(2-thiazolylazo)resorcinol | 12,50 | 0,55 | 5,00 | 2,50 | |
| succinic acid | 12,00 | 1,20 | 3,60 | 0,70 | |
| sodium dibenzylthiocarbamate | 10,16 | 14,00 | 20,38 | 44,11 | |
| * ammonium pyrrolidinedithio carbamate | 7,94 | 12,63 | 14,49 | 23,41 | |
| sodium diethylthiocarbamate trihydrate | 3,50 | 8,44 | 8,00 | 14,74 | |
| *natrium diaethylthiocarbamate | 4,00 | 4,00 | 12,88 | 31,06 | |
| 2-mercaptopyrimidine | 19,10 | 2,79 | 18,68 | 0,40 | |
| 1-(pyridylazo)-2-naphtol | 4,55 | 1,30 | 12,76 | 2,55 | |
| kynurenic | | | | 0,10 | |
| 3-3 diaminobenzidine | | | | 0,60 | |
| 1,10-Phenanthroline monohydrate | | | | | 4,19 |
| Sulfosalicylic acid | | | | | 4,20 |
| *4-aminosalicylic acid | | | | | 22,90 |
| Bathophenanthrolinedisulfonic acid | | | | | 3,38 |
| 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine | | | | | 2,60 |

| | | | | | |
|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Ethyl-hexafluoro- phosphate | 2,50 | 1,17 | 1,00 | | |
| 1-butyl-3-methylimidazol hexafluoro phosphate | 0,90 | 1,10 | 1,09 | | |
| 1-butyl tetrafluoro | 0,66 | 1,15 | 1,23 | | |
| dimethylglyoxime | 0,69 | 0,77 | 1,38 | 0,56 | |
| 5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol | 4,55 | 0,90 | 3,55 | 0,98 | |
| 2-aminobenzothiazole | | 0,78 | 3,44 | | |
| a-Benzoin oxime | | 2,34 | 1,22 | 0,45 | |
| bismuthiol | 3,23 | 6,57 | 3,75 | 1,56 | 2,44 |
| 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol | 1,75 | 0,78 | 1,38 | 2,52 | 0,70 |
| Diphenylcarbazone | 2,53 | 1,02 | 3,28 | 0,36 | 2,52 |
| Dithiooxamide | 14,01 | 0,65 | 45,56 | 0,64 | 0,56 |
| 2-Thenoyltrifluoroacetone | 6,55 | 1,12 | 2,55 | 2,02 | 2,73 |
| * 1-nitroso-2 naphthol | 2,92 | 2,04 | 22,44 | | |
| 8-hydroxyquinoline | 87,93 | 2,42 | 40,82 | | |
| thiourea | 1,31 | 1,36 | 3,80 | | |
| 4-nitro catechol | 4,77 | 3,65 | 6,15 | | |
| 4-methyl catechol | 2,59 | 1,96 | 3,04 | | |
| 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol | 1,76 | 2,62 | 2,27 | 2,69 | |
| 3,5-diaminobenzoic acid | 8,76 | 1,96 | 8,32 | 0,58 | |
| *Dibenzylammonium dibenzylthio carbamate | 51,07 | 11,81 | 30,76 | 13,85 | - |
| N,N,N,N- tetraacetic acid | 16,91 | 1,74 | 2,92 | 0,25 | - |
| Ammonium citrate dibasic | 2,59 | 1,91 | 2,93 | 0,79 | - |

| | | | | | |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--|
| Ammonium hexacyanoferrate | 2,09 | 2,97 | 3,53 | 1,02 | |
| Trioctylphosphine oxide | 1,22 | 5,43 | 2,22 | 1,21 | |
| 2-(5-bromo 2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol | 1,11 | 2,32 | 1,97 | 3,21 | |
| thymine | 3,44 | 2,36 | 1,22 | 3,44 | |
| tryptophan | 2,55 | 1,73 | 1,08 | 2,67 | |
| cytosine | 3,89 | 2,33 | 1,28 | 3,02 | |
| histamine | 4,53 | 1,55 | 4,43 | 1,27 | |
| Adenosine-5-monophosphate | 2,99 | 6,87 | 0,80 | 7,66 | |
| cytidine | 5,60 | 2,39 | 4,32 | 1,22 | |
| cupferron | 2,49 | 1,78 | 2,39 | 0,87 | |
| uracil | 2,20 | 3,55 | 1,77 | 0,55 | |
| L-carnosine | 23,11 | 28,38 | 30,05 | 0,77 | |
| Orotic acid | 14,38 | 1,34 | 6,40 | 0,55 | |
| hippuric | 17,17 | 1,92 | 3,58 | 0,94 | |
| quinaldic | 33,34 | 2,48 | 6,08 | 3,17 | |
| Kynurenic acid | 73,07 | 3,69 | 39,52 | 3,77 | |
| chlorpromazine | 3,11 | 2,37 | 3,45 | 1,70 | |
| dibenolmethane | 1,45 | 2,55 | 7,81 | 0,23 | |
| 3,3 diaminobenzidine tetrahydrichloride | 3,45 | 0,12 | 7,09 | 13,57 | |
| 1,5-diphenylcarbazine | 14,67 | 2,33 | 6,57 | 5,11 | |
| eriochrome | 2,78 | 32,21 | 9,56 | 0,43 | |
| Arsenazo III | 0,12 | | 26,78 | 7,65 | |

| | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|------|-------|--|
| 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol | 22,23 | 1,23 | 8,97 | 3,45 | |
| 8-Quinolinol | 18,90 | 4,57 | 2,23 | 0,65 | |
| 2-aminothiazole | 4,56 | 26,90 | 1,25 | 3,09 | |
| *Toluene-3,4-dithiol | | 1,28 | 2,03 | 99,80 | |

Με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία προσδιορίστηκε ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο χαλκός, μέταλλα με μεγάλο ενδιαφέρον που όμως έχουμε προσδιοριστεί με άλλες μεθόδους σε χαμηλά όρια ανίχνευσης. Επίσης επιτεύχθηκε ο προσδιορισμός του σεληνίου χρησιμοποιώντας τολουόλιο-3,4-διθειόλη ως συμπλοκοποιητή. Το αρνητικό της χρήσης του συγκεκριμένου αντιδραστηρίου ήταν το χαμηλό σημείο ζέσεως (30-32 °C) και η τοξικότητα του. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθοδολογία είναι η απομάκρυνση της στρώσης του συμπλοκοποιητή κατά την παραμονή του ανακλαστήρα στο διάλυμα για μεγάλο χρόνο.

* Στο παράρτημα υπάρχουν τα αντίστοιχα φάσματα των συγκεκριμένων συμπλοκοποιητών

3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ

Εν συνεχεία η έρευνα μας στράφηκε στην αναγωγή μεταλλικών ιόντων με στόχο τη δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων και την απορρόφηση τους σε ανακλαστήρες από χαλαζία. Κατά τη μελέτη μας πραγματοποιήθηκαν διάφοροι μέθοδοι αναγωγής του σεληνίου [Toda E. And Hioki A., 1995]. Οι σημαντικότερες μέθοδοι αναγωγής δίνονται παρακάτω:

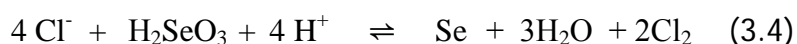
3.5.a Μεθοδολογία αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου με HCl

Το HCl είναι διαβρωτικό και συνιστάται η αποφυγή με το δέρμα και τα μάτια. Είναι τοξικό, προκαλεί εγκαύματα και ερεθίζει το αναπνευστικό σύστημα. Είναι άριστο οξειδωτικό όμως σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και ως αναγωγικό. Διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού οξέος χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου σε τετρασθενές. Για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του σεληνίου πρέπει το περιβάλλον να είναι ισχυρά όξινο. Τα αλογόνα ανάγουν με μεγάλη ταχύτητα το σελήνιο σε σχέση με άλλα αναγωγικά αντιδραστήρια. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση που οδηγεί στην αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Σύμφωνα με τις τιμές του δυναμικού αναγωγής και τη θερμοδυναμική σταθερά η αντίδραση δεν είναι δυνατή. Η υψηλή συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και χλωρίου (συνήθως πάνω από 6M) και η απομάκρυνση του χλωρίου Cl₂ μετατοπίζουν την αντίδραση προς τα αριστερά. Η αντίδραση του σεληνίου με το υδροχλώριο σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιείται σε ποσοστό 20% σε χρονικό διάστημα των δέκα λεπτών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το ποσοστό αναγωγής αυξάνεται και στους 100⁰C πραγματοποιείται πλήρης αναγωγή σε τετρασθενές σελήνιο [Bye R., 1983].

Έχει αναφερθεί ότι το υδροχλώριο μπορεί να ανάγει όχι μόνο το εξασθενές αλλά και το τετρασθενές σελήνιο με παρατεταμένη θέρμανση. Από θερμοδυναμικής απόψεως είναι πολύ δύσκολο να γίνει κατανοητό πως είναι δυνατόν, όμως σε υψηλή συγκέντρωση HCl 6M και λόγω απομάκρυνσης του αερίου χλωρίου παρατηρείται αναγωγή μικρής ποσότητας του τετρασθενούς σεληνίου.



Κατά τη μεθοδολογία αυτή μπορεί να παρατηρηθεί απώλεια σεληνίου από το θερμό διάλυμα του υδροχλωρίου λόγω της εξάτμισης του τετρασθενούς σεληνίου ως τετραχλωριούχο σελήνιο SeCl_4 (Σ.Ζ= 170°C- 196°C) ή του SeOCl_2 (Σ.Ζ= 176°C). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιόντα χλωρίου δεν είναι απαραίτητο να προέρχονται από το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να προστεθεί στο διάλυμα χλωριούχος μαγνήσιο αυξάνοντας την ποσότητα των ιόντων χλωρίου [Nakaguchi Y et al, 1985]. Κατά τη μεθοδολογία αυτή ποσότητα βρωμίου που περιέχεται στο υδροχλωρικό διάλυμα ή στα περιβαλλοντικά δείγματα απορροφάται στον ανακλαστήρα είτε ως βρωμιούχο ιόν είτε σε στοιχειακή κατάσταση μετά την οξείδωση του βρωμίου από τη χλώριο παρεμποδίζοντας τον προσδιορισμό του σεληνίου [Bye R., 1983].

3.5 β Μεθοδολογία αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου με θειουρία

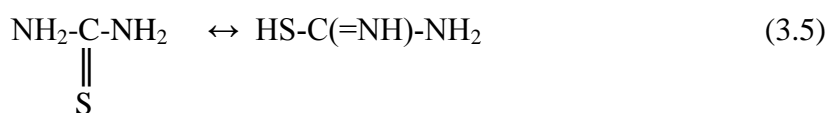
Η θειουρία έχει διττή δράση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό και ως συμπλοκοποιητής. Έχει χρησιμοποιηθεί σε αρκετές εργασίες ως αναγωγικό αντιδραστήριο του εξασθενούς και του τετρασθενούς σεληνίου. Είναι στερεό, άχρωμο μη τοξικό και διαλύεται σε όξινο περιβάλλον. Κατά την αναγωγή του εξασθενές σεληνίου μεταφέρονται ηλεκτρόνια από τη θειουρία που έχει 8 ασύζευκτα ηλεκτρόνια στο σελήνιο.

Η θειουρία ανάγει αρχικά το σελήνιο σε τετρασθενές και στη συνέχεια σε στοιχειακό ενώ η ίδια οξειδώνεται σε θειϊκό ανιόν. Όταν οι ποσότητες των

αντιδραστηρίων ακολουθούν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης τότε όλη η ποσότητα της θειουρία οξειδώνεται σε θειικό άλας. Αν προσθέσουμε περίσσεια θειουρίας όλη η ποσότητα του εξασθενούς σεληνίου ανάγεται σε στοιχειακό αλλά παρατηρείται μείωση της ποσότητας του θειικού άλατος και παραγωγή στοιχειακού θείου με ταυτόχρονη διάχυση στην ατμόσφαιρα της χαρακτηριστική οσμή του θείου.

Επομένως η περίσσεια θειουρίας ανάγει το θειικό σε στοιχειακό θείο και η ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης θειουρίας μπορεί να οδηγεί ακόμα και στο σχηματισμό υδρόθειου για το λόγο αυτό η αντίδραση πραγματοποιείται σε στοιχειομετρική αναλογία.

Η θειουρία σε υδάτινο περιβάλλον βρίσκεται σε ισορροπία με την ισοθειουρία. Ένας πιθανός μηχανισμός βασίζεται στην ισοθειουρία, μια θειόλη που είναι ταυτομερής με την θειουρία και δρα ως αναγωγικό. Η ισορροπία ταυτομέρειας σε υδάτινο περιβάλλον δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Πιθανός μηχανισμός της αναγωγικής αντίδρασης είναι ο εξής:

α) Το ενεργό άτομο του υδρογόνου που είναι συνδεδεμένο με το θείο απομακρύνεται και παράγεται μια πρωτογενής ρίζα ισοθειοκαρβαμιδίου.

β) ακολουθεί αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου σε στοιχειακό [Mukherjee et al,1967]



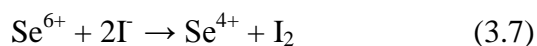
Η θειουρία σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με κατιόντα μετάλλων συμπεριλαμβανομένου του τελλουρίου το οποίο είναι μια από τις βασικές προσμείξεις του σεληνίου. Είναι ο πιο απλός συμπλοκοποιητής με μικρό μοριακό βάρος και δεν περιέχει αρωματικό δακτύλιο. Η θειουρία περιέχει δύο άτομα αζώτου με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια και ένα άτομο θείου ενωμένο με διπλό δεσμό με το μοναδικό άτομο άνθρακα. Λόγω του μικρού μεγέθους της και του εντοπισμένου ηλεκτρονικού της φορτίου σε συγκεκριμένες ενεργές ομάδες σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα.

Η θειουρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικό και σε θαλασσινά περιβαλλοντικά δείγματα. Η παρουσία μεγάλης ποσότητας χλωριούχου νατρίου δεν επηρεάζει την αναγωγή του εξασθενές σεληνίου σε στοιχειακό. Ούτε η ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης τρισθενούς σιδήρου δεν προκαλεί σημαντικό πρόβλημα στην αναγωγή του σεληνίου. Σε ασυνήθιστα υψηλή συγκέντρωση χουμικού οξέος παρατηρείται μείωση της αποδοτικότητας της μεθόδου της τάξεως 10%. Όμως τα περιβαλλοντικά δείγματα περιέχουν από λίγα δέκατα μέχρι μερικά ppm χουμικών ουσιών και η παρουσία τους δεν παρεμποδίζει την εφαρμογή της μεθόδου. Η αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου πραγματοποιείται και σε ήπιες συνθήκες χωρίς τη χρήση ισχυρού οξέος, αλλά η ολοκλήρωση της αντίδρασης απαιτεί αρκετό χρόνο.

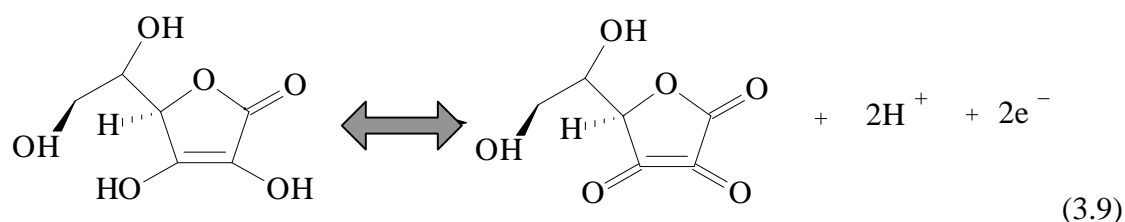
3.5.γ Μεθοδολογία αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου με διάλυμα KI-HCl - θειουρία

Η χρήση ιωδιούχου καλίου, με υδροχλωρίο και θειουρία προτιμάται σε σχέση με τη χρήση χωριστά του υδροχλωρίου ή της θειουρίας λόγω της υψηλής απόδοσης της αντίδρασης [Deng Biyang et al, 2007]. Το ιωδιούχο κάλιο είναι αναγωγικό ήπιας ισχύος, δεν είναι τοξικό, το ίδιο και η θειουρία. Το υδροχλωρικό οξύ συμβάλλει στην επίτευξη της αναγωγικής αντίδρασης. Η θειουρία η οποία προστίθεται μετά το ιωδιούχο κάλιο και το ασκορβικό οξύ συμπλοκοποιεί τα υπάρχοντα κατιόντα όπως ιόντα νατρίου, ασβεστίου ή τυχόν βαρέων μετάλλων για τη διευκόλυνση της διαδικασίας καταβύθισης του στοιχειακού σεληνίου λόγω μείωσης του ηλεκτρικού φορτίου του κολλοειδούς διαλύματος.

Σε όξινο περιβάλλον το δυναμικό αναγωγής του συστήματος οξειδοαναγωγής I / Γ είναι 0,535V. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη από το δυναμικό αναγωγής του συστήματος Se^{6+} / Se^{4+} $E^{\circ} = 1,15V$ (σχήμα 3.1), το οποίο συνεπάγεται ότι το εξασθενές σελήνιο ανάγεται σε τετρασθενές ενώ τα ιόντα ιωδίου οξειδώνονται σε I_2 (αντίδραση 3.7). Η οξείδωση των Γ σε I_2 γίνεται άμεσα. Τα ιόντα του ιωδίου μπορούν να ανάγουν και τον τετρασθενή σελήνιο σε στοιχειακό σελήνιο λόγω του υψηλότερου δυναμικού αναγωγής του συστήματος $Se(IV) / Se(0)$ σε σύγκριση με το σύστημα I / Γ. Οι αντιδράσεις αναγωγής του σεληνίου δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

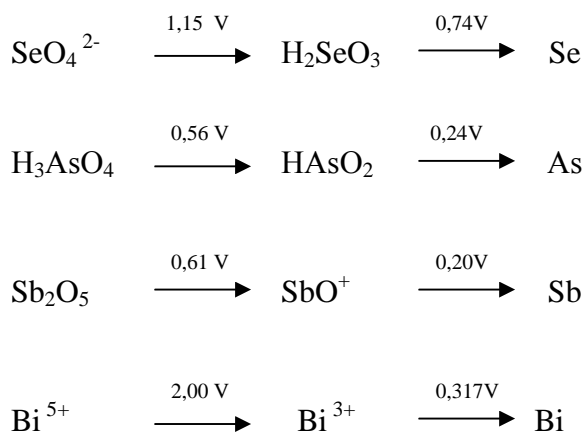


Κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση του σεληνίου με τα ανιόντα ιωδίου απαραίτητη είναι η ύπαρξη του ασκορβικού οξέος για την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Το ασκορβικό οξύ οξειδώνει το I_2 σε $2\Gamma^-$ ενώ το ίδιο οξειδώνεται σε αφυδρογονωμένο ασκορβικό οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.9) και (3.10). Η παρουσία του ασκορβικού οξέος συμβάλει στην δημιουργία ανιόντων ιωδίου τα οποία ανάγουν εκ νέου το σελήνιο. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία διεξάγεται σε όξινο περιβάλλον. Τα κατιόντα υδρογόνου H^+ αντιδρούν με το αφυδρογονωμένο ασκορβικό οξύ και ξανασηματίζεται ασκορβικό οξύ. Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις συνεχίζονται μέχρι να αναχθεί όλη η ποσότητα του εξασθενούς και του τετρασθενούς σεληνίου.



Η παρουσία ενώσεων άλλων στοιχείων όπως το αρσενικό, το αντιμόνιο, το βισμούθιο δεν επηρεάζουν τον προσδιορισμό του σεληνίου. Το ιωδιούχο κάλιο ανάγει το πεντασθενές αρσενικό σε τρισθενές, το πεντασθενές αντιμόνιο σε τρισθενές και το πεντασθενές βισμούθιο σε τρισθενές. Όμως το δυναμικό αναγωγής του είναι υψηλότερο από το δυναμικό αναγωγής του As^{3+}/As , Sb^{3+}/Sb , Bi^{3+}/Bi (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4) και δεν έχει την απαραίτητη ισχύ να ανάγει τα στοιχεία αυτά στη στοιχειακή τους μορφή. Εν αντιθέσει ανάγει το τετρασθενές σελήνιο και το μετατρέπει σε κολλοειδές Se. Η παρουσία των παραπάνω στοιχείων δεν

παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του σεληνίου διότι δεν απορροφούνται (όταν βρίσκονται στην ιοντική τους μορφή) στο υπόστρωμα (ανακλαστές χαλαζία) στο οποίο απορροφάται το κολλοειδές σελήνιο.

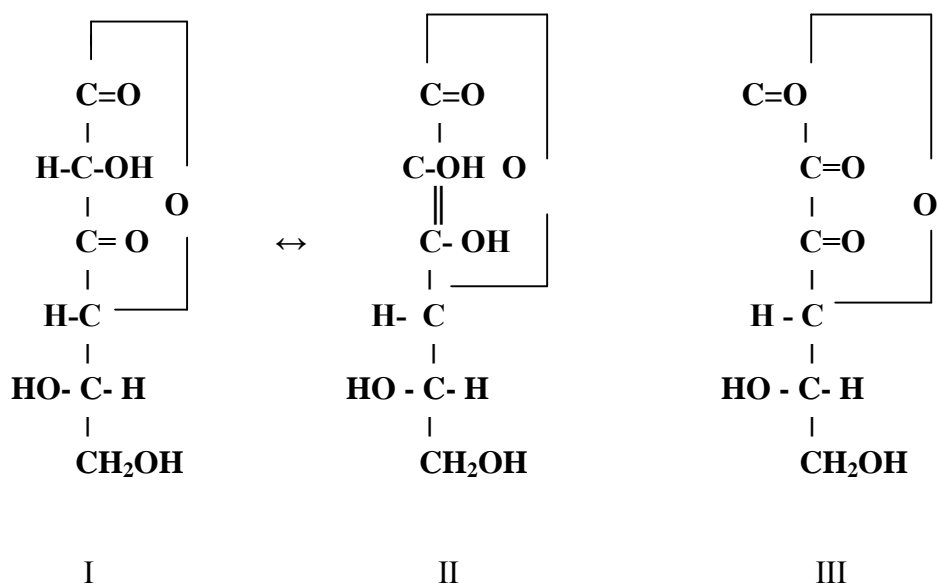


Σχήμα 3.5 Δυναμικά αναγωγής

Είναι δυνατόν με την αναγωγική αυτή μέθοδο να προσδιοριστεί η συνολική ποσότητα του σεληνίου που περιέχεται στα περιβαλλοντικά δείγματα, αφού το εξασθενές και το τετρασθενές σελήνιο ανάγονται σε στοιχειακό.

3.5.δ Μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου με διάλυμα ασκορβικό οξύ

Το ασκορβικό οξύ είναι άσπρη κρυσταλλική ένωση με σημείο ζέσεως 190-194° C. Είναι πολύτιμο αναγωγικό μέσο στην ποσοτική ανάλυση. Έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στην αναλυτική χημεία για τιτλοδότηση διαλυμάτων όπως χλωρικού, βρωμικού άλατος, σε μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις κ.α. Η σπουδαιότητα του ασκορβικού οξέος στην ποσοτική ανάλυση οφείλεται στην αναγωγική του ικανότητα. Το ασκορβικό οξύ αρχικά έχει τη δομή I. Σε υδατικό διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με την ταυτομερή του ένωση (δομή II), η οποία οξειδώνεται σε dehydro ασκορβικό οξύ αποκτώντας τη δομή III.



Σχήμα 3.6 Δομές του ασκορβικού οξέος

Σε άνυδρες συνθήκες το ασκορβικό οξύ είναι σταθερό κατά την επαφή με τον αέρα, το φως και τη θερμότητα. Μόνο όταν βρίσκεται σε υδατικό περιβάλλον οξειδώνεται και αποσυντίθενται. Το ασκορβικό οξύ αρχικά οξειδώνεται και στη συνέχεια αποσυντίθεται με σχηματισμό οξαλικού οξέος και 2,3,4 τριϋδροξυβουτανικό οξύ. Η οξείδωση του ασκορβικού οξέος καταλύεται από ίχνη ιόντων χαλκού και σε μικρότερο βαθμό από ένζυμα όπως φαίνυλο-οξειδάσες και υπεροξειδάσες. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι καταλύεται και από την ακτινοβολία UV.

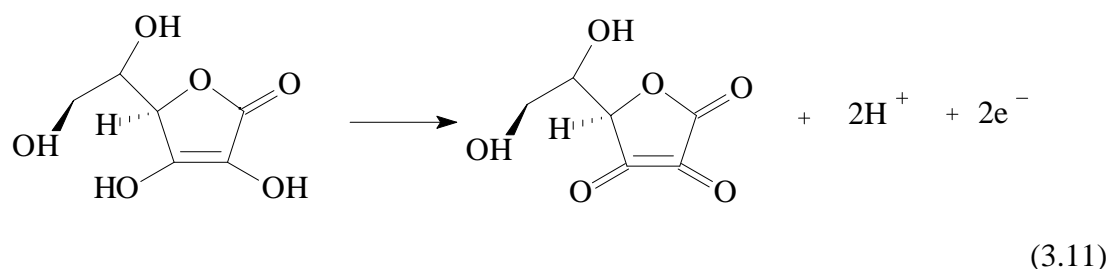
Η παρουσία της θειουρίας επιβραδύνει την οξείδωση του ασκορβικού οξέος σε διάλυμα μεταφωσφορικό ακόμα και κατά την ύπαρξη ιόντων χαλκού. Κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου δρα ως καλύτερος σταθεροποιητής από το μεταφωσφορικό οξύ. Έχει παρατηρηθεί ότι το ασκορβικό οξύ σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωση τάξεως 0,05M είναι σταθερό για μερικές μέρες αν προστεθεί διοξείδιο του άνθρακα μέχρι κορεσμού και αποθηκευτεί στους 0°C.

Το ασκορβικό οξύ ανάγει τα ιόντα χρυσού, αργύρου, τετρασθενούς σεληνίου και δισθενούς υδραργύρου σε στοιχειακά σχηματίζοντας κolloειδή αιώρημα [Gopala Rao G. et al 2004]. Τα ιόντα του υδραργύρου ανάγονται σε μονοσθενή ιόντα ή στοιχειακό ανάλογα τις συνθήκες του πειράματος. Σε περίσσεια ασκορβικού οξέος σε σχέση με την ποσότητα χλωριούχου υδραργύρου (II) και σε pH>4 τα ιόντα

υδραργύρου μετατρέπονται σε στοιχειακό υδράργυρο. Στις συνθήκες που διεξάγεται το πείραμα μας (θερμοκρασία δωματίου, pH=2) δεν σχηματίζεται κolloειδές αιώρημα.

Η δημιουργία στοιχειακού χρυσού σε μορφή κolloειδούς και η καταβύθιση του κατά την διαδικασία αναγωγής του σεληνίου δεν επηρεάζει την πειραματική διαδικασία. Αντιθέτως μπορεί να πραγματοποιηθεί ταυτόχρονος προσδιορισμός του σεληνίου και του χρυσού χωρίς να μειωθεί η απόδοση των δύο αντιδράσεων αναγωγής. Η ύπαρξη άλλων κατιόντων όπως δισθενούς σιδήρου τρισθενούς κοβαλτίου, δισθενούς χαλκού, τετρασθενούς δημητρίου δεν παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του σεληνίου διότι το ασκορβικό οξύ δεν έχει την αναγωγική ικανότητα να τα ανάγει στη στοιχειακή του μορφή.

Σε όξινο διάλυμα το ασκορβικό οξύ ανάγει ποσοτικά το τετρασθενές σεληνίο αλλά η απόδοση για το εξασθενές είναι σχεδόν μηδαμινή. Παρακάτω δίνεται η αντίδραση οξείδωσης του ασκορβικού οξέος:

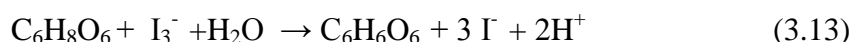


Η παρουσία χουμικής ύλης δεν επηρεάζει τη διαδικασία αναγωγής και καταβύθισης του σεληνίου. Η συγκέντρωση της στα περιβαλλοντικά δείγματα όπως έχει προαναφερθεί κυμαίνεται από δέκατα μέχρι λίγα ppm. Σε υψηλή συγκέντρωση φουλβικών οξέων 15 ppm και άνω παρουσιάζεται μικρή μείωση της απόδοσης της μεθόδου, όμως η μικρή επιρροή της χουμικής ύλης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την εφαρμοσιμότητα της μεθόδου. Επίσης η πιθανή αναγωγή του τριχλωριούχου σιδήρου σε δισθενή με ασκορβικό οξύ δε παρεμποδίζει την αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου αφού η ποσότητα του ασκορβικού οξέος βρίσκεται σε περίσσεια. Το ασκορβικό οξύ είναι ασταθές σε αλκαλικό περιβάλλον και διαφέρει από τα άλλα οργανικά αναγωγικά αντιδραστήρια διότι έχει την ικανότητα να ανάγει σε χαμηλές θερμοκρασίες σε όξινο περιβάλλον το διάλυμα του σεληνίου [Rao Gopala and Rao Narayana 1955].

Η τιτλοδότηση του ασκορβικού διαλύματος πραγματοποιείται με τη χρήση ιωδιούχου καλίου και άμυλο. Το ιώδιο είναι σχετικά αδιάλυτο σε υδατικό διάλυμα, η διαλυτότητα του αυξάνεται κατά τη συμπλοκοποίηση του μοριακού ιωδίου με το ιόν του ιωδίου.

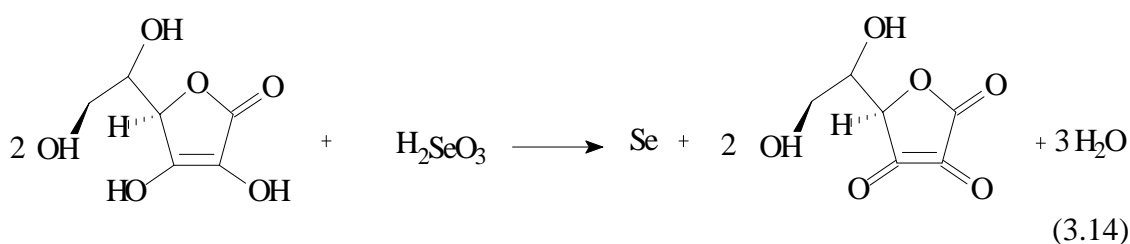


Το τριιωδιούχο οξειδώνει το ασκορβικό οξύ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Όταν όλη η ποσότητα του ασκορβικού οξέος οξειδωθεί, το ιώδιο που περισσεύει δημιουργεί μπλε σύμπλοκο με το άμυλο και η τιτλοδότηση σταματάει. Η τιτλοδότηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ιωδικό κάλιο το οποίο είναι πιο σταθερό και δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

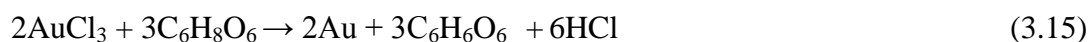
Το ασκορβικό οξύ όπως έχει ήδη αναφερθεί ανάγει το σελήνιο ενώ το ίδιο οξειδώνεται σε αφυδρογονωμένο ασκορβικό οξύ.



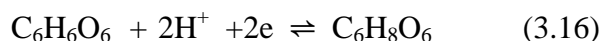
Η αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης, το ασκορβικό οξύ όμως είναι ασταθές σε υψηλές θερμοκρασίες, για αυτό η αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης της αντίδρασης το πεχά του διαλύματος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών pH=2-5 και η ποσότητα του ασκορβικού οξέος πρέπει να είναι τουλάχιστον $2g.L^{-1}$ [Masse R. et al, 1977]. Ο χρόνος αντίδρασης είναι σημαντικός παράγοντας για την οξειδοαναγωγική αντίδραση και αποδείχτηκε ότι λίγα λεπτά ήταν επαρκή για την πραγματοποίηση της [Robberecht and Van Grieken, 1980].

Το ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται και για τον προσδιορισμό του χρυσού. Η μέθοδος αυτή είναι απλή και γρήγορη. Σε λίγα λεπτά παρασκευάζεται κolloειδές

αιώρημα χρυσού σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση αναγωγής δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης η αντίδραση πρέπει να πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον. Η προσθήκη ιόντων υδρογόνου, μέχρι η συγκέντρωσή τους να μην υπερβεί το 1.5M, οδηγεί στην αύξηση της απόδοσης της αναγωγής του χρυσού. Σύμφωνα με τις εξισώσεις (3.17) και (3.18) η αύξηση της τιμής του pH αυξάνει το δυναμικό αναγωγής του ασκορβικού οξέος και ως συνέπεια μειώνεται η αναγωγική του ικανότητα. Σε αλκαλικό περιβάλλον $\text{pH} > 8$ παρατηρείται μείωση της απόδοσης του ασκορβικού οξέος λόγω της αστάθειας που παρουσιάζει το αντιδραστήριο και της υψηλής τιμής του δυναμικού αναγωγής.



$$E^\circ = 0,08\text{V} \quad (\text{pH} = 6,4) \quad (3.17)$$

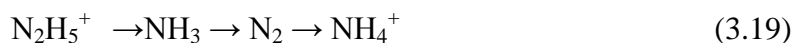
$$E = E^\circ + 0,059 \text{pH} \quad (3.18)$$

3.5.ε Μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου με θειϊκή υδραζίνη

Η θειϊκή υδραζίνη είναι λευκή κρυσταλική ουσία. Είναι ουσία δηλητηριώδης, απορροφάται από το δέρμα και προκαλεί καρκίνο. Η υδραζίνη έχει μικρότερη ικανότητα αναγωγής από το ασκορβικό οξύ και προτείνεται για δείγματα που περιέχουν υψηλότερη συγκέντρωση σεληνίου. Μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα κάποιον λεπτών μετά την προσθήκη του αναγωγικού μέχρι να ξεκινήσει η αναγωγή και η δημιουργία του κολλοειδούς αιωρήματος του σεληνίου. Η μεταβατική περίοδος μπορεί να μειωθεί αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία όμως αποφεύγεται λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης του διαλύματος λόγω εξάτμισης. Η περίοδος αυτή ουσιαστικά είναι αρκετά μικρή ώστε να προκληθεί κάποιο πρόβλημα στο πείραμα και τη στιγμή που η αντίδραση αναγωγής ξεκινήσει ολοκληρώνεται ραγδαία. Ο

ολικός χρόνος διεκπεραίωσης της διαδικασίας αναγωγής και καταβύθισης είναι περίπου 30 λεπτά.

Τα στάδια οξείδωσης της θειϊκής υδραζίνης είναι τα εξής:



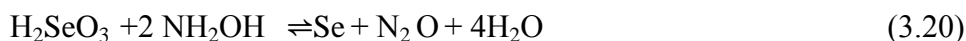
Η μέθοδος αναγωγής με υδραζίνη δεν είναι εξαιρετικά εκλεκτική και χρησιμοποιείται για την αναγωγή υδραργύρου, αργύρου, σεληνίου, τελλουρίου και λευκοχρύσου. Άλλα μέταλλα ανάγονται με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία περισσότερο και άλλα λιγότερο. 1mL διαλύματος υδραζίνης (0,2 M) μπορεί να ανάγει 80mg υδραργύρου σθένους +2, συνεπάγεται ότι κατά την πειραματική διαδικασία η ύπαρξη υδραργύρου προκαλεί παρεμπόδιση στον προσδιορισμό του σεληνίου. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας χρησιμοποιείται νιτρικό, θειϊκό ή χλωρικό οξύ [Lingane J., and Kline R.,1956] . Στην συγκεκριμένη εργασία η όξυνση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος και όχι νιτρικού διότι το νιτρικό οξύ συμβάλει στην οξείδωση του σεληνίου σε διαλυτό σεληνιώδες οξύ (H_2SeO_3) [Afkhami A. et al., 2002].

3.5.στ Μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου με άλας της υδροξυλαμίνης

Το κατιόν της υδροξυλαμίνης είναι υγρό, άχρωμο, ερεθιστικό και πρέπει να φυλάσσεται σε θερμοκρασία 2-8 ° C. Το σημείο ζέσεως του διαλύματος είναι 100° C. Θεωρείται ισχυρό αναγωγικό αντιδραστήριο και χρησιμοποιείται για την αναγωγή πολλών μετάλλων. Όμως για να επιτευχθεί η αναγωγή του σεληνίου, το διάλυμα του χλωριούχου κατιόντος της υδροξυλαμίνης $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH Cl}^-$ με το σελήνιο πρέπει να παραμείνει στους 80 °C για 2-3 ώρες γεγονός που την καθιστά χρονοβόρα και ακατάλληλη. Για την πλήρη αναγωγή του σεληνίου αφού έχει προηγηθεί το στάδιο καταβύθισης και προσρόφησης του κολλοειδούς σεληνίου στον ανακλαστήρα, προστίθεται στο διάλυμα εκ νέου ποσότητα χλωριούχου υδροξυλαμμωνίου και

ξαναθερμαίνεται στους 80 °C για μερικές ώρες. Λόγω της εξάτμισης του διαλύματος (λόγο θέρμανσης) πραγματοποιήθηκε μόνο το πρώτο στάδιο για μια ώρα παρουσιάζοντας χαμηλή απόδοση.

Η οξειδοαναγωγική αντίδραση δίνεται με την παρακάτω σχέση. Η υδροξυλαμίνη οξειδώνεται σε υποξείδιο του αζώτου και το σελήνιο ανάγεται σε στοιχειακό. Η δυσκολία αναγωγής του τερασθενούς σεληνίου με το διάλυμα της υδροξυλαμίνης έρχεται σε αντίθεση με τα δυναμικά αναγωγής. Η υδροξυλαμίνη έχει την ικανότητα να ανάγει το σελήνιο όμως πραγματοποιείται αργά. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί πρόβλημα στην ανάλυση του σεληνίου διότι μπορεί το σελήνιο να μετατραπεί σε πτητικές ενώσεις και να παρατηρηθεί μείωση της προσδιοριζόμενης ουσίας [Bye R., 1983].



3.5.ζ Μεθοδολογία αναγωγής του τερασθενούς σεληνίου με διάλυμα FeCl₂

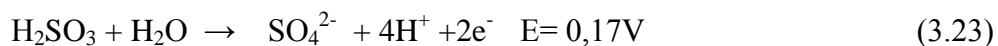
Ο διχλωριούχος σίδηρος FeCl₂ είναι κίτρινη κρυσταλική ένωση, μη τοξική και χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο. Η αναγωγική δράση των ιόντων του σιδήρου είναι ήπια. Κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή του σεληνίου με διχλωριούχο σίδηρο παρατηρείται παράλληλα και συγκαταβύθιση των ιόντων τερασθενές σεληνίου με το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Με την παρουσία του οξυγόνου ο σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή και η παρουσία νερού οδηγεί στον σχηματισμό υδροξειδίου του σιδήρου [Chau Y.K. and Riley J.P. 1964]. Τα ιόντα του σεληνίου προσροφούνται από το δυσδιάλυτο υδροξείδιο του σιδήρου.



Το υδροξείδιο του σιδήρου θεωρείται ένα από τα καλύτερα αντιδραστήρια για την καταβύθιση κατιόντων μετάλλων [Tzeng J.H and Zeitlin H., 1978]. Το τετρασθενές σελήνιο προσροφάται από το υδροξείδιο του σιδήρου και καταβυθίζεται με αποτέλεσμα σημαντική ποσότητα του σεληνίου να μην ανάγεται και να παρεμποδίζεται η ανάλυση του. Η ίδια πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε βασικό περιβάλλον. Η ύπαρξη ιόντων υδροξυλίου οδήγησε στο σχηματισμό υδροξειδίου του σεληνίου και υδροξειδίων άλλων μετάλλων, που υπήρχαν στο διάλυμα ως προσμείξεις, τα οποία καταβυθίστηκαν πάνω στον προσροφητική επιφάνεια (ανακλαστήρα χαλαζία) περιορίζοντας την απορρόφηση του κολλοειδούς σεληνίου. Αντί της χρήσης διχλωριούχου σιδήρου χρησιμοποιήθηκε σκόνη στοιχειακού σιδήρου. Παρατηρήθηκε πάλι μείωση στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου κυρίως λόγω της μη διαλυτότητας του σιδήρου στο υδατικό διάλυμα.

3.5.η Μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου με διάλυμα θειώδους νατρίου

Είναι λευκή, μη σταθερή σκόνη, που αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματίσει θειικό ασβέστιο. Το Na_2SO_3 χρησιμοποιείται στους πολτούς λεύκανσης κατά την κατασκευή χαρτιού και ως σταθεροποιητής χημικών. Είναι αναγωγικό αντιδραστήριο και ελαφρά τοξικό. Πρέπει να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα γιατί προκαλεί σοβαρό ερεθισμό στους ιστούς του σώματος. Η αναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



Η προσθήκη οξέος πρέπει να αποφεύγεται κατά την αναγωγική αντίδραση στο διάλυμα του Na_2SO_3 διότι οδηγεί στην παραγωγή αερίου SO_2 , διαλυτού στο νερό (στους 20°C L όγκος νερού διαλύει 40 όγκους SO_2).



Το SO₂ ιοντίζεται και αποκαθίσταται η ισορροπία:



Το SO₂ που παράγεται παραμένει διαλυμένο και βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα HSO₃⁻ (η ισορροπία είναι μετατοπισμένη αριστερά). Αν όμως θερμανθεί το διάλυμα, εκφεύγει το SO₂ κι έτσι η ποσότητα των ιόντων μειώνεται, οπότε έχουμε αλλοίωση των αποτελεσμάτων. Γι' αυτό αποφεύγουμε τη θέρμανση του διαλύματος.

3.5.θ Μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου με διάλυμα διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδικό νάτριο

Το διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδικό νάτριο είναι ασθενές αναγωγικό αλλά και συμπλοκοποιητής. Είναι ασταθές σε όξινο περιβάλλον και αποσυντίθενται σε αμίνη και διθειούχο άνθρακα. Για το λόγω αυτό το πείραμα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε ελαφρώς όξινο ή βασικό περιβάλλον. Το άλας του διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδίου ανάγει το σεληνιώδες οξύ σε στοιχειακό και οξειδώνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα προϊόντα της αναγωγής είναι αδιάλυτα στο νερό και καταβυθίζονται. Βάση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης η ισορροπίας και πιθανόν η κινητικής της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου H⁺. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αναγωγή και η καταβύθιση του σεληνίου παρατηρείται σε τιμές pH>8 ενώ σε θερμοκρασία 15⁰C και χαμηλότερη η αντίδραση ξεκινάει σε pH=7.

Επίσης η ύπαρξη του διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδικού νατρίου σε βασικό περιβάλλον δημιουργεί διαλυτά χηλικά σύμπλοκα με τα μέταλλα που υπάρχουν στο δείγμα. Μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με περισσότερα από τριάντα μέταλλα

περιλαμβανομένου και του σεληνίου. Η συμπλοκοποίηση του σεληνίου παρεμποδίζει την μετατροπή του σε κolloειδές αιώρημα. Όμως για να αποκτήσει το διάλυμα $pH=7$ πρέπει να προστεθεί ποσότητα υδροξειδίου του νατρίου. Η παρουσία βάσης έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζονται υδροξείδια μετάλλων κυρίως το υδροξείδιο του σιδήρου που καταβυθίζεται πάνω στον ανακλαστήρα παρεμποδίζοντας την απορρόφηση του κolloειδούς αιωρήματος του σεληνίου. Για το λόγω αυτό προτιμάται η διεξαγωγή της αντίδρασης στους $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

Κατά την πειραματική διαδικασία επιλέχθηκαν και πραγματοποιήθηκαν διάφορες μεθόδους αναγωγής του χρυσού. Στη συνέχεια παρατίθενται οι μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν.

3.6.α Μεθοδολογία αναγωγής του χρυσού με κιτρικό άλας

Το κιτρικό άλας δεν είναι καρκινογόνο αλλά κατά την επαφή με το δέρμα ή τα μάτια μπορεί να προκαλέσει τον ερεθισμό τους. Γι' αυτό το λόγω κατά τη διαχείρισή του είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλης προστατευτικής ενδυμασίας, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών. Είναι σώμα στερεό και κρυσταλλώνεται με ένα μόριο νερού. Το κιτρικό οξύ από το οποίο προέρχεται το άλας σε κανονικές συνθήκες είναι σε μορφή άχρωμης κρυσταλλικής σκόνης. Απαντάται είτε σε άνυδρη μορφή είτε σε ένυδρη, η οποία περιέχει ένα μόριο νερού για κάθε μόριο κιτρικού άλατος. Είναι ευδιάλυτο στο νερό, αρκετά διαλυτό στο οινόπνευμα, ενώ δε διαλύεται στον αέρα.

Ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και έχει τις χημικές ιδιότητες των καρβοξυλικών οξέων και των υδροξυενώσεων. Έχει σημείο τήξης $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ όταν θερμαίνεται πάνω από τους $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ αποσυντίθεται δίνοντας ως προϊόντα διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Στο μόριό του φέρει τρία καρβοξύλια και ένα υδροξύλιο. Άρα το κιτρικό οξύ είναι ένα τρικαρβονικό οξύ. Κατά τη θέρμανσή του δίνει αρχικά ακετονοδικαρβονικό οξύ, με απόσπαση μυρμηκικού οξέος, και στη συνέχεια με απόσπαση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) δίνει ακετόνη.

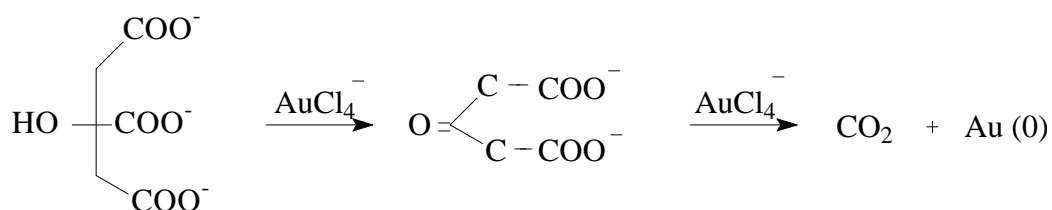
Στις περισσότερες μεθόδους παρασκευής κολλοειδών αιωρημάτων αρχικά παράγονται πρωτογενή σωματίδια τα οποία συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα. Συνήθως συνιστάται η χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων διασποράς για δημιουργία περισσότερων σωματιδίων μικρών διαστάσεων τα οποία δε συσσωματώνονται. Κάποια από τα πιο γνωστά αντιδραστήρια διασποράς είναι τα φυσικά πολυμερή (ζελατίνες, δεξτρίνη), πολύ-ηλεκτρολύτες (αραβικό κόμμι), συνθετικά πολυμερή και πολύ-ηλεκτρολύτες.

Τα αντιδραστήρια διασποράς απορροφούνται στην διεπιφάνεια μεταξύ του στερεού και του διαλύματος και δημιουργούν επίστρωση από μοριακή μεμβράνη και δυσχεραίνει την επαφή μεταξύ των μορίων. Παρόλου που τα αντιδραστήρια αυτά βοηθούν στη δημιουργία σταθερών κολλοειδών διαλυμάτων διασποράς πολλές φορές η ύπαρξη αυτών των ενώσεων στην επιφάνεια των μετάλλων επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Η μεμβράνη που καλύπτει την επιφάνεια των σωματιδίων μειώνει την επιφανειακή τάση και κατά συνέπεια μειώνεται η τάση απορρόφησης των σωματιδίων.

Κατά την αναγωγή του χρυσού από κιτρικό νάτριο δημιουργείται σταθερό ηλεκτροστατικό διάλυμα κολλοειδούς χρυσού χωρίς τη χρήση αντιδραστηρίου διασποράς. Τα πλεονάζοντα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του κιτρικού άλατος απορροφούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων του στοιχειακού χρυσού παρέχουν υψηλή επιφανειακή φόρτιση που παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων κατά τη διαδικασία καταβύθισης [Andreescu. Et al, 2006]. Το κιτρικό νάτριο είναι ήπιο αναγωγικό μέσο και για την ολοκλήρωση της αναγωγική διαδικασία απαιτείται περίπου 45 λεπτά.

Στην μεθοδολογία αυτή το άλας του κιτρικού νατρίου έχει δύο χρήσεις δρα ως αναγωγικό και ως σταθεροποιητής. Το μέγεθος των σωματιδίων του στοιχειακού χρυσού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του κιτρικού άλατος. Ο σχηματισμός του κολλοειδούς αιωρήματος με τη χρήση κιτρικού οξέος δίνεται από την παρακάτω αντίδραση (3.27). Το κιτρικό άλας αρχικά οξειδώνεται σε ακετονοδικαρβονικό οξύ κατά την παρουσία των ιόντων χρυσού. Το ακετονοδικαρβονικό οξύ δρα ως αντιδραστήριο πυρήνωσης, συγκεντρώνοντας γύρω από τα μόρια του, τα μόρια του χρυσού. Κατά την επαφή των μορίων ο χρυσός ανάγεται σε στοιχειακό χρυσό και η δικάρβοξυ κετόνη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Η περίσσεια μορίων του ακετονοδικαρβονικού οξέος παραμένουν στο

διάλυμα δημιουργώντας μια μεμβράνη γύρω από τα μόρια του κολλοειδούς αιωρήματος του χρυσού εμποδίζοντας τη συγχώνευσή τους.



Κιτρικό ανιόν

Ακετονοδικαρβονικό οξύ

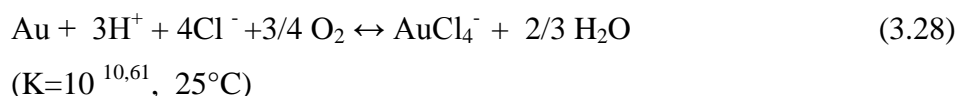
(3.27)

Καθώς σχηματίζονται όλο και περισσότερα άτομα χρυσού γίνεται υπερκορεσμός και ο χρυσός αρχίζει να καταβυθίζεται. Συνήθως με τη μέθοδο αυτή σχηματίζονται σφαιρικά σωματίδια χρυσού διαμέτρου 10-20 nm [He Y.Q. et al , 2005]. Αν μειώσουμε την ποσότητα του κιτρικού άλατος θα ελαττωθεί η ποσότητα των ιόντων του κιτρικού άλατος που σταθεροποιούν το σωματίδια χρυσού με αποτέλεσμα τα μικρά σωματίδια να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα και καταβυθίζονται [Thomas , 1988].

3.6.β Μεθοδολογία αναγωγής του χρυσού με υδροξείδιο του αλουμινίου

Το υδροξείδιο του αλουμινίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό κολλοειδούς αιωρήματος χρυσού. Το HAuCl_4 είναι σταθερό μόνο σε όξινο περιβάλλον ενώ όσο αυξάνεται το pH του διαλύματος εμφανίζει έκδηλη τάση υδρόλυσης. Κατά την προσθήκη του HAuCl_4 στο υδατικό διάλυμα του υδροξειδίου του αλουμινίου σχηματίζεται γλώρο-ύδροξυ σύμπλοκο, $\text{AuCl}_{4-n}(\text{OH})_n$. Στο διάλυμα επομένως συνυπάρχουν σύμπλοκα ιόντα AuCl_4^- και γλώρο-ύδροξυ Au(III) , τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα. Η επιφάνεια του υδροξειδίου του αλουμινίου σε pH=6 είναι θετικά φορτισμένη αυτό έχει ως συνέπεια τα αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα να έλκονται λόγω των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια του υδροξειδίου του αργιλίου. Η αναγωγή του χρυσού μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε απουσία φωτός.

Επομένως το χλώρο-ύδροξυ Au^{3+} αντιδρά με τις ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του υδροξειδίου του αργιλίου και σχηματίζει Al-O-Au δεσμούς με αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των υδροξυλομάδων του Al-OH και του Au-OH. Η αντίδραση αναγωγής του χλωριούχου χρυσού σε υδάτινο περιβάλλον δεν καθίσταται δυνατή λόγω της μεγάλης σταθεράς ισορροπίας και δίνεται από την παρακάτω σχέση.



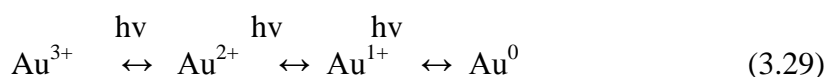
Ως εκ τούτου τα ιόντα AuCl_4^- δεν μπορούν να αναχθούν σε υδατικό διάλυμα. Αν το χλώρο ύδροξυ Au^{3+} δημιουργήσει δεσμούς με δύο υδροξυλομάδες του υδροξειδίου του αργιλίου το δυναμικό αναγωγής πιθανόν να μεταβληθεί λόγω της παραμόρφωσης της δομής του Au^{3+} (διαφορετική γωνία δεσμού μεταξύ του O-Au-O και O-Au, αλλά και διαφορετική απόσταση δεσμού). Συνεπάγεται ότι τα μόρια του νερού σε αυτή την περίπτωση δρουν ως αναγωγικό μέσο και ανάγουν τα ιόντα του τρισθενούς χρυσού σε στοιχειακό. Η παρουσία χλωριούχου νατρίου έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα του στοιχειακού χρυσού που παράγεται [Yokoyama et al, 2001].

3.6.γ Μεθοδολογία αναγωγής του χρυσού με UV ακτινοβολία

Η αναγωγή του χρυσού μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτός με τη χρήση αναγωγικού, με ακτινοβολία UV. Αρχικά διαλύεται ποσότητα $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ σε ποσότητα απιονισμένου νερού. Τα ιόντα του χρυσού που θα αναχθούν βρίσκονται στο διάλυμα ως σύμπλοκα με ιόντα χλωρίου. Κατά την αναγωγή του χρυσού με χημικό αντιδραστήριο ο αριθμός των σωματιδίων του χρυσού που ανάγεται είναι μικρός αρχικά διότι η αναγωγή πραγματοποιείται στην επιφάνεια των σωματιδίων του συμπλόκου που έχουν συσσωματωθεί. Το εσωτερικό μέρος του συσσωματώματος δεν ανάγεται στο αρχικό στάδιο της αναγωγής. Μετά την αναγωγή των επιφανειακών σωματιδίων του χρυσού τα αναγόμενα σωματίδια απομακρύνονται από την επιφάνεια και ακολουθεί η αντίδραση των εσωτερικών σωματιδίων με το αναγωγικό αντιδραστήριο.

Σε αντίθεση η αναγωγή με υπεριώδες ακτινοβολία πραγματοποιείται αφού προηγουμένως είχε υποστεί πλήρης φωτόλυση όλη η ποσότητα του συμπλόκου. Κατά την φωτοαναγωγή με UV ακτινοβολία παράγονται πολυάριθμα μικροσκοπικά σωματίδια στοιχειακού χρυσού. Στο αρχικό στάδιο της φωτόλυσης (90 πρώτα λεπτά) το κolloειδές διάλυμα του χρυσού αποτελείται από ομοιόμορφα σωματίδια. Η ακτινοβόληση του διαλύματος με ακτινοβολία μήκους κύματος 365 nm είναι αναποτελεσματική και δεν σχηματίζεται κolloειδές διάλυμα χρυσού. Σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία σταματάει στο στάδιο δημιουργίας μονοσθενούς χρυσού.

Κατά την πειραματική διαδικασία εφαρμόστηκε ακτινοβολία σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (254 nm και 365 nm). Πιθανώς μηχανισμός της αναγωγής του χρυσού με υπεριώδη ακτινοβολία δίνεται στο παρακάτω σχήμα. Ο χρυσός ανάγεται αρχικά σε δισθενή, μετά σε μονοσθενή και στο τελευταίο στάδιο σε στοιχειακό [Ishizuka H., et al 1992].



3.7 Μέθοδοι αναγωγής του Αρσενικού

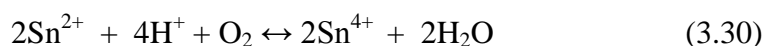
Πραγματοποιήθηκαν μεθοδολογίες για την αναγωγή του αρσενικού. Το αρσενικό είναι άοσμο, γεγονός που κάνει δύσκολη την ανίχνευση του. Είναι πολύ ισχυρό δηλητήριο και σε μεγάλες ποσότητες, μπορεί να σκοτώσει ακαριαία τον άνθρωπο. Επίσης η συνεχής και μακροχρόνια έκθεση στο αρσενικό μπορεί να προκαλέσει αργό θάνατο και άλλες ασθένειες όπως καρκίνο, ασθένειες του ήπατος, και προβλήματα στο νευρολογικό σύστημα. Λόγω της τοξικότητας του μελετήθηκαν μέθοδοι αναγωγής και προσδιορισμού του αρσενικού. Κάποιες από τις οποίες είναι η αναγωγή με ασκορβικό οξύ, υδραζίνη, υδροξυαμμώνιο, ιωδιούχο κάλιο, θειουρία [Hung D.Q et al ,2004]. Η πιο αποτελεσματική μέθοδος ήταν η αναγωγή του αρσενικού με χλωριούχο κασσίτερο. Το ασκορβικό οξύ και το ιωδιούχο κάλιο ανάγουν εύκολα το πεντασθενή αρσενικό σε τρισθενή σε θερμοκρασία δωματίου και

όξινο περιβάλλον αλλά όχι σε στοιχειακό. Η τοξική συμπεριφορά των στοιχείων εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση και από τη χημική μορφή. Το αρσενικό που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση (III) είναι πιο τοξικό από το πεντασθενή αρσενικό .

Μεθοδολογία αναγωγής του πεντασθενούς αρσενικού με χλωριούχο κασσίτερο

Υπάρχουν πολλοί λόγοι να χρησιμοποιείται ο δισθενές κασσίτερος ως αναγωγικό αντιδραστήριο. Ένας από τους σημαντικότερους λόγους είναι ότι ανάγει το αρσενικό ποσοτικά και γρήγορα. Παρουσιάζει κάποιο βαθμό εκλεκτικότητας ως προς το αρσενικό επειδή δεν είναι ισχυρό αναγωγικό και δεν ανάγει ιόντα με χαμηλό δυναμικό αναγωγής. Το δυναμικό αναγωγής του είναι $E^\circ = 0,4 \text{ V}$ το οποίο είναι σχετικά χαμηλό. Έχει περισσότερα πλεονεκτήματα από άλλες ενώσεις του ίδιου είδους διότι καθώς οξειδώνεται μετατρέπεται σε τετραχλωριούχο κασσίτερο που είναι σταθερή ένωση. Ο τετραχλωριούχος κασσίτερος δεν μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω διότι δεν υπάρχει υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης. Άλλο χαρακτηριστικό του αντιδραστηρίου αυτού είναι ότι αντιδρά άμεσα σε θερμοκρασία δωματίου [Yamamoto Y. Et al, 1978].

Υφίσταται ταχεία οξείδωση όταν αποθηκεύεται χωρίς ειδικές προφυλάξεις. Ο χλωριούχος κασσίτερος σταδιακά οξειδώνεται, υδρολύεται και χάνει μέρος από τη δραστηρότητα του και για αυτό και παρασκευάζεται εκ νέου διάλυμα χλωριούχου κασσιέρου κατά την αναγωγική διαδικασία. Η οξείδωση που λαμβάνει χώρα σε όξινο διάλυμα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [Bermezo-Martinez F.1971]:



Και σε αλκαλικό περιβάλλον σύμφωνα με την εξίσωση:



Η ταχύτητα οξείδωσης είναι μεγαλύτερη στο βασικό περιβάλλον και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την οξείδωση

του δισθενούς κασσιτέρου διότι ενώ η ταχύτητα της οξειδωσης αυξάνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται. Το διάλυμα του δισθενή κασσιτέρου μπορεί να αποθηκευτεί σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα για δυο μήνες. Η αναγωγική διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θαλασσινό νερό με μειωμένη όμως απόδοση. Με τη μεθοδολογία αυτή ανάγεται το πεντασθενές αρσενικό σε κολλοειδές αιώρημα όχι όμως το τρισθενές το οποίο είναι πιο τοξικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.1 Φασματοσκοπία ακτίνων X

Στην παρούσα μελέτη ο προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X. Η φασματοσκοπία ακτίνων X (X-Ray Spectroscopy) είναι μια από τις πιο σύγχρονες τεχνικές επιφανειακής και δομικής ανάλυσης. Στηρίχθηκε κυρίως στις αρχικές παρατηρήσεις του Rontgen (1895) που ανακάλυψε τις ακτίνες X. Για την ανακάλυψη αυτή, κέρδισε το βραβείο Nobel το 1901. Η πρώτη σημαντική εφαρμογή της ακτινοβολίας X ήταν στην Ιατρική (ακτινογραφίες και αργότερα στην αξονική τομογραφία).

Επίσης μεγάλη ήταν και η συμβολή στην ανάπτυξη της μεθόδου του: Barkla (1917) που ανακάλυψε το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X, του Moseley (1913) που συνέδεσε στοιχεία ορισμένου ατομικού αριθμού με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής και του von Laue (1914) που ανακάλυψε την περίθλαση τους.

Από το 1950 η φασματοσκοπία ακτίνων X εφαρμόστηκε στην ποσοτική και ποιοτική χημική ανάλυση, οπότε και κυκλοφορούν στο εμπόριο τα αντίστοιχα φασματόμετρα. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDS, wavelength-dispersive spectrometers) και έπειτα τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (EDS, energy dispersive spectrometers).

Η περιοχή του φάσματος στην οποία τα φασματόμετρα λειτουργούν ικανοποιητικά περιλαμβάνει μήκη κύματος 0,2 μέχρι 20 °Α όπου αντιστοιχούν σε ενέργειες 60 μέχρι 0,6keV αντίστοιχα. Μπορούν να αναλυθούν φασματικές γραμμές που αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια των στοιβάδων K και L των περισσότερων στοιχείων καθώς και σε ηλεκτρόνια της στοιβάδας M των στοιχείων με μεγάλους ατομικούς αριθμούς.

4.2 Διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X

Μια τυπική διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X αποτελείται από δύο βασικά μέρη: μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (Σωλήνας ακτίνων X ή κάποιο ραδιοϊσότοπο) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερογενούς ακτινοβολίας. Το σύστημα ανίχνευσης περιλαμβάνει: α) ανιχνευτή β) τον ενισχυτή γ) ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και δ) έναν H/Y.

4.3 Αρχή Λειτουργίας της Φασματοσκοπίας XRF

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

1) Αρχικά ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο). Η ενέργεια των φωτονίων που συγκρούεται με το ηλεκτρόνιο πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων στις στιβάδες αυτές. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιείται η εκπομπή ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου. Η αρχική διέγερση, γίνεται με ακτίνες X, η ενέργεια των οποίων είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα.

2) Η οπή που δημιουργείται συμπληρώνεται από ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων. Η μετάπτωση των ηλεκτρονίων συνοδεύεται από εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ακτίνων X (ακτινοβολία φθορισμού) η οποία είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των δυο ηλεκτρονίων. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα σε δυο επίπεδα ενός στοιχείου είναι συγκεκριμένη, γεγονός που καθιστά δυνατό το προσδιορισμό του στοιχείου αυτού μετρώντας την ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπονται. Η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται είναι χαρακτηριστική της ποσότητας του στοιχείου που αναλύεται. Η ταυτοποίηση των στοιχείων πραγματοποιείται με τη μέτρηση της ενέργειας των φωτονίων που εξέρχονται από ένα δείγμα, ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται στην μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας. [Κονσολάκης Μ]

4.4 ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Η πιο διαδομένη πηγή ακτίνων X είναι ο σωλήνας ακτίνων X χαμηλής ισχύος, όπου πραγματοποιείται απότομη επιβράδυνση ταχέως κινούμενων φορτισμένων σωματιδίων. Σε μικρότερο βαθμό χρησιμοποιούνται σαν πηγές ραδιοϊσότοπα ή φορτισμένα σωματίδια (σωματίδια α , πρωτόνια, ηλεκτρόνια).

Σωλήνες ακτίνων X

Αρχή λειτουργίας

Κατά τη θέρμανση ενός χημικού στοιχείου, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από το νήμα της θερμαινόμενης καθόδου τα οποία επιταχύνονται κάτω από την επίδραση υψηλού δυναμικού. Τα ηλεκτρόνια κατά την πρόσπτωση στην άνοδο επιβραδύνονται μετατρέποντας μεγάλο μέρος της κινητικής ενέργειας σε θερμότητα γιατί προκαλεί ταλαντώσεις των ατόμων, και το υπόλοιπο μέρος μετατρέπεται σε ακτίνα X λόγω διέγερση και αποδιέγερση των ατόμων. Η πτώση των ηλεκτρονίων προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας της ανόδου και για αυτό πρέπει να ψύχεται συνέχεια με νερό ή αέρα. Οι παραγόμενες ακτίνες-X εξέρχονται από τον σωλήνα δια μέσου ενός παραθύρου Be, υλικό με χαμηλή απορρόφηση ακτίνων-X.

Επιλογή πηγής Μολυβδαινίου

Για την ανάλυση του σεληνίου και του χρυσού ήταν απαραίτητη η επιλογή της κατάλληλης πηγής. Η ενέργεια ιονισμού της στοιβάδα $K\alpha$ του σεληνίου είναι 11,221 keV και του χρυσού η ενέργεια ιονισμού της στοιβάδα $L\alpha_1$ είναι 9,711 keV. Από τις πηγές που παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα επιλέχτηκαν η πηγή του Μολυβδαινίου διότι διαθέτει την απαραίτητη ενέργεια για να ιονίσει την $K\alpha$ στοιβάδα του Se (γεγονός που δε συμβαίνει με την πηγή του Cu) δεν επικαλύπτει τις κορυφές των προσδιοριζόμενων στοιχείων (γεγονός που δε συμβαίνει με την πηγή Am) .

Πίνακας 4.1 Ενέργεια παραγόμενων ακτίνων (keV) σε διάφορες πηγές

| Πηγές | Ενέργεια παραγόμενων ακτίνων (keV) |
|-------|---------------------------------------|
| Cu | 8,027 |
| Am | 59,5 |
| Mo | 17,373 |

4.5 ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Ανιχνευτές στερεής κατάστασης (Solid-state detectors)

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive XRF) η ανίχνευση των ακτίνων X πραγματοποιείται με ανιχνευτές στερεής κατάστασης. Μέσα στον ανιχνευτή ο διαχωρισμός των ακτίνων γίνεται βάση της ενέργειας που έχουν. Ανιχνευτές στερεής κατάστασης χρησιμοποιούνται κατά παράδοση λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας που έχει ως συνέπεια τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης των στοιχείων του δείγματος.

Οι ανιχνευτές περιέχουν ένα κρύσταλλο από ημιαγώγιμο υλικό, ο οποίος ψύχεται με υγρό άζωτο. Χρησιμοποιούνται είτε κρύσταλλοι πυριτίου (Si) με προσμίξεις λιθίου (Li), είτε κρύσταλλοι υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe). Όταν μια ακτίνα X εισχωρήσει σε ένα τέτοιο κρύσταλλο, απορροφάται μεταφέροντας έναν αριθμό ηλεκτρονίων στην στοιβάδα αγωγής. Εφαρμόζοντας αρνητικό δυναμικό (-500V) στο μπροστινό μέρος του κρυστάλλου, τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στιγμιαία και ρεύμα διαρρέει στιγμιαία τον κρύσταλλο. Αυτό το ρεύμα είναι ανάλογο με την ενέργεια των ακτίνων X που εισέρχονται στον αναλυτή. Το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί έναν ηλεκτρικό παλμό το ύψος του οποίου μπορεί να ψηφιοποιηθεί και να αποθηκευτεί στη μνήμη ενός πολυκαναλικού αναλυτή ύψους παλμών. Με τον τρόπο αυτό γίνεται ο διαχωρισμός των ακτίνων X ανάλογα την ενέργειά τους.

Για την αποφυγή εισόδου άλλων ουσιών από το περιβάλλον πάνω στον ανιχνευτή, χρησιμοποιείται διάταξη κενού ή ο ανιχνευτής είναι κλειστός με παράθυρο από βηρύλλιο, που είναι διαπερατό από τις ακτίνες X. Ένα μειονέκτημα των ανιχνευτών αυτών είναι ότι χρειάζονται να βρίσκονται σε χαμηλή θερμοκρασία, για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται υγρό άζωτο (σε δοχεία dewar) για την ψύξη τους.

Ανιχνευτές ιονισμού και ανιχνευτές σπινθηρισμού.

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X διασποράς μήκους κύματος (Wave Disperse XRF), η ανίχνευση γίνεται αφού προηγουμένως οι παραγόμενες από το δείγμα ακτίνες X διαχωριστούν με βάση το μήκος κύματος. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα και την εξίσωση του Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) που ισχύει στην περίπτωση συμβολής των κυμάτων. Στη μέθοδο αυτή η ανίχνευση των ακτίνων X πραγματοποιείται είτε με τη χρήση αναλογικών μετρητών (proportional counters) είτε με μετρητές σπινθηρισμού (scintillation counters).

4.6 Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση:

Η φασματοσκοπία ακτίνων X έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύσει σε σύντομο χρόνο ποιοτικά και ποσοτικά το σύνολο των στοιχείων δείγματος άγνωστης φύσης και σύστασης. Η ποιοτική ανάλυση είναι αρκετά γρήγορη, μέσα σε 1-10 min, είναι δυνατόν να προσδιορισθούν δεκάδες στοιχεία σε ένα δείγμα χωρίς καμία προκατεργασία.

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

Μεταξύ των φασματικών γραμμών της ίδιας σειράς συνήθως η γραμμή με την μεγαλύτερη ένταση επιλέγεται για την εκτίμηση της παρουσίας ενός στοιχείου. Η ενέργεια ή το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας καθορίζει το στοιχείο (ποιοτική ανάλυση), ενώ η ένταση της ακτινοβολίας καθορίζει την συγκέντρωση του στοιχείου (ποσοτική ανάλυση).

Η ποσοτική ανάλυση είναι στις περισσότερες περιπτώσεις πιο περίπλοκη. Η ένταση των ακτίνων-Χ που καταγράφονται για ένα στοιχείο εξαρτώνται όχι μόνο από τη συγκέντρωση του αλλά και από τη βασική σύσταση του δείγματος (μήτρα). Διαφορετική σύσταση προκαλεί διαφορετική απορρόφηση και κατά συνέπεια διαφορετική ένταση ακόμα και όταν η συγκέντρωση του αναλυόμενου στοιχείου παραμένει ίδια. Το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση των κατάλληλων προτύπων είτε με ανάπτυξη κατάλληλου λογισμικού για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων.

Ένας ποσοτικός προσδιορισμός περιλαμβάνει τρία στάδια:

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

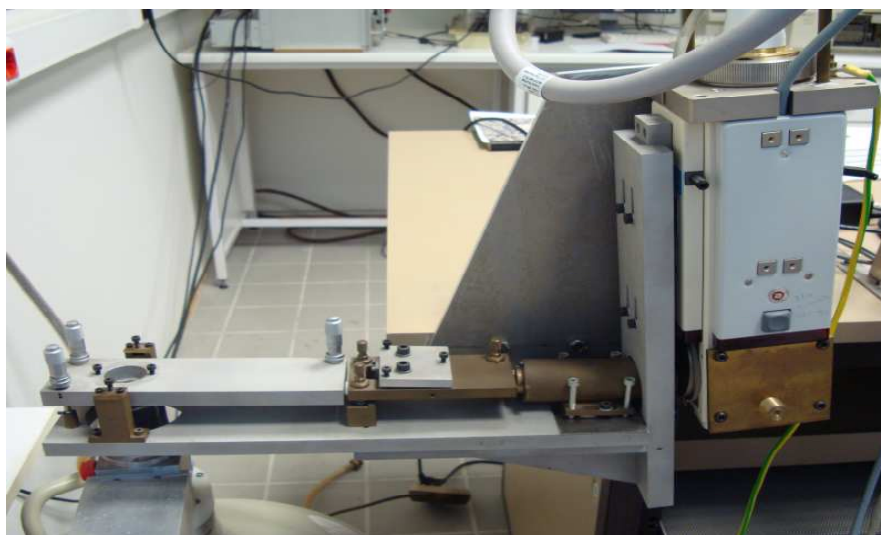
4.7 Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ ολικής ανάκλασης (TXRF)

Μεγάλη εφαρμογή έχει εμφανίσει την τελευταία δεκαετία η τεχνική της ολικής ανάκλασης (Σχήμα 4.1). Η μέθοδος ολικής ανάκλασης φθορισμού ακτίνων Χ (TXRF) είναι μια νέα και σημαντική μέθοδος και παρουσιάζει μεγάλη επιτυχία στην στοιχειακή ανάλυση. Είναι μια οικονομική μέθοδος που παρέχει αξιόπιστα αναλυτικά αποτελέσματα όσο αφορά την ανάλυση μετάλλων σε υγρά και στερεά δείγματα. Ο χρόνος ανάλυσης ανά δείγμα είναι μικρός, συνήθως (100-600s) και το όριο ανίχνευσης είναι της τάξης των $10\text{-}50 \text{ ng.mL}^{-1}$. Η πιο συνηθισμένη TXRF ανάλυση βασίζεται στην εναπόθεση μικρής ποσότητας διαλύματος (λίγα μικρό-λιτρα) στο κέντρο των ανακλαστήρων. Μετά τη ξήρανση του διαλύματος ακολουθεί ανάλυση. Έχουν

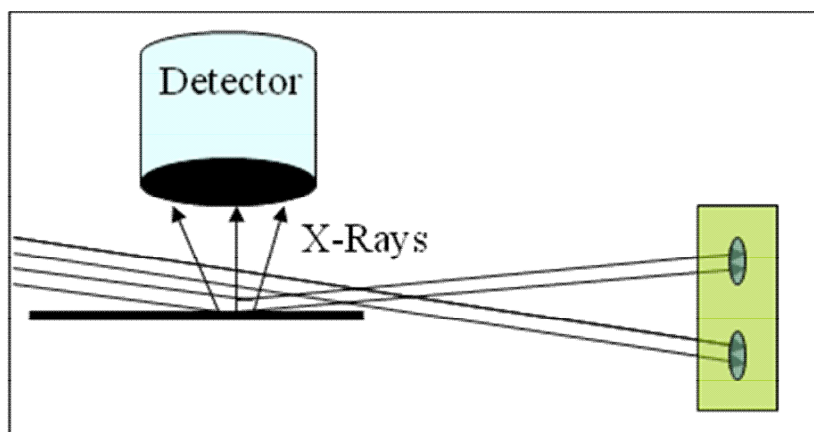
χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά ως ανακλαστήρες όπως χαλαζίας. Προτιμάται η χρήση χαλαζία λόγω των ιδιοτήτων τους (καθαρότητα, υψηλή ανάκλαση).

Η ιδιαιτερότητα του φαινομένου της ολικής ανάκλασης σχετίζεται κυρίως με τη μεγάλη γωνία πρόσπτωσης της διεγείρουσας δέσμης. Στο σχήμα 4.2 έχουμε χαρακτηριστική απεικόνιση του φαινομένου ολικής ανάκλασης ακτίνων X με το χαρακτηριστικό διπλό ίχνος που δημιουργείται σε φθορίζουσα επιφάνεια Στην τεχνική ολικής ανάκλασης το δείγμα τοποθετείται πάνω σε κατάλληλες ανακλαστικές επιφάνειες (επίπεδο γυαλί χαλαζία) και αναλύεται. Με την τεχνική της ολικής ανάκλασης μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των πρωτογενών ακτίνων X που εισχωρούν στον ανιχνευτή, άρα και ο θόρυβος από αυτές. Επίσης επιτυγχάνονται καλύτερα όρια ανίχνευσης που φθάνουν στην περιοχή των ppb.

Λόγω της διείσδυσης των ακτίνων X σε μικρό βάθος η τεχνική χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της σύνθεσης και δομής επιφανειακών στρωμάτων. Η τεχνική της ολικής ανάκλασης εφαρμόζεται κυρίως στην ανάλυση υγρών δειγμάτων. Με την πάροδο του χρόνου η τεχνική της ολικής ανάκλασης αναπτύσσεται διαρκώς και τείνει να καταλάβει κυρίαρχη θέση ανάμεσα στις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπία.



Σχήμα 4.1 Διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X ολικής ανάκλασης



Σχήμα. 4.2 Χαρακτηριστική απεικόνιση του φαινομένου ολικής ανάκλασης ακτίνων X με το χαρακτηριστικό διπλό ίχνος που δημιουργείται σε φθορίζουσα επιφάνεια

4.8 Λογισμικό

Η ολοκλήρωση των φασμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση του λογισμικού OXFORD WIN-MCA. Με τη χρήση του προγράμματος αυτού επεξεργάζονται τα φάσματα και πραγματοποιείται ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Με τη χρήση του προγράμματος μας δίνεται η δυνατότητα επιλογής παρουσίασης του φάσματος είτε σε γραμμική είτε σε λογαριθμική μορφή. Επίσης παρέχονται πληροφορίες για την προέλευση του φάσματος, τον πραγματικό και νεκρό χρόνο ακτινοβολήσης επί τις εκατό.

4.9 Πλεονεκτήματα των τεχνικών ανάλυσης με φθορισμομετρία ακτίνων X

- ♦ Χαμηλό όριο ανίχνευσης, που οφείλονται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης των ακτίνων X από το υπόστρωμα
- ♦ μη καταστροφική μέθοδο, με υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία
- ♦ είναι πολυστοιχειακή, επιτυγχάνει ταυτόχρονο και γρήγορο προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον Περιοδικό Πίνακα (από

το Νάτριο μέχρι το Ουράνιο)

- ◆ Δυνατότητα επιφανειακών αναλύσεων
- ◆ Επιτυγχάνεται ανίχνευση εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων μάζας (ppm για την EDXRF και λίγες δεκάδες ppb για την TXRF)
- ◆ Απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων.
- ◆ Η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή και ο χρόνος λήψης των φασμάτων είναι μικρός (100-600s).
- ◆ Χαμηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας [Hatzistavros et al, 2007]

Μειονεκτήματα

- ◆ Μη δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων με χαμηλό ατομικό αριθμό ($Z < 11$)
- ◆ Ομογενοποίηση δειγμάτων

Τα χαμηλά επιτρεπτά όρια του σεληνίου και η ύπαρξη άλλων ιόντων σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε σχέση με τη συγκέντρωση του σεληνίου καθιστεί την ανάλυση αρκετά δύσκολη ακόμα και με τις συνήθεις μεθόδους ανάλυσης της TXRF. Κυρίως στο θαλασσινό νερό λόγω της ύπαρξης υψηλής συγκέντρωσης ιόντων η χρήση της TXRF με την τεχνική της εναπόθεσης μικροσταγόνας στον ανακλαστήρα, ξήρανσης και ακτινοβολήσης δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω του υψηλού φασματικού υποβάθρου που εμφανίζει. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η μεθοδολογία με τη χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων και τη μέθοδο της TXRF.

4.10 Εφαρμογές της τεχνικής XRF

Η τεχνική XRF είναι μια από τις πιο σύγχρονες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού ατόμων. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στη δυνατότητα της να αναλύει απ'ευθείας στερεά δείγματα που δεν έχουν υποστεί καμία ειδική κατεργασία και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Παρακάτω αναφέρονται τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η τεχνική XRF:

- ◆ Περιβαλλοντική ρύπανση: συντελεί στον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, ατμόσφαιρα κλπ.
- ◆ Ιατρική και βιολογία: Πραγματοποιεί στοιχειακή μικροανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στην περίπτωση αυτή η διέγερση του δείγματος γίνεται με ταχεία ηλεκτρόνια. Ανάλυση τροφών για ζώα, νερού και αέρα.
- ◆ Γεωλογία και ορυκτολογία: Βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση εδαφών, πετρωμάτων κλπ. Συνήθως η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει κονιορτοποίηση για να αποφευχθούν μακροσκοπικές ανομοιογένειες.
- ◆ Μεταλλουργία και χημική βιομηχανία: Επιτυγχάνει τη διασφάλιση ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών, διαδικασιών και τελικών προϊόντων. Χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση του χάλυβα και άλλων κραμάτων.
- ◆ Βιομηχανία καυσίμων: Επιτυγχάνει τον προσδιορισμό της καθαρότητας καυσίμων (π.χ. ανίχνευση θείου σε βενζίνη) και προσδιορισμό προσθετικών σε λιπαντικά λάδια.
- ◆ Χημεία τροφίμων: Συντελεί στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τρόφιμα.
- ◆ Αρχαιομετρία: Με τη χρήση φορητών διατάξεων XRF πραγματοποιούνται μελέτες σε μουσεία και χώρους αρχαιολογικών ανασκαφών. Η ανάλυση αρχαίων αντικειμένων και κεραμικών συντελεί στην εύρεση της χημικής σύστασης των αντικειμένων με ευρύτερο σκοπό την ιστορική μελέτη και την αναστήλωση των αρχαιολογικών χώρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1.α. Παρασκευή Διαλύματος του Σεληνίου

Διαλύματα ιόντων τετρασθενούς σεληνίου συγκεκριμένων συγκεντρώσεων παρασκευάζονται με τη διάλυση προτύπου διαλύματος οξειδίου του σεληνίου (SeO_2 1000 ppm Titrisol Merck Art 9915) σε ορισμένο όγκο απιονισμένου νερού. Οι συγκεντρώσεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας είναι 1 έως 500 ppb. Στα περισσότερα πειράματα χρησιμοποιούνται διαλύματα σεληνίου 500 ppb, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη διάλυση 500 μL πρότυπου διαλύματος Se (1000 ppm) σε 1000 mL νερού. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος σε ειδική συσκευή έτσι ώστε τα ιόντα σεληνίου να διαχυθούν σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιείται πλαστικό ποτήρι ζέσεως για να αποφευχθεί η απορρόφηση ιόντων στα τοιχώματα των γυάλινων ποτηριών. Τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν στο ψυγείο για αρκετούς μήνες χωρίς σημαντική αλλοίωση. Εκτός από το πόσιμο νερό χρησιμοποιήθηκε εμφιαλωμένο νερό και θαλασσινό.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για την παρασκευή του διαλύματος ιόντων εξασθενούς σεληνίου. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα H_2SeO_4 (40% κ.β. σε νερό, sigmaaldrich 481513). Για την προετοιμασία 50 mL διαλύματος σεληνικού οξέος 1000 ppm προστέθηκαν 0,163 mL του παραπάνω διαλύματος σε 50 mL απιονισμένου νερού. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία προετοιμάστηκαν με αρραίωση πρότυπου διαλύματος.

Για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων του σεληνίου χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις (S)-2-άμινο-4-(μέθυλο-σελήνο) βουτυρικού οξέος [(S)-2-amino-4-(methylseleno) butyric acid] και του διμέθυλο δισελενιούχο [(dimethyl-diselenid)]. Διμέθυλο δισελενιούχο διάλυμα 5 ppm παρασκευάστηκε με την αρραίωση του αρχικού διαλύματος συγκέντρωσης 96% κ.β. Το πρότυπο δείγμα του (S)-2-άμινο-4-(μέθυλο-σελήνο) βουτυρικού οξέος είναι σε μορφή πούδρας και για την απόκτηση διαλύματος 5ppm διαλύθηκαν 0,0033 g της ουσίας σε 250 mL νερού.

5.1.β. Παρασκευή Διαλύματος του Χρυσού

Σε ορισμένο όγκο απιονισμένου νερού δημιουργούμε γνωστές συγκεντρώσεις Χρυσού. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιούνται διαλύματα συγκέντρωσης 500 ppb. Η παρασκευή διαλύματος τρισθενούς χρυσού πραγματοποιήθηκε με την αραιώση διαλύματος Gold Atomic Spectrometry standard solution $H[AuCl_4]$ συγκέντρωσης 1000ppm (Fluka:50766). Ακολουθεί πολύ καλή ανάδευση του διαλύματος σε συσκευή ανάδευσης έτσι ώστε στο διάλυμα να υπάρχει καλή διάχυση των ιόντων Χρυσού σε όλη την έκταση του διαλύματος. Ανάλογα παρασκευάζονται και όλες οι άλλες πρότυπες συγκεντρώσεις (0,20,40,60 και 100 ppb) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα γραμμικότητας.

Τα διαλύματα παρασκευάζονται σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως για να αποφευχθεί η ανταλλαγή ιόντων που πιθανόν να πραγματοποιηθεί με τα τοιχώματα των γυάλινων ποτηριών. Τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν σε χαμηλή θερμοκρασία (ψυγείο) για αρκετούς μήνες χωρίς σημαντική αλλοίωση. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για την παρασκευή διαλυμάτων σεληνίου σε πόσιμο και θαλασσινό νερό.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ.

5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΣΕΛΗΝΙΟΥ.

5.2.α Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση 6M HCl

Διάλυμα 20mL HCl 6M παρασκευάζεται με αραιώση πυκνού διαλύματος HCl 9 M. Το διάλυμα μεταφέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως όπου προστίθεται κατάλληλη ποσότητα Σεληνίου (1000 ppm) ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 500ppb. Αφού προηγηθεί η ανάδευση του διαλύματος μεταφέρεται σε θερμαντική πλάκα. Για τη μείωση του χρόνου παραμονής στη θερμαντική πλάκα, η πλάκα ήταν ήδη ζεστή. Το διάλυμα θερμαίνεται για 10 λεπτά από τα οποία μόνο τα 5 λεπτά βράζει. Λόγω

της τοξικότητας του διαλύματος είναι απαραίτητη η κάλυψη της ανοιχτής επιφάνειας του ποτηριού με ύαλο ωρολογίου. Επίσης λόγω του έντονου βρασμού με τη χρήση της υάλου ωρολογίου δεν ελαττώνεται ο όγκος του διαλύματος που θα προκαλούσε πρόβλημα στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Κατά το βρασμό του σεληνίου στο υδροχλωρικό διάλυμα 6 M ανάγεται όλη η ποσότητα του εξασθενούς σε τετρασθενές. Η αναγωγή του SeO_4^{2-} σε SeO_3^{2-} εξαρτάται από το χρόνο αντίδρασης, από τη συγκέντρωση του οξέος και τον όγκο του διαλύματος. Ο χρόνος των δέκα λεπτών που επιλέχτηκε ήταν αρκετός για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού περισσότερο από 4 M δεν παρουσίασε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση της αντίδρασης και ο όγκος του διαλύματος ήταν ικανοποιητικός [Robberecht H. and Van Grieken R., 1983]. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η παρατεταμένη θέρμανση οδηγεί στην αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου σε στοιχειακό σελήνιο. Για την αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου που παρασκευάστηκε σε στοιχειακό παρατείνεται ο βρασμός του διαλύματος για άλλα 30 λεπτά ή ακολουθείται η πειραματική διαδικασία αναγωγής με ασκορβικό οξύ που αναφέρεται παρακάτω [Aretaki I and Kallithrakas-Kontos N, 2009].

5.2.β Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση θειουρίας

Αρχικά πρέπει να τονιστεί ότι τα σκεύη που γίνονται οι αντιδράσεις πρέπει να είναι προσεχτικά καθαρισμένα πριν γίνει η ανάλυση του σεληνίου, κυρίως όταν τα σκεύη αυτά δεν είναι καινούργια αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά. Η αρχική πλύση πραγματοποιείται με σαπούνι και τρίψιμο με ψήκτρα. Έπειτα ξεπλένονται με νερό και αφήνονται να στεγνώσουν. Για τη πλήρη απομάκρυνση κατάλοιπων γίνεται πλύση με ακετόνη.

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως των 100 mL προσθέτουμε διάλυμα σεληνίου 500 ppb και διαλύουμε 1 mL πυκνού θειικού οξέος. Επιλέγεται αναλυτικώς καθαρό θειικό οξύ ώστε να μην περιέχει προσμείξεις σεληνίου. Το θειικό οξύ είναι απαραίτητο για την αποτελεσματική αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου σε τετρασθενές. Έπειτα προστίθενται αργά 0,1g θειουρίας υπό ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα μεταφέρεται στην θερμομαντική πλάκα όπου έχει ρυθμιστεί στους 180 °C με μέτρια ανάδευση (στο

διάλυμα έχει προστεθεί ειδικός μαγνήτης). Η θέρμανση διαρκεί δέκα λεπτά. Για την αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου είναι απαραίτητο να θερμανθεί το διάλυμα μέχρι το σημείο βρασμού. Το ποτήρι απομακρύνεται με προσοχή από τη θερμαντική συσκευή και αφαιρείται ο μαγνήτης. Τοποθετείται στον απαγωγό μέχρι να αποκτήσει τη θερμοκρασία του δωματίου. Για την περαιτέρω αναγωγή του τετρασθενούς σε στοιχειακό ακολουθεί η πειραματική διαδικασία με ασκορβικό οξύ [Toda Eiji and Hioki Akihary, 1995] [Robberechtn H. And Van Grieken E. 1980].

5.2.γ Αναγωγή εξασθενούς σεληνίου με χρήση KI-θειουρία

Σε 20 mL διαλύματος σεληνίου 500ppb προσθέτουμε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος ώστε να προκύψει όξινο περιβάλλον $pH=0$. Προσθέτουμε τμηματικά 0,7g ιωδιούχου καλίου και μετά από λίγα λεπτά 0,1 g θειουρίας. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα των αντιδραστηρίων. Το διάλυμα που προέκυψε μεταφέρεται στη θερμαντική πλάκα και ο βρασμός του διαλύματος διήρκησε 10 λεπτά. Για να μειωθεί η εξάτμιση του διαλύματος το ποτήρι σκεπάζεται με μεμβράνη. Εν συνεχεία απομακρύνονται από τη θερμαντική πλάκα και τοποθετούνται στον απαγωγό. Το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει για δέκα λεπτά μέχρι να αποκτήσει τη θερμοκρασία του δωματίου.

Κατά την προσθήκη των ιόντων ιωδίου στο διάλυμα του σεληνίου παρατηρούμε ότι το διάλυμα χρωματίζεται ελαφρώς κίτρινο. Ο χρωματισμός του διαλύματος οφείλεται στην οξειδωση των ιόντων του ιωδίου σε στοιχειακό ιώδιο. Ακολουθεί προσθήκη 0,4 g διαλύματος ασκορβικού οξέος και το διάλυμα αποχρωματίζεται κατευθείαν. Το ασκορβικό οξύ ανάγει το στοιχειακό ιώδιο πάλι σε ανιόντα ενώ το ίδιο οξειδώνεται σε αφυδρογονωμένο ασκορβικό οξύ. Η αντίδραση αυτή συμβάλει στην τροφοδότηση του διαλύματος με ανιόντα ιωδίου που εκ νέου ανάγουν ποσότητα σεληνίου αρχικά σε τετρασθενές σεληνίο και έπειτα η περίσσεια ασκορβικού οξέος το μετατρέπει σε στοιχειακό. Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε σε απιονισμένο νερό χωρίς την προσθήκη υδροχλωρικού, όμως η απόδοση της αντίδρασης ήταν μειωμένη.

Σημείωση: Μετά τη παρασκευή του κολλοειδούς διαλύματος του σεληνίου ακολουθεί το στάδιο απορρόφησης του σεληνίου που αναφέρεται λεπτομερώς στην ενότητα 3.

5.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΟΥΣ ΣΕΛΗΝΙΟΥ ΣΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ

5.3.a Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με ασκορβικό οξύ

Στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία το στάδιο της οξειδωσης και της απορρόφησης του κολλοειδούς σεληνίου γίνονται ταυτόχρονα. Σε κάθε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 5mL διαλύματος σεληνίου 500ppb τοποθετούμε ένα ανακλαστήρα από χαλάζια. Ο ανακλαστήρα πριν βυθιστεί στο διάλυμα έχει καθαριστεί με ακετόνη. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,12 g ασκορβικού οξέος και το διάλυμα τοποθετείται σε συσκευή ανάδευσης. Ως ταχύτητα ανάδευσης επιλέγονται 144 στροφές/ λεπτό. Η ποσότητα του αναγωγικού αντιδραστηρίου που προστέθηκε είναι επαρκή για την αναγωγική αντίδραση. Το διάλυμα του ασκορβικού οξέος δεν είναι σταθερό όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Για αυτό είναι προτιμότερο να παρασκευαστεί νέο διάλυμα ασκορβικού οξέος.

Η αναγωγική διαδικασία ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά. Το διάλυμα παραμένει στη συσκευή ανάδευσης και η διαδικασία απορρόφησης πραγματοποιείται σε 45 λεπτά. Τα ασκορβικό οξύ είναι ασταθές σε υψηλές θερμοκρασίες, για αυτό η αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για την επίτευξη υψηλής απόδοσης της αντίδρασης το pH του διαλύματος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών pH=2-5. Η παρουσία χλωριούχου νατρίου δεν παρεμποδίζει τον προσδιορισμό του σεληνίου και η αναγωγή του σεληνίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θαλασσινό νερό. Ενώ το σεληνιώδες οξύ Se^{4+} μπορεί να αναχθεί ποσοτικά με τη χρήση ασκορβικού οξέος σε στοιχειακό σελήνιο, το σεληνικό οξύ Se^{6+} ανάγεται αργά ή καθόλου.

α)



β)



γ)



Σχήμα 5.1 α) Παρασκευή διαλύματος Σεληνίου 500ppb β) εμφύπτιση ανακλαστήρα στο διάλυμα γ) προσθήκη 0,125 g ασκορβικού οξέος

5.3.β Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με θειική υδραζίνη

Σε γυάλινο ποτήρι των 100 mL προσθέτουμε 20 mL διαλύματος σεληνίου συγκέντρωσης 500 ppb και κατάλληλη ποσότητα HCl ώστε να προκύψει διάλυμα pH= 0. Το διάλυμα μεταφέρεται σε υδρόλουτρο και θερμαίνεται στους 60 °C για 10 λεπτά. Το ποτήρι σκεπάζεται με ύαλο ωρολογίου για να αποφευχθεί η ελάττωση του όγκου με συνέπεια την αποφυγή της αλλοίωσης της συγκέντρωσης του διαλύματος. Μετά την πάροδο των δέκα λεπτών προστίθενται 0,219 g θειική υδραζίνη και

ακολουθεί γρήγορη ανάδευση για την επίτευξη ομογενοποίησης. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 60 °C και το διάλυμα παραμένει για άλλα 20 λεπτά ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της οξείδωσης [Sherratt J and Conchie E. , 1969].

Στη συνέχεια το ποτήρι απομακρύνεται από το υδρόλουτρο και τοποθετείται στον απαγωγό μέχρι να αποκτήσει περίπου τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η μείωση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα και η χρήση απαγωγού είναι απαραίτητη λόγω του πυκνού υδροχλωρικού που χρησιμοποιήθηκε. Επιλέχθηκε γυάλινο ποτήρι ζέσεως παραβλέποντας τυχόν απορρόφηση του κολλοειδούς στα τοιχώματα της επιφάνειας, εξαιτίας της μεγάλης οξύτητας του διαλύματος.

5.3.γ Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με υδροχλωρική υδροξυλαμίνη

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20mL διαλύματος HCl pH=0 και συγκεντρώσεως σεληνίου 500ppb προσθέτουμε 2mL διαλύματος υδροχλωρική υδροξυλαμίνη συγκέντρωσης 50% κ.β. σε νερό. Η χρήση υδροχλωρικού είναι απαραίτητη για την αναγωγική διαδικασία. Ακολουθεί καλή ανάδευση του διαλύματος ώστε να παραχθεί ομοιογενές μείγμα χωρίς την παρουσία αδιάλυτου αναγωγικού. Το ποτήρι προτού μεταφερθεί στο υδρόλουτρο καλύπτεται με ύαλο ωρολογίου για την αποφυγή ατυχήματος. Το διάλυμα θερμαίνεται στους 80 °C για 1 ώρα για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του σεληνίου [Gubels R. And Dams R., 1972].

Η θερμοκρασία του νερού στο υδατόλουτρο έχει ρυθμίσει στους 80 °C. Το ψηφιακό θερμόμετρο που στηρίζεται σε ειδικό έλασμα στο περίβλημα του υδατόλουτρου, είναι βυθισμένο στο νερό και μας δείχνει τη θερμοκρασία του. Η στάθμη του νερού στο υδατόλουτρο πρέπει να υπερβαίνει τη στάθμη του διαλύματος μέσα στο ποτήρι ζέσεως. Όταν η στάθμη του νερού είναι χαμηλότερα προστίθεται κι άλλη ποσότητα νερού. Για να μην υπερβεί η θερμοκρασία του διαλύματος τους 80 °C, όταν η ένδειξη του θερμομέτρου που είναι βυθισμένο στο διάλυμα υπερβεί τους 80 °C, τότε ρυθμίζουμε τη συσκευή σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Έπειτα απομακρύνεται από το υδατόλουτρο και παραμένει στον απαγωγό για μερικά λεπτά ώσπου να αποκτήσει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος [Oyamada N., Ishizaki M., 1986].

5.3.δ Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με FeCl_2

Σε 20 mL διαλύματος σεληνίου 500ppb διαλύονται 0,52 g χλωριούχου σιδήρου (II). Το διάλυμα χρωματίζεται ελαφρώς κίτρινο εξαιτίας της παρουσίας ιόντων τρισθενούς σιδήρου που δημιουργούνται από την οξείδωση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου. Το ποτήρι μεταφέρεται στη συσκευή ανάδευσης όπου τοποθετείται και αφήνεται για 2 ώρες. Η ανάδευση βοηθάει στην ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος σε όλη την έκταση του ποτηριού δίνοντας την κατάλληλη κινητικότητα σε όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Η συγκεκριμένη συσκευή ανάδευσης λειτουργεί σε διάφορες ταχύτητες. Η ταχύτητα που χρησιμοποιήσαμε στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν μεσαία διότι σε χαμηλές ταχύτητες δεν έχουμε καλή ανάδευση και σε πολύ υψηλές ταχύτητες παρεμποδίζεται η καταβύθιση του κολλοειδούς σεληνίου.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά ποτήρια για τη διεξαγωγή της αναγωγικής διαδικασίας. Το pH του διαλύματος είναι ασθενώς όξινο. Το ίδιο ακριβώς πείραμα πραγματοποιήθηκε σε βασικό περιβάλλον το οποίο προέκυψε με την προσθήκη NaOH. Το pH του διαλύματος υπολογίστηκε 7,5-8 με τη χρήση πεχαμετρικού χαρτιού. Η ίδια πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη διαφορά αντί 0,52 g χλωριούχου σιδήρου (II) χρησιμοποιήθηκαν 0,52 g σκόνης ή ρινισμάτων σιδήρου. Παρατηρήθηκε μείωση στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου κυρίως λόγω της μη διαλυτότητας του σιδήρου και της μικρής επιφάνειας επαφής.

5.3.ε Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με NaSO_3

Σε ποτήρι ζέσεως των 100mL προσθέτουμε 20 mL διαλύματος σεληνίου 500ppb. Ακολουθεί ανάδευση και ως αναγωγικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται θειώδες νάτριο. Η προσθήκη 1 g θειώδες νατρίου πραγματοποιείται αργά υπό ισχυρή ανάδευση ώστε να διαλυθεί όλη η ποσότητα. Το ποτήρι καλύπτεται με διαφανές μεμβράνη για την αποφυγή της απομάκρυνσης του διοξειδίου του θείου που

σχηματίζεται στο διάλυμα. Ο ρυθμός ανάδευσης ελαττώνεται και η ανάδευση συνεχίζεται για 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα διαλύματα θα πρέπει να είναι πρόσφατα παρασκευασμένα (αν είναι δυνατόν και την ίδια μέρα της εκτέλεσης της εργασίας) διότι το Na_2SO_3 είναι ασταθές. Συγκεκριμένα οι συσκευασίες του Na_2SO_3 αναφέρουν ημερομηνία λήξης μετά από έξι μήνες. Αν η ουσία υπάρχει στον εργαστηριακό χώρο για πολύ καιρό, καλό θα είναι να προηγηθούν δοκιμές για την ισχύ της. Αν η ποιότητα της ουσίας είναι χαμηλή θα αυξήσει τον χρόνο της αντίδρασης και τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν δεν θα είναι έγκυρα.

5.3.στ Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς με $(\text{Et}_2\text{NCS}_2)$

Σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως που περιείχε 20 mL διαλύματος σεληνίου 500 ppb προσθέτουμε 1 σταγόνα διαλύματος καυστικού νατρίου και το διάλυμα απέκτησε $\text{pH}=7$. Το διάλυμα τοποθετείται σε ένα δοχείο που περιέχει πάγο και αλάτι για να μειωθεί η θερμοκρασία του και να διατηρηθεί περίπου στους $15\text{ }^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια διαλύεται 0,21 g διαίθυλο-διθειο-καρβαμιδικό νάτριο με συνεχή ανάδευση με γυάλινη ράβδο μέχρι να διαλυθεί η ποσότητα του αντιδραστήριου. Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων δεν επηρεάζει την απόδοση της αντίδρασης.

Το δοχείο με το ποτήρι μεταφέρεται στη συσκευή ανάδευσης όπου παραμένει για 10 λεπτά. Η θερμοκρασία του διαλύματος πρέπει να παρακολουθείται κατά τη διάρκεια του πειράματος διότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση της αντίδρασης. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμόμετρο υδραργύρου. Αν η θερμοκρασία υπερβεί τους $15\text{ }^\circ\text{C}$ προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα πάγου και αλατιού στο δοχείο [Beinrohr E. And Berndt H. 1985].

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αναγωγικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην αναγωγή του σεληνίου:

Πίνακας 5.1 Πίνακας αναγωγικών αντιδραστηρίων

| ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ | ΑΝΑΓΩΓΗ SE ⁶⁺ | ΑΝΑΓΩΓΗ SE ⁴⁺ |
|-----------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 6M HCl | ✓ | ✓ |
| Θειουρία | ✓ | |
| Θειουρία-KI | ✓ | ✓ |
| Ασκορβικό οξύ | | ✓ |
| Διχλωριούχος σίδηρος | | ✓ |
| Θειική υδραζίνη | | ✓ |
| υδροχλωρική υδροξυλαμίνη | | ✓ |
| Θειώδες νάτριο | | ✓ |
| Et ₂ NCS ₂ ⁻ | | ✓ |

5.4.α ΣΤΑΔΙΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΣΕΛΗΝΙΟΥ

Σε πλαστικό ποτήρι των 50 mL προστίθενται 5 mL διαλύματος κολλοειδούς σεληνίου που έχει παρασκευαστεί με μία από της παραπάνω μεθοδολογίες. Ανακλαστήρας (διαμέτρου 30 mm) ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και αφού είχε καθαριστεί καλά, για αποφυγή σκόνης, με διάλυμα ακετόνης, βυθίζεται στο διάλυμα του σεληνίου. Το ποτήρι μεταφέρεται στη συσκευή

ανάδευσης. Η ανάδευση βοηθάει στην ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος σε όλη την έκταση του ποτηριού δίνοντας την κατάλληλη κινητικότητα σε όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Οι ανακλαστήρες πρέπει να είναι καθαροί, να έχουν πολύ καλή ανακλαστικότητα και να είναι απαλλαγμένοι από ξένες προσμίξεις. Το ποτήρι ζέσεως επιλέχτηκε ανάλογα με το μέγεθος του ανακλαστήρα. Η ποσότητα του διαλύματος πρέπει να είναι τόση ώστε να καλύπτεται όλος ο ανακλαστήρας από το διάλυμα του Σεληνίου.

Το ποτήρι ζέσεως σκεπάζεται με μεμβράνη για την αποφυγή εναπόθεσης ξένων ουσιών πάνω στον ανακλαστήρα. Η εναπόθεση ξένων ουσιών (π.χ σκόνης,) θα είχε σαν αποτέλεσμα τη δέσμευση τους και θα αλλοιώνονταν τα αποτελέσματα της ανάλυσης, τόσο δίνοντας εσφαλμένα αποτελέσματα όσο και δυσκολεύοντας την ανάλυση από το όργανο. Όταν ολοκληρωθεί ο χρόνος ισορροπίας δηλαδή ο χρόνος που διαρκεί η δέσμευση του κολλοειδούς σεληνίου από τον ανακλαστήρα, το ποτήρι απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης και τοποθετείται σε ειδικό χώρο, μακριά από συσκευές θέρμανσης.

Έπειτα ο ανακλαστήρας αφαιρείται από το διάλυμα προσεκτικά με τη χρήση πλαστικής τσιμπίδας και όχι με γυμνά χέρια. Ακολουθεί πλύση με άφθονη ποσότητα νερού για να απομακρυνθεί η ποσότητα του Σεληνίου που είχε επικολλήσει στον ανακλαστήρα αλλά δεν είχε απορροφηθεί από τον ανακλαστήρα. Για να εξατμιστεί το νερό, ο ανακλαστήρας τοποθετείται πάνω σε διηθητικό χαρτί όπου αφήνεται μέχρι να στεγνώσει καλά. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη ο ανακλαστήρας είναι έτοιμος να μεταφερθεί στον ειδικό υποδοχέα για ακτινοβολία. Η απομάκρυνση του διαλύτη μπορεί να επιταχυνθεί με διάφορες διαδικασίες όπως έκθεση για μικρό χρονικό διάστημα σε ακτινοβολία IR ή παροχή θερμού αέρα πάνω στον ανακλαστήρα χωρίς να υπάρξει αλλοίωση των αποτελεσμάτων. Αν οι ανακλαστήρες δεν ακτινοβοληθούν κατευθείαν σκεπάζονται με μεμβράνη ώστε να μην πέσουν πάνω τους ανεπιθύμητες ουσίες.

Σημείωση: Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιούνται 3 ανακλαστήρες για κάθε πειραματική παράμετρο για να έχουμε καλή επαναληψιμότητα και ακρίβεια.

5.4.β Ανάλυση των ανακλαστήρων με Τεχνική TXRF

Μετά την απομάκρυνση των ανακλαστήρων από το διάλυμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τοποθετούνται σε διηθητικό χαρτί μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια ο ανακλαστήρας μεταφέρεται για ανάλυση στην TXRF. Ανοίγουμε το διακόπτη του οργάνου και ελέγχουμε την πίεση του νερού. Αν η παροχή του νερού ψύξεως κατέβει κάτω από ένα όριο ασφαλείας τότε διακόπτεται αυτόματα η παραγωγή των ακτίνων X. Στη συνέχεια ρυθμίζουμε την τάση και την ένταση του ρεύματος και αφήνουμε να προθερμαθεί η λυχνία. Μετά το πέρας της προθέρμανση τοποθετούμε τον ανακλαστήρα με προσοχή στην υποδοχή του οργάνου με την επεξεργασμένη πλευρά να μην ακουμπάει πάνω στο ‘μάτι’ του οργάνου. Κατά την τοποθέτηση του ανακλαστήρα δεν πρέπει να ακουμπήσουμε την πλευρά του ανακλαστήρα που έχει δεσμευτεί το προσδιοριζόμενο στοιχείο για να μην αλοιωθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Στη συνέχεια πατάμε το κουμπί εκκίνησης της ακτινοβολήσης και αφού ορίσουμε σαν χρόνο ακτινοβολήσης συνήθως τα 100sec, παίρνουμε το φάσμα ακτινοβολήσης του συγκεκριμένου ανακλαστήρα στην οθόνη του υπολογιστή. Μόλις τελειώσει η ανάλυση του ανακλαστήρα απομακρύνεται από την υποδοχή και τοποθετείται σε καθαριστικό διάλυμα για να απομακρυνθεί το δεσμευμένο στοιχείο.

5.4.γ Οργανολογία

Στη συγκεκριμένη συσκευή TXRF χρησιμοποιήθηκε μια υψηλής εστίασης πηγή μολυβδαινίου ακτίνων X (Seifert Fk 60-04 AG) ενώ για την παραγωγή της κύριας X-ray δέσμης χρησιμοποιήθηκε μία πηγή λεπτής εστίασης X-ray Μολυβδαινίου με μία γεννήτρια Seifert 150- Debyeflex 3000 υψηλής τάσης, σε τάση 55 kV και ρεύματος 20 mA. Το σύστημα της TXRF αναπτύχθηκε στο ατομικό ινστιτούτο της Βιέννης. Η ανίχνευση των παραγόμενων ακτίνων X πραγματοποιήθηκε από ένα ανιχνευτή ημιαγωγού Oxford Si (Li) επιφάνειας 80mm² και ανάλυση των 155 eV σε 5.9 keV. Το παραγόμενο σήμα, ενισχύεται από ένα προενισχυτή ανίχνευσης και ένα φασματοσκοπικό ανιχνευτή

Tennelec Tc –244 και συγκεντρώνεται από ένα υπολογιστικό κανάλι ανάλυσης (PCA – Π Nucleus).

Σε κάθε φάσμα γίνεται χρήση 2048 καναλιών και ο χρόνος ανάλυσης ήταν 100s. Η ανάλυση των φασμάτων και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του υπό ανάλυση δείγματος έγινε από το υπολογιστικό πρόγραμμα AXIL το οποίο διανεμήθηκε από τον IAEA (International Atomic Energy Agency). Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι εύχρηστο και μπορεί να προσαρμόζεται διευκολύνοντας την εύκολη καταγραφή και ανάλυση των δεδομένων.

Τα δεδομένα αρχικά καταγράφονται με τη μορφή φασμάτων και στη συνέχεια ποσοτικοποιούνται.

5.4.δ Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή.

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

Ο καθαρισμός των ανακλαστήρων επιτυγχάνεται εξίσου ικανοποιητικά και με την παραμονή των ανακλαστήρων στο διάλυμα RSB 50 για 1ώρα ακόμα και για 30 λεπτά. Οι ανακλαστήρες που έχουν βυθιστεί σε δείγματα από θαλασσινό νερό, μετά το τέλος της ανάλυσης ξεπλένονται με αποσταγμένο νερό για να φύγει το αλάτι που προέρχεται από τη θάλασσα και που δρα παρεμποδιστικά στην ανάλυση. Έπειτα βυθίζονται στο διάλυμα RSB 50 για παραπέρα καθαρισμό.

5.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ.

5.5.α Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος χρυσού με κιτρικό άλας.

Σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως των 50 mL προσθέτουμε 5 mL διαλύματος χρυσού 500 ppb. Στο διάλυμα προστίθενται με συνεχή ανάδευση 0,11 g κιτρικού νατρίου και η ανάδευση με γυάλινη ράβδο συνεχίζεται μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα του αντιδραστηρίου. Η πειραματική διαδικασία αναγωγής πραγματοποιείται σε πλαστικό δοχείο διότι το κολλοειδές διάλυμα του χρυσού που παρασκευάστηκε προσροφάται σε δοχεία από πυρέξ. Το διάλυμα μεταφέρεται σε συσκευή ανάδευσης και η ταχύτητα ρυθμίζεται στις 145 στροφές ανά λεπτό. Στη συνέχεια προστίθεται ένας ανακλαστήρας και η ανάδευση συνεχίζεται για 45 λεπτά σε θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Το ποτήρι καλύπτεται με διαφανές μεμβράνη για την αποφυγή εναπόθεσης σκόνης και μικροσωματιδίων που μπορεί να υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Μετά το πέρας των 45 λεπτών ο ανακλαστήρας απομακρύνεται, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται σε διηθητικό χαρτί για να στεγνώσει.

Η αντίδραση αναγωγής του χρυσού ολοκληρώνεται λίγα λεπτά μετά την προσθήκη του κιτρικού άλατος. Το διάλυμα του κολλοειδούς αιωρήματος χρυσού μπορεί να αποθηκευτεί στο ψυγείο στους 4 °C για όσο χρειαστεί. Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για την επίτευξη της αναγωγής του χρυσού είναι το φυσικό φως. Ακόμα και αν οι άλλες συνθήκες είναι ιδανικές η έλλειψη φωτός δημιουργεί πρόβλημα στην αναγωγική δράση του κιτρικού άλατος.

5.5.β Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος χρυσού με ασκορβικό οξύ.

Ο τρισθενής χρυσός ανάγεται σε στοιχειακό με τη χρήση του ασκορβικού οξέος ως αναγωγικό. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται περιληπτικά διότι έχει αναφερθεί προηγουμένως. Σε 5 mL διαλύματος χρυσού 500ppb προσθέτουμε 0,12 g ασκορβικού οξέος και το διάλυμα αναδεύεται. Ενώ το διάλυμα του χρυσού είναι σταθερό για αρκετό διάστημα, το διάλυμα του ασκορβικού

οξύς πρέπει να παρασκευάζεται καινούργιο κάθε φορά για να αποφευχθεί η διάσπαση του λόγω οξείδωσης. Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα ένας ανακλαστήρα για 45 λεπτά. Μετά το χρονικό διάστημα των 45 λεπτών ολοκληρώθηκε η απορρόφηση του χρυσού από τον ανακλαστήρα και ακολουθεί απομάκρυνση του ανακλαστήρα από το διάλυμα.

Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με τη χρήση πυκνού υδροχλωρικού διαλύματος και καυστικού νατρίου. Η μεταβολή του pH από 2 μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει pH =10 αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Κατά την πειραματική διαδικασία τα σωματίδια του χρυσού που παρασκευάστηκαν είναι ηλεκτροστατικά σταθερά χωρίς τη χρήση αντιδραστηρίου διασποράς. Η αναγωγική διαδικασία δεν επηρεάζεται αλλάζοντας την ιονική ισχύ του διαλύματος προσθέτοντας χλωριούχο νάτριο.

5.5.γ Πειραματική διαδικασία παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος χρυσού με UV.

Σε πλαστικό ποτήρι που περιέχει 20 mL διαλύματος χρυσού μεταφέρονται σε συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας. Εφαρμόστηκε υπεριώδες ακτινοβολία αρχικά μήκους κύματος 254 και μετέπειτα μήκους κύματος 365 nm. Το διάλυμα ακτινοβολήθηκε για 3 ώρες αντί 24 και παρατηρήθηκε μικρή μείωση όγκου λόγω εξάτμισης. Η περαιτέρω ακτινοβολήση θα αλλοίωνε τη σύσταση του διαλύματος και θα καθιστούσε δύσκολη την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η απόσταση ανάμεσα στην λυχνία UV και το διάλυμα ήταν 15 cm. Η απόσταση δεν ήταν ρυθμιζόμενη λόγω κατασκευής της συγκεκριμένης συσκευής. Στη συνέχεια το διάλυμα μοιράζεται σε 4 ποτήρια ζέσεως των 50 mL και προστίθεται σε κάθε ποτήρι ένας ανακλαστήρας. Τα ποτήρια μεταφέρονται στη συσκευή ανάδευσης όπου και παραμένουν για 45 λεπτά. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της απορρόφησης οι ανακλαστήρες απομακρύνονται από το διάλυμα, ξεπλένονται και φυλάσσονται.

5.5.δ Πειραματική διαδικασία παρασκευής κolloειδούς διαλύματος χρυσού με υδροξείδιο του αργιλίου

Σε ποτήρι ζέσεως των 100mL που περιέχει 20mL διαλύματος χρυσού 500ppb προστίθενται κατάλληλη ποσότητα ιόντων τρισθενούς αργιλίου ώστε το διάλυμα να περιέχει 0,01 mole Al^{3+} . Προστέθηκαν αργά-αργά σταγόνες πυκνού καυστικού νατρίου μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει pH=6 και να σχηματιστεί υδροξείδιο του αργιλίου. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να δημιουργηθεί ομογενές μίγμα και μοιράζεται σε τέσσερα πλαστικά ποτήρια ζέσεως των 50 mL. Η ποσότητα του διαλύματος πρέπει να είναι τόση ώστε να καλύπτεται ο ανακλαστήρας από το διάλυμα του υδροξειδίου του αργιλίου.

Έπειτα βυθίζονται σε κάθε ποτήρι ένας ανακλαστήρας και το διάλυμα αναδεύεται για 45 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Τα ποτήρια σκεπάζονται με παραφίνη για αποφυγή εναπόθεσης ξένων αιωρημάτων. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος των 45 λεπτών η διαδικασία της καταβύθισης και απορρόφησης του στοιχειακού χρυσού στην επιφάνεια των ανακλαστήρων ολοκληρώνεται. Οι ανακλαστήρες απομακρύνονται από το διάλυμα με τη χρήση πλαστικής τσιμπιδας. Ακολουθεί εκτενής πλύση με απιονισμένο νερό και φυλάσσονται μέχρι να στεγνώσουν.

Σημείωση: Ακολουθεί το στάδιο απορρόφησης του προσδιοριζόμενου στοιχείου, η ανάλυση των ανακλαστήρων με την TXRF και η επαναφορά των ανακλαστήρων στην αρχική τους μορφή.

5.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

5.6.α Αναγωγής τρισθενούς αρσενικού σε στοιχειακό με χλωριούχο κασσίτερο

Σε 20 mL απιονισμένου νερού προσθέτουμε κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος H_3AsO_4 ώστε να προκύψει διάλυμα αρσενικού 500 ppb. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος έτσι ώστε να υπάρχει καλή διάχυση των ιόντων αρσενικού σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,005 g διχλωριούχου κασσιτέρου και το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να ομογενοποιηθεί. Κατά την προσθήκη του χλωριούχου κασσιτέρου ξεκινάει η αναγωγική διαδικασία και το πενταθενές αρσενικό ανάγεται σχηματίζοντας κolloειδές διάλυμα αρσενικού. Το διάλυμα μοιράζεται σε ποτήρια των 20 mL έτσι ώστε κάθε ποτήρι να περιέχει 5 mL διαλύματος. Σε κάθε ποτήρι βυθίζεται ένας ανακλαστήρας και το διάλυμα μεταφέρεται στη συσκευή ανάδευσης για 45 λεπτά. Έπειτα ο ανακλαστήρας απομακρύνεται από το διάλυμα, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, αφήνεται να στεγνώσει και αναλύεται με την TXRF.

Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της αναγωγικής αντίδρασης. Το pH του διαλύματος είναι ασθενές όξινο διότι το αρσενικό βρίσκεται σε όξινη μορφή (H_3AsO_4). Η αναγωγική διαδικασία είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί σε όξινο περιβάλλον διότι το αρσενικό βρίσκεται στο διάλυμα σε κατιονική μορφή και υδρολύεται με την παρουσία ιόντων υδροξυλίου. Η ποσότητα του αναγωγικού αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ικανοποιητική, κατά τη μείωση της ποσότητας δεν αναγόταν όλη η ποσότητα του αρσενικού. Η πειραματική διαδικασία μπορεί να επιτελεστεί σε θαλασσινό νερό με φανερή μείωση της απόδοσης. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί οξείδωση του δισθενή κασσιτέρου και πρέπει να τοποθετείται μακριά από συσκευές παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας.

5.6.β Αναγωγής του τρισθενούς αρσενικού με χλωριούχο κασσίτερο και ιωδιούχο κάλιο

Μελετήθηκε η αναγωγή του αρσενικού σε στοιχειακό με τη χρήση άλλων αναγωγικών μέσων. Μια από τις μεθόδους που πραγματοποιήθηκε είναι η εξής: Σε 50

mL HCl 1 M προσθέτω κατάλληλη ποσότητα πρότυπου διαλύματος αρσενικού ώστε να προκύψει διάλυμα 500ppb. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,05 g SnCl₂ και 0,1 g KI. Η ύπαρξη του ιωδιούχου καλίου είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της μεθόδου. Άλλες μέθοδοι που πραγματοποιήθηκαν για το σχηματισμό κolloειδούς διαλύματος στοιχειακού αρσενικού είναι η αναγωγή του αρσενικού με υδροχλώριο και ιωδιούχο κάλιο, με υπερμαγγανικό κάλιο, με υδροξυλαμόνιο και με θειουρία. Από τις παραπάνω τέσσερις μεθόδους καμία δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα [Yamamoto,Kumamaru,Shiraki]

* Στο παράρτημα δίνεται το φάσμα που προκύπτει από τη δέσμευση του αρσενικού.

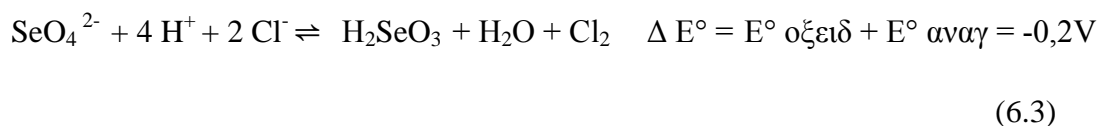
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου

Η αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου σε τετρασθενές πραγματοποιήθηκε με τρεις μεθοδολογίες: α) πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, β) μίγματος ιωδιούχου καλίου και θειουρίας, και γ) με τη χρήση θειουρία. Από τις τρεις μεθόδους η χρήση μίγματος ιωδιούχου καλίου και θειουρίας ως αναγωγικό αντιδραστήριο παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα.

Το πυκνό διάλυμα του **υδροχλωρικού οξέος** ανάγει το εξασθενές σε τετρασθενές όμως η περαιτέρω αναγωγή του σε στοιχειακό δεν είναι δυνατή σύμφωνα με τη θερμοδυναμική σταθερά. Το δυναμικό αναγωγής του υδροχλωρίου είναι αρκετά μεγάλο γεγονός που καθιστά την αντίδραση αναγωγής του εξασθενές σεληνίου σε τετρασθενές αρκετά δύσκολη. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την προσθήκη υδροχλωρικού διαλύματος και τη μετέπειτα θέρμανση του διαλύματος δίνονται από τις σχέσεις (6.1), (6.2) και (6.3).



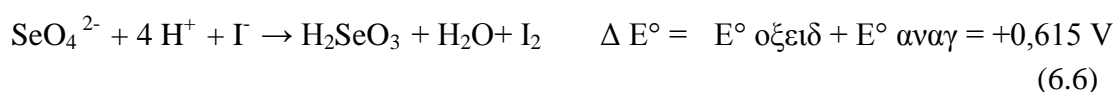
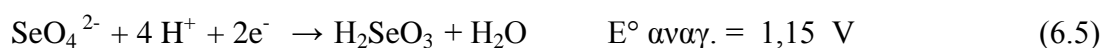
Όπως είναι φανερό από τη διαφορά δυναμικού η οξειδοαναγωγική αντίδραση με πρώτη ματιά δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί. Όμως λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου και υδρογόνου κυρίως όμως της παραγωγής και απομάκρυνσης του αέριου χλωρίου, η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα δεξιά και παράγεται τετρασθενές σελήνιο. Το ιόντα χλωρίου λόγω της περίσσειας ηλεκτρονικού φορτίου είναι πυρηνόφιλα και έχουν τάση να δώσουν ηλεκτρόνια. Όμως τα ιόντα χλωρίου έχουν σχετικά μικρό μέγεθος με αποτέλεσμα τα μονήρη

ζεύγη ηλεκτρονίων να έλκονται ισχυρά από το θετικό φορτίο του πυρήνα και να μειώνεται η ικανότητα του ως δότες ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή είχε μέτρια απόδοση, το διάλυμα ήταν τοξικό και η υψηλή θερμοκρασία του διαλύματος λόγω βρασμού είχε ως αποτέλεσμα να παρατηρείται απώλεια του τετρασθενούς σεληνίου.

Η **θειουρία** χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό του σεληνίου λόγω της ικανότητας της να ανάγει το εξασθενές σελήνιο. Η αναγωγική της δράση οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε μόριο της θειουρίας περιέχει 8 ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τόσο τα ισχυρά ηλεκτροαρνητικά άτομα του αζώτου όσο και το πολωτικό άτομο του θείου δημιουργούν ιδιαίτερα ηλεκτροαρνητικά μόρια, αυξάνοντας την αναγωγική ικανότητα της ουσίας. Η θειουρία αρχικά ανάγει το εξασθενές σελήνιο σε τετρασθενές και στη συνέχεια το τετρασθενές σε στοιχειακό ενώ οξειδώνεται σε θειϊκό άλας. Το σχετικά μικρό μέγεθος της θειουρίας συντελεί στην άμβλυνση φαινομένων παρεμπόδισης και στερεοχημικών απωστικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μόρια με αποτέλεσμα να καθίσταται εφικτή η επαφή των μορίων (θειουρίας – σεληνίου) και κατά συνέπεια η αναγωγή του σεληνίου.

Η διαδικασία αναγωγής δεν παρεμποδίζεται από την παρουσία ιόντων χλωρίου, τρισθενούς σιδήρου και χουμικών ενώσεων. Σε αφύσικα υψηλές τιμές του χουμικού οξέος παρατηρείται μικρή μείωση της απόδοσης. Η θειουρία εκτός από αναγωγικό αντιδραστήριο είναι ισχυρός συμπλοκοποιητής. Δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με κατιόντα μετάλλων όπως κατιόν αργύρου, δισθενές νικέλιο, τρισθενές βισμούθιο και τετρασθενές τελλούριο. Το ιόν του τελλουρίου είναι ένα από τα μέταλλα που συναντάται στα διαλύματα του σεληνίου ως πρόσμειξη και η δέσμευση του με τη χρήση θειουρίας θεωρείται σημαντική. Η απόδοση της αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου και του τετρασθενούς σε στοιχειακό δεν είναι αρκετά ικανοποιητική. Η μειωμένη απόδοση της αντίδρασης πιθανόν να οφείλεται στην δέσμευση των ενεργών ομάδων της θειουρίας από κατιόντα μετάλλων με ταυτόχρονη μετατόπιση των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων προς τα κατιόντα των μετάλλων. Η δέσμευση των ζευγών ηλεκτρονίων συνεπάγεται τη μείωση της αναγωγικής τάσης της ένωσης.

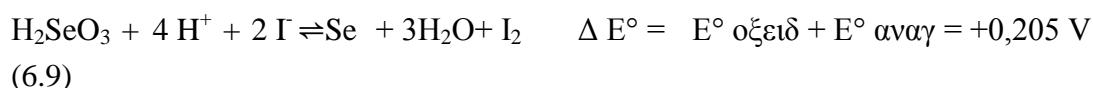
Μελετήθηκε η μέθοδος αναγωγής του εξασθενές σεληνίου με ιωδιούχου καλίου, ασκορβικού οξέος και θειουρίας. Σε όξινο περιβάλλον το δυναμικό αναγωγής του **συστήματος I / Γ** είναι 0,535V και το δυναμικό αναγωγής του $\text{Se}^{6+} / \text{Se}^{4+}$ είναι 1,15 V. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο διάλυμα είναι οι εξής:



Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα διότι η διαφορά των πρότυπων ενεργειών ΔE° είναι μεγαλύτερη του μηδενός. Τα ιόντα ιωδίου έχουν ήπια αναγωγική δράση. Η μη πολυπλοκότητα της ένωσης του ιωδιούχου καλίου ευνοεί την επαφή μεταξύ των μορίων που συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. Το σχετικά μεγάλο μέγεθος του ιωδιούχου ανιόντος σε σχέση με τα υπόλοιπα αλογόνα μειώνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του πυρήνα και των ηλεκτρονίων και εμφανίζει καλύτερη αναγωγική ικανότητα σε σχέση με άλλα ηλεκτροαρνητικά άτομα. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας συγκρατούνται με ασθενέστερες δυνάμεις και αυξάνεται η τάση μεταφοράς τους στο οξειδωτικό μέσο.

Η απόδοση της μεθόδου αυξάνεται λόγω της παρουσίας του ασκορβικού οξέος και της θειουρίας. Το ασκορβικό οξύ ανατροφοδοτεί το διάλυμα με ιόντα ιωδίου ανάγοντας το μοριακό ιώδιο που σχηματίζεται κατά την αναγωγή του εξασθενές σεληνίου. Η θειουρία μπορεί να δράσει ως συμπλοκοποιητής και ως αναγωγικό μέσο. Η δράση του ως συμπλοκοποιητής είναι απαραίτητη για το διαχωρισμό του σεληνίου από τις προσμείξεις ενώ η αναγωγική του δράση συμβάλει στην αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου. Τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα του σεληνίου ως προσμείξεις δεσμεύονται από τη θειουρία πριν αναχθούν σε στοιχειακά και καταβυθιστούν μαζί με το στοιχειακό σελήνιο. Το γεγονός ότι η θειουρία έχει επίσης μικρό μέγεθος σε σχέση με τις άλλες ενώσεις βοηθάει πολύ καθώς απαλείφονται οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις ανάμεσα στα μόρια.

Το ιωδιούχο κάλιο έχει μικρότερο δυναμικό αναγωγής και μπορεί να ανάγει και το τετρασθενές σελήνιο σε στοιχειακό. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται λόγω της ύπαρξης ιόντων ιωδίου και τετρασθενούς σεληνίου είναι οι εξής:



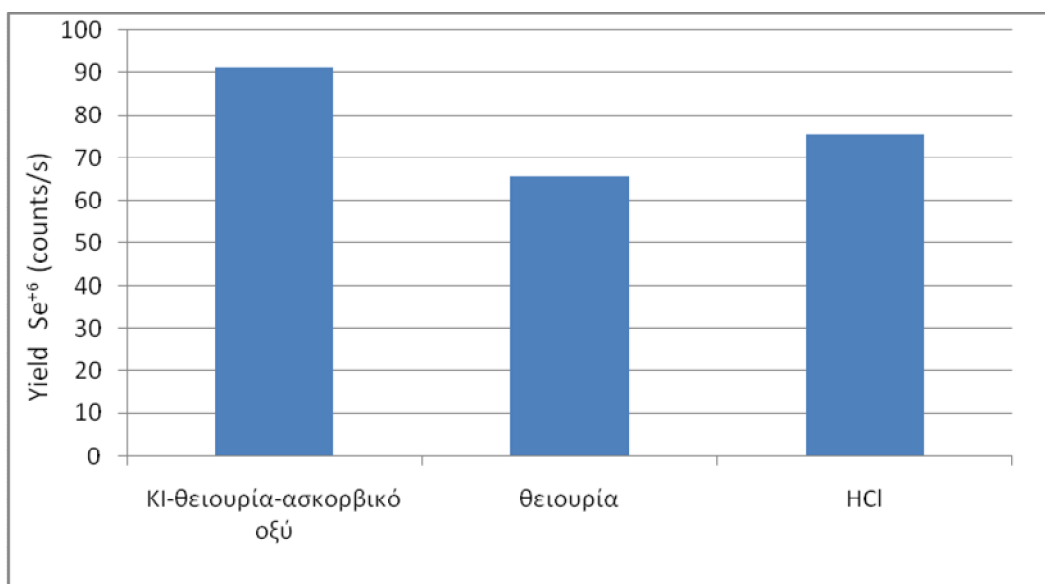
Από τη διαφορά των δυναμικών αναγωγής είναι φανερό ότι είναι εφικτή η αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου από τα ανιόντα ιωδίου. Όμως τα ιόντα ιωδίου παρουσιάζουν υψηλότερη τάση αναγωγής του εξασθενούς σεληνίου σε σχέση με την αναγωγή του τετρασθενούς όπως μπορούμε να συμπεράνουμε και από την μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται κατά την αναγωγική αντίδραση μεταξύ του εξασθενούς σεληνίου και των ιόντων ιωδίου. Το τετρασθενές σελήνιο που σχηματίζεται στο διάλυμα ανάγεται από τα ιόντα του ιωδίου αλλά κυρίως από το ασκορβικό οξύ που προστίθεται σε περίσσεια. Το ασκορβικό οξύ έχει διττή δράση εκτός του μοριακού ιωδίου ανάγει και το τετρασθενές σελήνιο σε στοιχειακό.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για το προσδιορισμό του ολικού σεληνίου (εξασθενούς και τετρασθενούς) διότι το ιωδιούχο κάλιο ανάγει το εξασθενές σελήνιο σε τετρασθενές και η συνύπαρξη του με το ασκορβικό οξύ ανάγουν το τετρασθενές σελήνιο σε στοιχειακό. Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται στην υψηλή απόδοση, στην γρήγορη και εύκολη πειραματική διαδικασία και στη χρήση μη τοξικών αντιδραστηρίων.

Πίνακας αναγωγικών μέσων και η αναγωγική ικανότητα των αντιδραστηρίων

Πίνακας 6.1 Αναγωγικά αντιδραστηρία που χρησιμοποιήθηκαν στην αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου

| A/A | ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|-----|------------------------------|-----------------------|------|
| 1 | KI-θειουρία-ασκορβικό οξύ | 91,34 | 0,10 |
| 2 | Θειουρία | 65,81 | 0,11 |
| 3 | HCl | 75,6 | 0,13 |

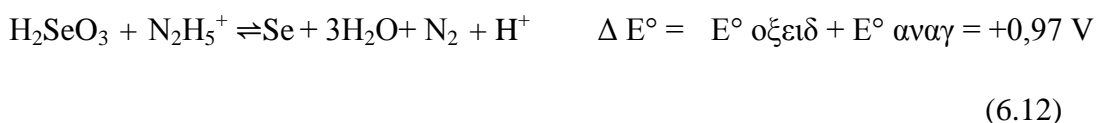


Σχήμα 6.1 Απεικόνιση της απόδοσης των αναγωγικών αντιδραστηρίων ως προς την αναγωγή του εξασθενούς σεληνίου

6.2 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου

Κατά τη μελέτη μας πραγματοποιήθηκαν κάποιες μεθόδους παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος σεληνίου. Τα αναγωγικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: ασκορβικό οξύ, διάλυμαθειϊκής υδραζίνης, διάλυμα του χλωριούχου κατιόντος της υδροξυλαμίνης, διχλωριούχος σίδηρος,θειώδες νάτριο και διαίθυλο-διθειό-καρβαμιδικό νάτριο. Η μέγιστη απόδοση επιτεύχθηκε με την αναγωγή του τετρασθενές σεληνίου με ασκορβικό οξύ.

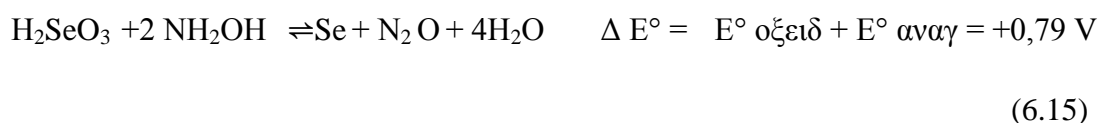
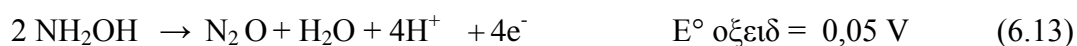
Η **θειική υδραζίνη** ανάγει ποσοτικά το τετρασθενές σελήνιο σε στοιχειακό σύμφωνα με τα δυναμικά αναγωγής και τα πειραματικά στοιχεία από προηγούμενες μελέτες. Η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε όξινο, ουδέτερο ή βασικό διάλυμα. Το αναγωγικό αντιδραστήριο περιέχει δύο άτομα αζώτου τα οποία το καθιστούν ισχυρό αναγωγικό αντιδραστήριο λόγω της περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου. Τα άτομα αζώτου συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων εξαιτίας του μονήρου αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων που έχουν.



Από τη διαφορά δυναμικών αναγωγής είναι φανερό πως η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα. Κατά την αναγωγή του σεληνίου από τη θειική υδραζίνη επειδή το αναγωγικό αντιδραστήριο βρίσκεται σε περίσσεια καταβυθίζεται, αν όμως αραιωθεί το διάλυμα το ίζημα διαλύεται. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος και διπλασιάζεται κατά την αύξηση δέκα βαθμών Celsius. Η απόδοση της αντίδρασης είναι η ίδια αν χρησιμοποιηθεί υδροχλωρικό ή θειικό οξύ. Η παρουσία ή απουσία ιόντων χλωρίου δεν επηρεάζει την αντίδραση. Το αιώρημα που προκύπτει είναι περισσότερο σταθερό

από αυτό που προκύπτει από την αναγωγή με διάλυμα υδροξυλαμίνης. Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι η θειική υδραζίνη ανάγει και άλλα μέταλλα καθιστώντας την μη εκλεκτική. Επίσης είναι τοξικό αντιδραστήριο και πρέπει να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα.

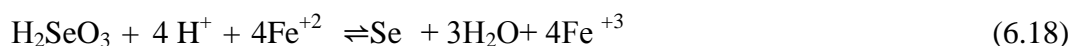
Το διάλυμα της **υδροξυλαμίνης** ανάγει το τετρασθενές σελήνιο σε στοιχειακό. Η αναγωγική του δράση οφείλεται στην ύπαρξη του αζώτου και του οξυγόνου. Το άζωτο έχει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων καθιστώντας την ένωση ως πυρηνόφιλη. Το οξυγόνο λόγω περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου έχει την τάση να προσφέρει ηλεκτρόνια. Καθώς η υδροξυλαμίνη έρχεται σε επαφή με το σελήνιο προσφέρει δύο ζεύγη μονήρη ηλεκτρονίων ανάγεται σε υποξείδιο του αζώτου και το σελήνιο μετατρέπεται σε στοιχειακό δημιουργώντας κολλοειδές διάλυμα. Τα δυναμικά αναγωγής της υδροξυλαμίνης και του τετρασθενούς σεληνίου δικαιολογούν την πραγματοποίηση της αντίδρασης.



Η υδροξυλαμίνη ως αναγωγικό αντιδραστήριο δεν είναι εκλεκτικό και ανάγει αρκετά κατιόντα μετάλλων σε μικρότερη οξειδωτική κατάσταση και μερικές φορές σε στοιχειακή κατάσταση. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι ανάγει κάποιο ποσοστό του σεληνίου σε σεληνιούχα ιόντα Se^{2-} . Τα ιόντα αυτά δημιουργούν σεληνιούχα άλατα με τα υπάρχοντα μέταλλα, τα άλατα αυτά είναι αδιάλυτα στο νερό και καταβυθίζονται πάνω στο υπόστρωμα (ανακλαστήρες χαλαζία). Το διάλυμα της υδροξυλαμίνης είναι τοξικό και προτείνεται κατά τη χρήση της να αποφεύγεται η

επαφή με το δέρμα και να μην εισπνέεται. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία προτείνεται για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών μετάλλων.

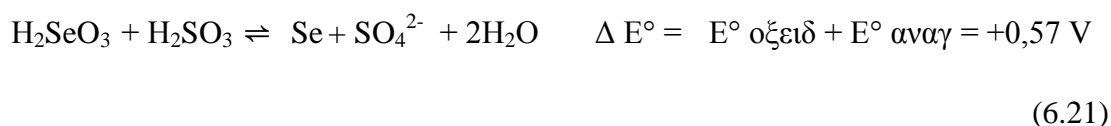
Διάλυμα **διχλωριούχου σιδήρου** χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του τετρασθενούς σιδήρου. Ο δισθενής σίδηρος δίνει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε τρισθενή. Το δυναμικό αναγωγής του δισθενούς σιδήρου είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από το δυναμικό αναγωγής του τετρασθενούς σιδήρου δυσχεραίνοντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής ισχύουν όταν οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι 1 M και η θερμοκρασία του διαλύματος 25 °C. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων δισθενούς σιδήρου το δυναμικό αναγωγής του σιδήρου μειώνεται με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται η οξειδοαναγωγική αντίδραση.



Η μέθοδος αυτή έχει χαμηλή απόδοση λόγω της μικρής αναγωγικής ικανότητας του δισθενούς σιδήρου. Ο σχηματισμός των ιόντων τρισθενούς σιδήρου και κατά επέκταση ο σχηματισμός του υδροξειδίου του σιδήρου είχε ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του προσδιορισμού του σεληνίου λόγω συγκαταβυθίσεως του με το τετρασθενές σελήνιο.

Αντί για διχλωριούχο σίδηρο χρησιμοποιήθηκε σκόνη στοιχειακού σιδήρου. Ο στοιχειακός σίδηρος οξειδώνεται αρχικά σε δισθενή και μετά σε τρισθενή. Παρ όλου που το δυναμικό αναγωγής του στοιχειακού σιδήρου είναι μικρότερο από του δισθενή σιδήρου και αναμένεται ότι η απόδοση της αντίδρασης να είναι μεγαλύτερη παρατηρείται ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα. Η μείωση στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου οφείλεται κυρίως λόγω της μη διαλυτότητας του σιδήρου στο νερό.

Το **θειώδες** είναι αναγωγικό αντιδραστήριο και η αναγωγική του ικανότητα οφείλεται στο άτομο θείου που περιέχει το μόριο του. Το θείο είναι πιο επιδεκτικό πόλωσης από το οξυγόνο και το άζωτο και συνεπώς οι ενώσεις του αποτελούν καλύτερα πυρηνόφιλα από ότι τα οξυγονούχα και αλογονούχα ανάλογα τους. Τα έντονα φαινόμενα πόλωσης του αρνητικού φορτίου και συσπείρωσης του δίνουν την ικανότητα να συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων όταν η ένωση προσφέρεται. Έχει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να έχει τη δυνατότητα να προσφέρει 4 ηλεκτρόνια. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που πραγματοποιούνται σε υδατικό περιβάλλον δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:



Η διαφορά των δυναμικών αναγωγής του θειώδες νατρίου και του τετρασθενούς σεληνίου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση λαμβάνει χώρα αυθόρμητα. Η μέθοδος είναι απλή και το διάλυμα δεν είναι τοξικό. Όμως η απόδοση της αντίδρασης δεν ήταν ικανοποιητική και η μέθοδος δεν είναι εκλεκτική. Η αναποτελεσματικότητα της μεθόδου πιθανόν να οφείλεται στο διοξείδιο του θείου που παράγεται κατά την αντίδραση του θειώδες με κατιόν υδρογόνου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα του θειώδες νατρίου.

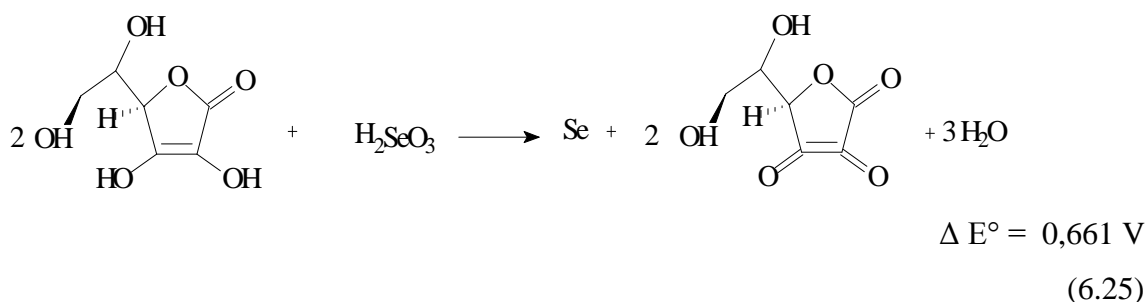
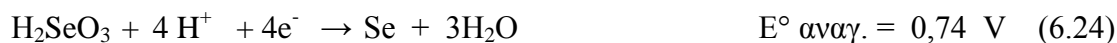
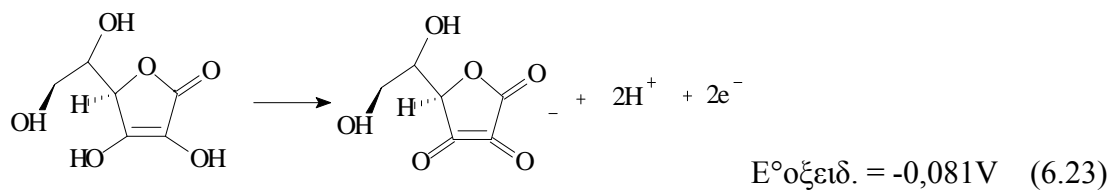


Η μεθοδολογία αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου σε στοιχειακό με **διαίθυλο-διθειό-καρβαμικό νάτριο** παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Το διαίθυλο-διθειό-καρβαμικό νάτριο μπορεί να ανάγει το σελήνιο λόγω των ενεργών ατόμων που περιέχει άτομο θείου και αζώτου. Το άζωτο και το θείο λόγω περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων. Το άζωτο περιέχει ένα μονήρη ζεύγος ηλεκτρονίων ενώ το θείο δύο ζεύγη.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αναγωγή και η καταβύθιση του σεληνίου παρατηρείται σε τιμές $\text{pH} > 8$ ενώ σε θερμοκρασία $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ και χαμηλότερη η αντίδραση ξεκινάει σε $\text{pH} = 7$. Σε $\text{pH} > 8$ η παρουσία ιόντων υδροξυλίου οδηγεί στο σχηματισμό δυσδιάλυτων ενώσεων υδροξειδίων όσων μετάλλων βρίσκονται στο διάλυμα κυρίως υδροξειδίου του σιδήρου. Το υδροξείδιο του σιδήρου καταβυθίζεται πάνω στο υπόστρωμα όπου απορροφάται το σελήνιο δυσχεραίνοντας το προσδιορισμό του σεληνίου. Επομένως πρέπει η θερμοκρασία του διαλύματος να διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος.

Το διαίθυλο-διθειό-καρβαμικό νάτριο δρα και ως συμπλοκοποιητής. Η παρουσία του ατόμου του θείου έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνει τη βασικότητα του συμπλοκοποιητή και παρουσία του ηλεκτροδοτικού ατόμου αζώτου συντελεί στην υψηλή τάσης συμπλοκοποίησης του με κατιόντα μέταλλου. Το διαίθυλο-διθειό-καρβαμικό νάτριο δεσμεύει τα μέταλλα που υπάρχουν στο διάλυμα απομακρύνοντας τις προσμείξεις διευκολύνοντας εν μέρει τον προσδιορισμό του σεληνίου. Όμως σε ελαφρώς βασικό περιβάλλον συμπλοκοποιεί το σελήνιο δυσχεραίνοντας την ανάλυση του σεληνίου.

Η μεθοδολογία που επιλέχτηκε για την αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου σε στοιχειακό είναι η μέθοδος αναγωγής με **ασκορβικό οξύ**. Το ασκορβικό οξύ είναι ήπιο αναγωγικό, οξειδώνεται αποβάλλοντας δύο ηλεκτρόνια και το σελήνιο ανάγεται προσλαμβάνοντας 4 ηλεκτρόνια σε κolloειδές αιώρημα [Fruton 1934]. Σε αλκαλικό περιβάλλον παρατηρείται μείωση της απόδοσης του ασκορβικού οξέος λόγω της αστάθειας της ένωσης και της αύξησης της τιμής του δυναμικού αναγωγής. Η αντίδραση οξειδοαναγωγής που πραγματοποιείται δίνεται από την παρακάτω εξίσωση. Βάση των δυναμικών η αναγωγή του σεληνίου σε στοιχειακό πραγματοποιείται αυθόρμητα σε όξινο περιβάλλον.



Το μόριο του ασκορβικού οξέος περιέχει ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο υδροξυλομάδες, μια καρβοξυλική ομάδα και ένα άτομο οξυγόνου ενωμένο με διπλό δεσμό με έναν άνθρακα. Γενικά στις καρβοξυλικές ομάδες επειδή η λειτουργική ομάδα του καρβοξυλίου, συνδέεται από δομική άποψη τόσο με τις κετόνες όσο και με τις αλκοόλες, θα αναμέναμε να εμφανίζει κάποιες παρόμοιες ιδιότητες και με τις δύο αυτές ομόλογες σειρές. Ο καρβοξυλικός άνθρακας έχει υβριδισμό sp^2 όπως στις κετόνες και συνεπώς οι καρβοξυλικές ομάδες είναι επίπεδες με γωνίες δεσμών C-C-O και O-C-O περίπου 120 μοίρες. Η βασικότητα των καρβοξυλικών ομάδων είναι χαμηλή λόγω παρουσίας όξινων υδρογόνων με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη τάση προσφοράς ηλεκτρονίων.

Κατά τη διάλυση του ασκορβικού οξέος στο υδάτινο περιβάλλον τα υδρογόνα των υδροξυλίων απομακρύνονται και τα άτομα οξυγόνου φορτίζονται αρνητικά. Τα ανιόντα του οξυγόνου που είναι συνδεδεμένα με το δακτύλιο διαθέτουν τρία μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων. Λόγω της περίσσειας ηλεκτρονιακού φορτίου έχουν την τάση να συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων.

Ο ετεροκυκλικός δακτύλιος του ασκορβικού οξέος είναι αρωματική ένωση με 6 ηλεκτρόνια π. Για την ύπαρξη αρωματικότητας σε ένα μόριο απαραίτητη προϋπόθεση η ύπαρξη $4n+2$ π ηλεκτρονίων. Τα δύο άτομα άνθρακα που ενώνονται με διπλό δεσμό παρουσιάζουν υβριδισμό sp^2 , έχουν ένα τροχιακό p κάθετο προς το

δακτύλιο και συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο π . Ο διπλός δεσμός άνθρακα - οξυγόνου που υπάρχει στο δακτύλιο είναι από πολλές απόψεις παρόμοιος με το διπλό δεσμό άνθρακα - άνθρακα των αλκενίων. Ο άνθρακας έχει υβριδισμό sp^2 και σχηματίζει τρεις απλούς δεσμούς. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους παραμένει σε ένα τροχιακό p και σχηματίζει ένα δεσμό π , αλληλεπικαλυπτόμενο με ένα τροχιακό p του οξυγόνου. Το άτομο του οξυγόνου συνεισφέρει ένα π ηλεκτρόνιο για το σχηματισμό του διπλού δεσμού. Το άτομο του οξυγόνου που ενώνεται με απλούς δεσμούς με τα άτομα του άνθρακα του δακτυλίου είναι επίσης sp^2 - υβριδισμένο και έχει δύο ηλεκτρόνια σε κάποιο p τροχιακό κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου, έτσι ώστε να υπάρχουν συνολικά έξι ηλεκτρόνια π στο μόριο του ασκορβικού οξέος [Mc Murty John 1999].

Ο δακτύλιος δεν μπορεί να προσφέρει ηλεκτρόνια λόγω αρωματικότητας και είναι σχετικά αδρανείς. Όμως η καρβοξυλομάδα και κυρίως τα δύο υδροξύλια που υπάρχουν στο δακτύλιο είναι δότες ηλεκτρονίων. Το ασκορβικό οξύ είναι ήπιο αναγωγικό και η αναγωγική του δράση οφείλεται στις υδροξυλομάδες. Κατά την οξείδωση του ασκορβικού οξέος οι υδροξυλομάδες μετατρέπονται σε κετονομάδες προσφέροντας δύο ηλεκτρόνια. Η μέθοδος αυτή είναι απλή, οικονομική χωρίς να απαιτείται πολύπλοκος εξοπλισμός. Η παρουσία χλωριούχου νατρίου δεν επηρεάζει την αναγωγή του τετρασθενούς σεληνίου. Η ύπαρξη χουμικών ενώσεων μειώνουν την απόδοση της οξειδοαναγωγικής όταν η συγκέντρωσή τους είναι υψηλή. Η ανάλυση του σεληνίου με ασκορβικό οξύ πραγματοποιείται σε διάφορα είδη νερού (πόσιμο, θαλασσινό κ.α)

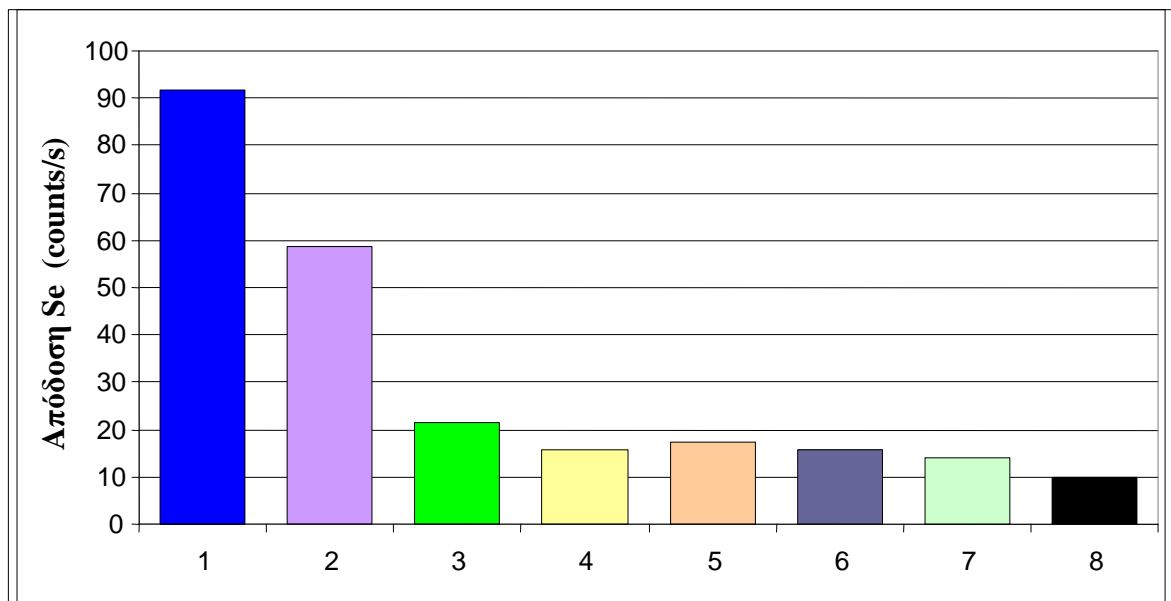
Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας βυθίζεται ένας ανακλαστήρας σε διάλυμα σεληνίου που δεν περιέχει ασκορβικό οξύ. Οι ανακλαστήρες που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία του λευκού προσδιορισμού (blank) χρησιμοποιούνται για να διαπιστωθεί η προσρόφησης του σεληνίου (εξασθενές και τετρασθενές) χωρίς να προηγηθεί η αναγωγή του σε κolloειδές διάλυμα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα η απορρόφηση του σεληνίου ήταν σχεδόν μηδαμινή λόγω της απουσίας της διαδικασίας σχηματισμού κolloειδούς σεληνίου (στοιχειακό σελήνιο) με τη χρήση αναγωγικού μέσου. Δηλαδή το τετρασθενές και εξασθενές σελήνιο απορροφάται ελάχιστα από την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Καθώς ποσοτικοποιούμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από κάθε

ανακλαστήρα αφαιρούμε την ποσότητα του μη ανηγμένου σεληνίου (την απόδοση του blank).

Πίνακας 6.2 Απόδοση των αναγωγικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν σε σχέση με την ικανότητα αναγωγής του τετρασθενούς σεληνίου

| A/A | ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|-----|--------------------------------------------|-----------------------|------|
| *1 | Ασκορβικό οξύ | 91,9 | 0,10 |
| 2 | Θειουρία | 58,9 | 0,11 |
| 3 | Θειώδες νάτριο | 21,5 | 0,13 |
| 4 | Θευκή υδραζίνη | 15,9 | 0,10 |
| 5 | Υδροξυλαμόνιο | 17,4 | 0,13 |
| 6 | Διαίθυλο-διθειο- καρβαμικό νάτριο | 15,8 | 0,11 |
| 7 | Χλωριούχος σίδηρος (FeCl ₂) | 14,2 | 0,13 |
| 8 | Blank | 10 | 0,10 |

* Στο παράρτημα υπάρχει το αντίστοιχο φάσμα του ασκορβικού οξέος



Σχήμα 6.2 Διάγραμμα της απόδοση Kα ακτίνων X του Se ως συνάρτηση των μεθόδων αναγωγής του Se^{+4}

Πίνακας δυναμικών αναγωγής και αναγωγικών αντιδράσεων:

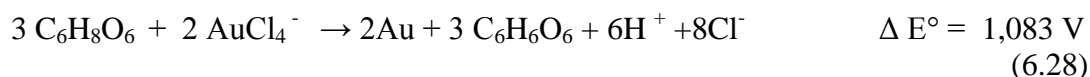
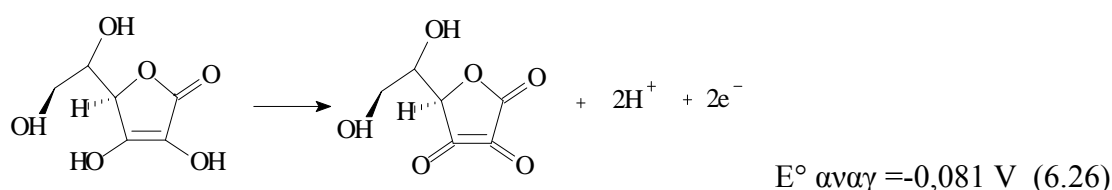
| ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ | ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ | E° ΑΝΑΓΩΓΗΣ (V) |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 6M HCl | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ | + 1,36 |
| Θειουρία | $\text{HS-C(=NH)-NH}_2 \rightarrow \text{S-C(=NH)-NH}_2 + \text{H}^+$ | - |
| Θειουρία-KI | $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ | +0,535 |
| Ασκορβικό οξύ | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ | -0,081 |
| Διχλωριούχος σίδηρος | $\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ | +0,77 |
| Θειική υδραζίνη | $\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$ | -0,23 |
| Υδροχλωρική υδροξυλαμίνη | $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH}$ | -0,05 |
| Θειώδες νάτριο | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | 0,17 |
| $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ | $4\text{Et}_2\text{NCS}_2^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | - |

Πίνακας 6.3 Δυναμικά αναγωγής και αναγωγικές αντιδράσεις των σημαντικότερων αναγωγικών αντιδραστηρίων

6.3 Σύγκριση των μεθόδων αναγωγής του τρισθενούς χρυσού

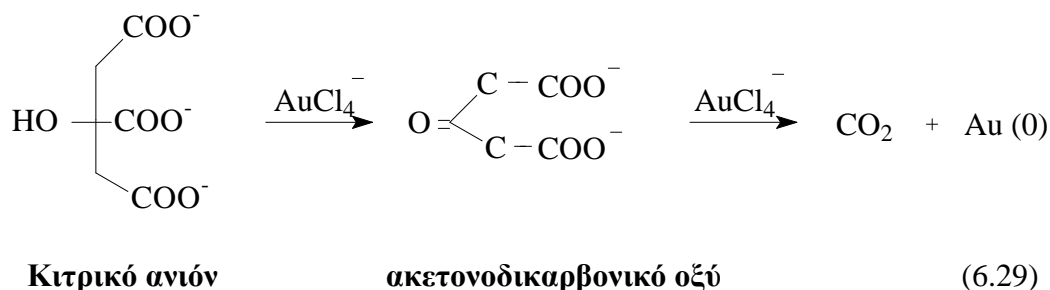
Κατά την πειραματική έρευνα μελετήθηκε η αναγωγή του τρισθενούς χρυσού σε στοιχειακό. Η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με τις παρακάτω μεθοδολογίες: αναγωγή με ασκορβικό οξύ, με διάλυμα κιτρικού άλατος [Colloida gold, Wikipedia], με ακτινοβολία UV και με υδροξείδιο του αλουμινίου. Η μεθοδολογία που παρουσίασε την καλύτερη απόδοση είναι με τη χρήση ασκορβικού οξέος, το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι βρίσκει εφαρμογή σε θαλασσινό νερό. Η μεθοδολογία με τη χρήση κιτρικού άλατος έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όμως κατά την εφαρμογή της σε θαλασσινό νερό μειώνεται η απόδοση της αναγωγής του χρυσού.

Το **ασκορβικό οξύ** ανάγει ποσοτικά το τρισθενές χρυσό σε στοιχειακό σχηματίζοντας κολλοειδές αιώρημα [Andreescu D., et al. 2006]. Το ασκορβικό οξύ είναι ήπιο αναγωγικό, δεν έχει την ικανότητα να ανάγει μεγάλο αριθμό διαφορετικών μετάλλων με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα στην αναγωγή του τρισθενούς χρυσού και του τετρασθενούς σεληνίου. Η αναγωγική ικανότητα του ασκορβικού οξέος οφείλεται στην ύπαρξη των δύο υδροξυλομάδων. Τα άτομα του οξυγόνου των υδροξυλομάδων έχουν δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων και είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων. Η αναγωγή του χρυσού πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δίνεται από την παρακάτω σχέση:



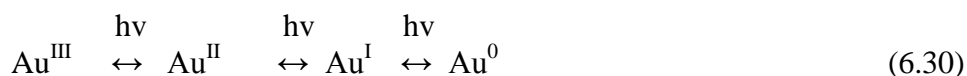
Η πραγματοποίηση της μεθόδου επαληθεύεται και από τη διαφορά δυναμικών του τρισθενές χρυσού και του ασκορβικού οξέος. Η μέθοδος αναγωγής με ασκορβικό οξύ πλεονεκτεί σε σχέση με τις άλλες μεθόδους διότι είναι γρήγορη, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μόνο αντιδραστήριο που προστίθεται για την πραγματοποίηση της αναγωγής είναι το ασκορβικό οξύ. Επίσης είναι εκλεκτική, η πειραματική διαδικασία είναι απλή και εφαρμόζεται σε θαλασσινό νερό χωρίς να παρατηρείται μείωση της απόδοσης της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Η πιθανή αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή δεν παρεμποδίζει την αναγωγή του χρυσού. Ακόμα και η παρουσία 50 μέχρι 5000 ppm $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl και $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ δεν επηρεάζει την ακρίβεια της μεθόδου.

Η αναγωγή του τρισθενούς χρυσού με **κιτρικό άλας** παρουσιάζει ενδιαφέρον διότι το κιτρικό οξύ δρα ως αναγωγικό μέσο και ως αντιδραστήριο διασποράς. Το κιτρικό άλας είναι ήπιο αναγωγικό και η αναγωγική του δράση οφείλεται στην ύπαρξη της καρβονυλικής ομάδας του ακετονοδικαρβονικού οξέος και των δύο καρβοξυλικών οξέων. Το οξυγόνο της καρβονυλικής ομάδας φέρει αρνητικό φορτίο, είναι πυρηνόφιλο κέντρο και αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια. Η λειτουργική ομάδα του καρβοξυλίου παρόλου που συνδέεται από δομική άποψη με τις κετόνες και με τις αλκοόλες δεν εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες. Ο καρβοξυλικός άνθρακας έχει υβριδισμό sp^2 και συνεπώς οι καρβοξυλικές ομάδες είναι επίπεδες με γωνίες δεσμών C-C-O και O-C-O περίπου 120 μοίρες. Τα καρβοξυλικά ανιόντα έχουν το αρνητικό φορτίο απεντοπισμένο σε δύο άτομα οξυγόνου. Τα καρβοξυλικά ανιόντα είναι σταθερότερα από τα αλκοξειδικά και έχουν χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Όμως έχουν την ικανότητα να ανάγουν το χρυσό και να οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα (6.29).



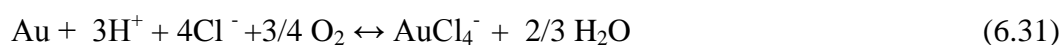
Είναι μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος με μικρή εκλεκτικότητα [Liu Zhiguo et al, 2009]. Το κιτρικό άλας ανάγει ικανοποιητικά το τρισθενές χρυσό σε στοιχειακό όμως κατά την παρουσία άλλων κατιόντων η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή και των άλλων ιόντων από το κιτρικό άλας τα οποία είναι διαλυμένα στο διάλυμα και παρεμποδίζουν την αναγωγή των ιόντων του τρισθενούς χρυσού [Huang L. Et al., 2006]. Η μέθοδος αυτή παρόλου που είναι απλή δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε θαλασσινό νερό διότι παρατηρείται σημαντική μείωση της απόδοσης της αντίδρασης.

Η αναγωγή του χρυσού σε στοιχειακό πραγματοποιείται και με **ακτινοβολία UV** μήκους κύματος μικρότερο από 254 nm. Η μεθοδολογία αυτή δεν παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα, ανάχθηκε μικρή ποσότητα του τρισθενούς χρυσού. Η μειωμένη απόδοση μπορεί να οφείλεται στην απουσία κάποιου μέσου μείωσης της επιφανειακής τάσης ή μέσου διασποράς. Ο τρισθενής χρυσός ανάγεται αρχικά σε δισθενή, μετά σε μονοσθενή και τέλος σε στοιχειακό (αντίδραση 6.30).



Η μεθοδολογία απαιτεί 24 ώρες όμως το διάλυμα έμεινε στη συσκευή υπεριώδους ακτινοβολίας 4 ώρες λόγω της εξάτμισης του διαλύματος. Ο περιορισμένος χρόνος ακτινοβολήσης του διαλύματος έχει πιθανόν ως αποτέλεσμα την αναγωγή χρυσού σε μονοσθενή και την αδυναμία αναγωγής του χρυσού σε στοιχειακό. Η μικρή απόδοση της αντίδρασης, ο μεγάλος χρόνος παραμονής στη συσκευή UV και η μη εφαρμοσιμότητα της σε θαλασσινό νερό την καθιστούν αναποτελεσματική μέθοδο.

Η μεθοδολογία αναγωγής του τρισθενούς χρυσού με **υδροξείδιο του αργιλίου** είχε σχεδόν μηδαμινή εφαρμογή. Χρησιμοποιείται χρυσός (χλώρο-ύδροξυ Au^{3+} ο οποίος αντιδρά με τις ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του υδροξειδίου του αργιλίου και σχηματίζει Al-O-Au δεσμούς. Η αντίδραση αναγωγής του χλωριούχου χρυσού σε υδάτινο περιβάλλον δεν καθίσταται δυνατή λόγω της μεγάλης σταθεράς ισορροπίας και δίνεται από την παρακάτω σχέση.



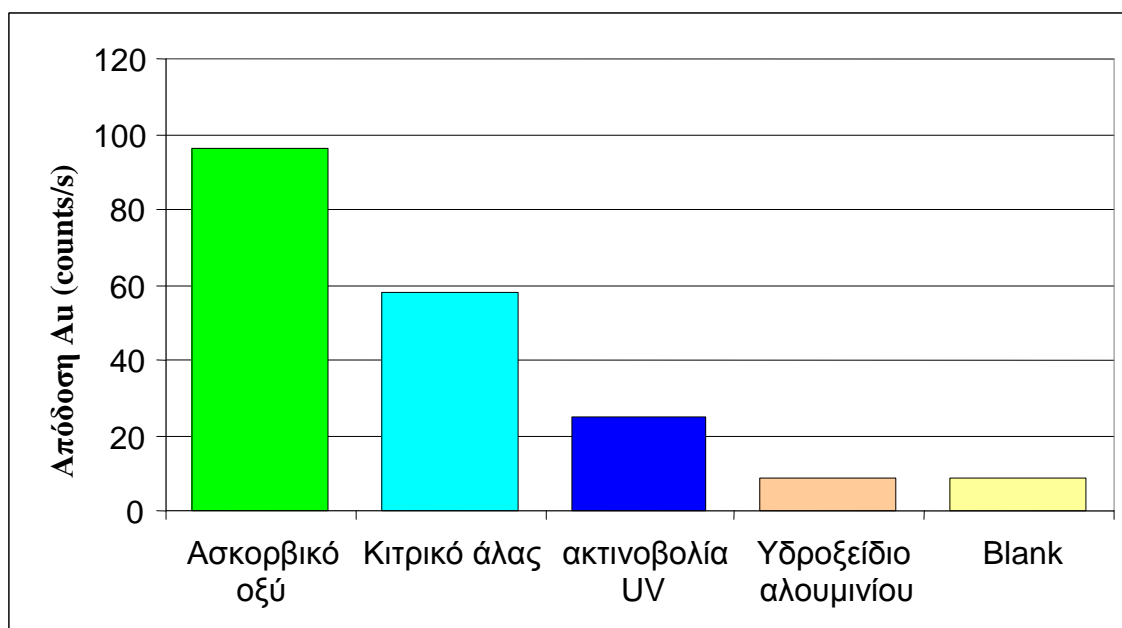
($K=10^{10,61}$, 25 °C)

Για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του χρυσού πρέπει να μειωθεί το δυναμικό αναγωγής του Au^{3+} . Το δυναμικό αναγωγής μειώνεται λόγω παραμόρφωση αν το χλώρο ύδροξυ Au^{3+} δημιουργήσει δεσμούς με δύο υδροξυλομάδες των μορίων του υδροξειδίου του αργιλίου (O-Au-O). Όμως κατά την πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε μικρή ποσότητα χρυσού σχημάτισε δεσμό O-Au-O με αποτέλεσμα να αναχθεί ελάχιστη ποσότητα χρυσού. Η αναποτελεσματικότητα της μεθόδου πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό υδροξειδίων του σιδήρου ή άλλων μετάλλων που υπάρχουν στο διάλυμα ως προσμείξεις. Η πιθανότητα λόγω των μη ισχυρών ηλεκροστατικών αλληλεπιδράσεων Van der Waals του χρυσού με το υδροξείδιο του αλουμινίου [Yokoyama T, et al, 2001]. Η μεθοδολογία αυτή παρουσίασε ένα επιπλέον μειονέκτημα η παρουσία χλωριούχου νατρίου παρεμπόδιζε την αντίδραση.

Πίνακας 6.4 Απόδοση των αναγωγικών αντιδραστηρίων σε σχέση με την αναγωγή του τρισθενούς χρυσού

| ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|-------------------------|--------------------|-------|
| * Ασκορβικό οξύ | 96 | 0,026 |
| * Κιτρικό άλας | 58 | 0,13 |
| Ακτινοβολία UV (365nm) | 25 | 0,10 |
| Υδροξείδιο του αργιλίου | 9 | 0,12 |
| blank | 9 | 0,13 |

* Στο παράρτημα υπάρχουν τα αντίστοιχα φάσματα με τη χρήση ασκορβικού και κιτρικού νατρίου



Σχήμα 6.3 Διάγραμμα της απόδοσης La ακτίνων X του Au ως συνάρτηση των μεθόδων αναγωγής του Au⁺³

6.4 Προσρόφηση κολλοειδών σωματιδίων από την επιφάνεια υποστρώματος χαλαζία

Η έρευνα μας στηρίζεται στην παρασκευή κολλοειδούς αιωρήματος σεληνίου και χρυσού. Η κολλοειδής κατάσταση της ύλης συνδέεται άμεσα με το φαινόμενο της ρόφησης, δηλαδή της συγκράτησης των ξένων μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια ή σε ολόκληρη τη μάζα ενός στερεού κυρίως σώματος. Το κολλοειδές σελήνιο και ο χρυσός δεσμεύονται από τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας του υποστρώματος (ανακλαστήρας χαλαζία). Κατά την προσρόφηση των κολλοειδών σωματιδίων οι ενεργειακά αναβαθμισμένες επιφάνειες του υποστρώματος λόγω ύπαρξης ακόρεστων δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια ή τα άτομα υποβαθμίζονται μέσω του κορεσμού των δυνάμεων αυτών.

Τα κολλοειδή σωματίδια λόγω του μεγάλου βαθμού κατάτμησης προσροφούνται ισχυρότερα από σωματίδια μεγάλων διαστάσεων. Η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια: το πρώτο είναι η μεταφορά των σωματιδίων στη

μάζα του υγρού, το δεύτερο η μεταφορά και η διάχυση στο επιφανειακό στρώμα του υποστρώματος, τρίτο η μεταφορά των σωματιδίων στους πόρους και τέταρτο η προσρόφηση. Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού ή και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους και στους μικροπόρους. Τα κολλοειδή σωματίδια που παρασκευάστηκαν από τη συγκεκριμένη μεθοδολογία λόγω του πολύ μικρού μεγέθους έχουν υψηλή κινητικότητα και δεν παρουσιάζονται παρεμποδίσεις κατά τη διεξαγωγή των τεσσάρων σταδίων.

Το στοιχειακό σελήνιο περιέχει έξι ελεύθερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Κατά την προσρόφηση του σεληνίου από τις σιλανομάδες επικρατούν ηλεκτροστατικές δυνάμεις επαγωγής διπόλου. Το άτομο του σεληνίου αλληλεπιδρά με τις υδροξυλομάδες οι οποίες είναι πολωμένες. Το πολικό μόριο επειδή έχει μόνιμη διπολική ροπή, κάνει το άτομο του σεληνίου δίπολο εξ'επαγωγής. Επομένως τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του σεληνίου έλκονται ή απωθούνται προκαλώντας μεταβολή της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους. Δηλαδή δημιουργείται ένα δίπολο, λόγω της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους με συνέπεια οι υδροξυλομάδες και τα άτομα του σεληνίου να αναπτύξουν ανάμεσα τους διαμοριακές δυνάμεις. Η διαμοριακή έλξη ελαττώνεται εξαιρετικά γρήγορα με την αύξηση της απόστασης. Η ικανότητα επαγωγής ενός διπόλου εξαρτάται από την δυνατότητα παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους του μη πολικού μορίου. Μέτρο της ικανότητας αυτής είναι η πολωσιμότητα α του σεληνίου. Το σελήνιο επειδή έχει μεγάλη ακτίνα, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι περισσότερο πολώσιμα από μικρότερα άτομα που συγκρατούν ισχυρότερα τα ηλεκτρόνια τους. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$E = - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (6.32)$$

όπου μ η διπολική ροπή πολικού μορίου
 r η απόσταση μεταξύ του πολικού μορίου και του επαγόμενου διπόλου
 α πολωσιμότητα του σεληνίου

Το αρνητικό πρόσημο στην εξίσωση σημαίνει ότι κατά την αλληλεπίδραση εκλύεται ενέργεια .

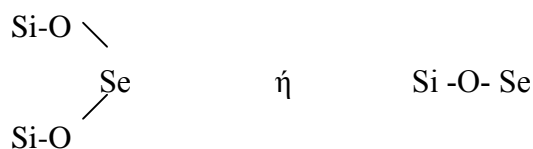
Τα κολλοειδή σωματίδια του χρυσού είναι φορτισμένα αρνητικά λόγω της απορρόφησης των ιόντων AuCl_2^- . Το αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές σωματίδιο όταν βρεθεί κοντά στο διπολικό μόριο του υδροξειδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού σώματος (Si-OH), έλκεται από το ηλεκτροθετικό άτομο του υδρογόνου. Το υδροξείδιο είναι διπολικό μόριο και το ηλεκτρονιακό νέφος είναι μετατοπισμένο προς το άτομο του οξυγόνου. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ασθενής διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals. Οι έλξεις είναι σχετικά ασθενείς σε σύγκριση με τις έλξεις των ιόντων, επειδή τα φορτία στα πολικά μόρια είναι αρκετά μικρά. Τα κολλοειδή μικκύλια του χρυσού δεσμεύονται από το προσροφητικό μέσο καταλαμβάνοντας ενεργές θέσεις. Όταν καταληφθούν όλες οι θέσεις τότε σταματάει η διαδικασία της προσρόφησης. Η απόσταση μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των υδροξυλομάδων παίζει σημαντικό ρόλο στην ισχύη των δυνάμεων. Η διαμοριακή έλξη ελαττώνεται εξαιρετικά γρήγορα με την αύξηση της απόστασης είναι ανάλογη του $1/r^7$. Κατά την προσρόφηση των σωματιδίων του χρυσού εκλύεται ενέργεια που είναι ανάλογη της διπολικής ροπής των μορίων.

Τα σωματίδια του χρυσού που σχηματίζονται κατά την αναγωγή του χρυσού με ακορβικό οξύ ή κιτρικό άλας έχουν μικρές διαστάσεις της τάξεως των 10-15 nm. Στους μικροπόρους του ανακλαστήρα από χαλαζία διαστάσεων 15-20 nm (πόροι που είναι ελάχιστα μεγαλύτεροι από το μέγεθος του ροφημένου μορίου) τα σωματίδια του χρυσού διεισδύουν και σχηματίζουν ασθενής δεσμούς με το προσροφητικό υπόστρωμα.

6.5 Δέσμευση του σεληνίου από την επιφάνεια του υποστρώματος από χαλαζία

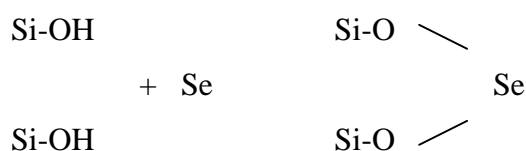
Το σελήνιο μπορεί να σχηματίσει εκτός τις ασθενείς δυνάμεις Van der Waals ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το υπόστρωμα (ανακλαστήρας από χαλαζία). Κατά τη διαδικασία αυτή στην οποία έχουμε χημική αντίδραση μεταξύ των μορίων της προσροφημένης ουσίας και των μορίων της επιφάνειας του στερεού υποστρώματος παρατηρείται μεταβολή θερμοτικού περιεχομένου, ΔH , της τάξεως των συνηθισμένων χημικών αντιδράσεων (Q : 5 – 100 kcal/mol). Η χημειορρόφηση είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία και για την απομάκρυνση του κολλοειδούς σεληνίου από το υπόστρωμα πρέπει να προηγηθεί ειδική επεξεργασία που περιλαμβάνει προσθήκη χημικού αντιδραστήριου που θα αντιδράσει με το δεσμευμένο σελήνιο.

Το σελήνιο στη στοιχειακή κατάσταση περιέχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική 4p στοιβάδα και 2 στην 4s [Davydov S. Y., 2005]. Κατά την αντίδραση του σεληνίου με τις σιλανομάδες σχηματίζονται 1 ή 2 σ δεσμοί μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου [Davydov, 2005] . Οι δεσμοί που σχηματίζονται είναι οι εξής:



Σχήμα 6.4 Δεσμοί του Σεληνίου με το υπόστρωμα (ανακλαστήρας χαλαζία)

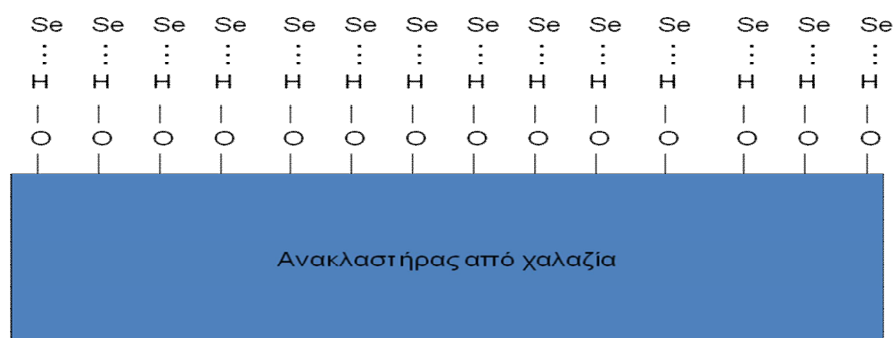
Καθώς αντιδράει το σελήνιο με την υδροξυλομάδα της σιλανομάδας ή με δύο γειτονικές υδροξυλομάδες σπάει ο δεσμός του οξυγόνου με το υδρογόνο και σχηματίζεται δεσμός του οξυγόνου με το σελήνιο. Η ισχύ του δεσμού H-O στους 298K είναι 427,6 KJ ενώ του Se-O στους 298 K είναι 464,8(±21,3) KJ [Lide David R 2000]. Η διαφορά της ενέργειας σχηματισμού του δεσμού Se-O από την ενέργεια διάσπασης του δεσμού H-O δίνει κατά προσέγγιση την ενέργεια που εκλύεται (37,3 KJ). Είναι φανερό πως η αντίδραση πραγματοποιείται και οι δεσμοί που σχηματίζονται είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς που έσπασαν.



Σχήμα 6.5 Αντίδραση του υποστρώματος χαλαζία με το στοιχειακό Σελήνιο

Επίσης τα κolloειδή σωματίδια του σεληνίου λόγω της ηλεκτροαρνητικότητας και της πολωσιμότητας που παρουσιάζουν δημιουργούν δεσμό υδρογόνου με τις σιλανομάδες. Όταν το υδρογόνο συμμετέχει σε γέφυρα φορτίζεται μερικώς θετικά (δ+) και το σελήνιο μερικώς αρνητικά (δ-). Δημιουργούνται πολικοί δεσμοί οι οποίοι έχουν ως συνέπεια να αναπτύσσονται ανάμεσα στα δίπολα διαμοριακές δυνάμεις οι οποίες είναι αρκετά ισχυρές. Η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου είναι το ένα δέκατο της ισχύος του ομοιοπολικού δεσμού. Καθοριστικός παράγοντας στην ύπαρξη των ισχυρών αυτών δυνάμεων είναι το μικρό μέγεθος του ατόμου του υδρογόνου. Ο

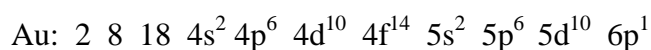
δεσμός υδρογόνου έχει ορισμένες κατευθύνσεις και το μήκος του δεσμού είναι μεγαλύτερο από το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού με τα ίδια άτομα. Το σελήνιο δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς (δεσμούς υδρογόνου) με τον ανακλαστήρα από χαλαζία και η απομάκρυνση απαιτεί ειδικό αντιδραστήριο.



Σχήμα 6.6 Διαμοριακοί δεσμοί (δεσμοί υδρογόνου) του Σεληνίου με το υπόστρωμα χαλαζία

6.6 Δέσμευση του χρυσού από την επιφάνεια υποστρώματος χαλαζία

Τα κolloειδή σωματίδια του χρυσού εκτός από ασθενείς διαμοριακούς δεσμούς μπορεί να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το υπόστρωμα. Ο χρυσός έχει συμπληρωμένα τα d τροχιακά πράγμα που συνδέεται με την εμφανή εξασθένιση του μεταλλικού δεσμού. Παρόλου που τα d ηλεκτρόνια είναι συμπληρωμένα δεν είναι ολοκληρωτικά αδρανή. Κατά συνέπεια είναι ικανά τα d ηλεκτρόνια να συμμετέχουν στο μεταλλικό δεσμό και να έχουν σε μικρότερο βαθμό τα χαρακτηριστικά των μεταβατικών μετάλλων. Η ηλεκτρονιακή δομή του χρυσού είναι η εξής:



Καθώς ο χρυσός επικάθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος χαλαζία (Si-OH) σπάει ο μεταλλικός δεσμός Au-Au και μικραίνει η ενέργεια διαχωρισμού των e^- του τροχιακού 5d. Το άτομο του χρυσού σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με το οξυγόνο σχηματίζοντας τον εξής δεσμό (Si-O-Au) [Boitsova T et al, 2000]. Ο χρυσός λόγω

του μικρού μεγέθους και του μεταλλικού του χαρακτήρα συσσωρεύει ηλεκτρόνια δρώντας ως πηγή ηλεκτρονίων. Καθώς αντιδρά με τις σιλανομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος προσφέρει εξολοκλήρου το ηλεκτρόνιο του δp τροχιακού και ο δεσμός ενισχύεται με τη μετατόπιση των ηλεκτρονίων των d τροχιακών προς το μέρος του ηλεκτροαρνητικού ατόμου του οξυγόνου [Franciosi A. Et al, 1985].

Μια άλλη πιθανή εκδοχή στην οποία στηρίζεται η δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ του χρυσού και του υποστρώματος είναι η εξής: Ο χρυσός έχει την τάση να σχηματίζει ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τις υδροξυλομάδες. Είναι πιθανόν να δημιουργηθεί ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του χρυσού και των υδροξυλομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Ο χρυσός ενώνεται με δύο γειτονικές υδροξυλομάδες, συμπληρώνοντας τα p τροχιακά με 2 ζεύγη ηλεκτρονίων. Η δομή που προκύπτει είναι τριγωνική και σταθερή. Όμως δεν μπορούμε να μιλάμε με σιγουριά για το σχηματισμό δεσμού μεταξύ του χρυσού και των υδροξυλομάδων αν λάβουμε υπόψη μας ότι οι υδροξυλομάδες έχουν την τάση να απορροφούνται από το χρυσό.

6.7 Μέθοδοι επεξεργασίας των ανακλαστήρων από χαλαζία

6.7.a Αμμοβόληση των ανακλαστήρων.

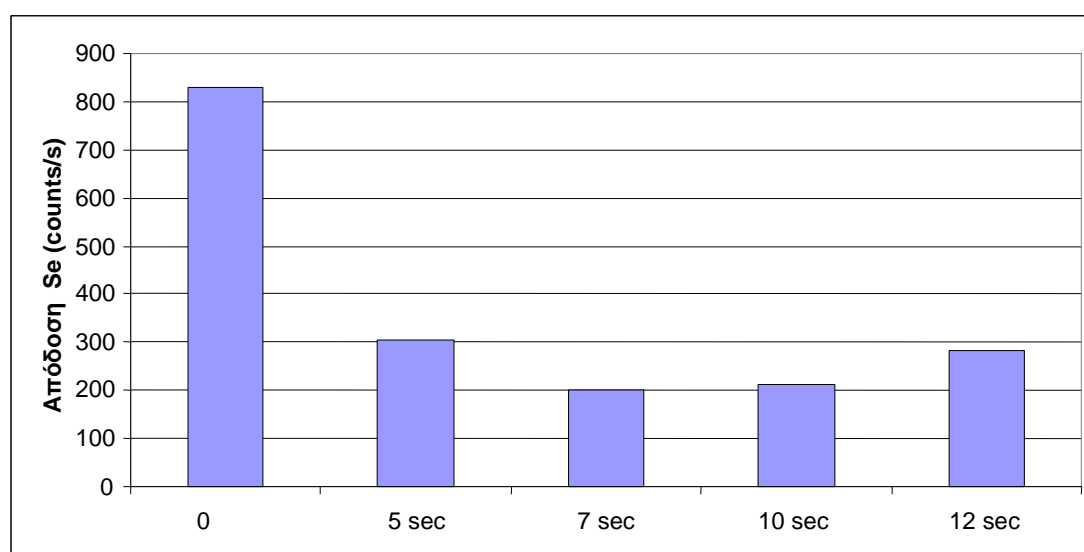
Οι ανακλαστήρες μεταφέρθηκαν σε ειδική συσκευή αμμοβολής όπου κόκκοι άμμου πέφτουν πάνω στους ανακλαστήρες με υψηλή ταχύτητα. Με την τεχνική ρίψης άμμου υπό πίεση διαβρώνεται ένα μέρος ή το σύνολο της επιφάνειας του ανακλαστήρα. Ο τύπος της συσκευής αμμοβολής είναι KA 200 με ωφέλιμο εσωτερικό χώρο εργασίας (μήκος x πλάτος x ύψος): 87x54x56 cm και χωρητικότητας 220 λίτρων.

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις ανακλαστήρες από τους οποίους ο πρώτος αμμοβολήθηκε 5'', ο δεύτερος 7'' ο τρίτος 10'' και ο τέταρτος 12''. Οι ανακλαστήρες φυλάχτηκαν σε ειδικές πλαστικές θήκες για να μην μπερδευτούν με τα υπόλοιπα. Η επιφάνεια του πρώτου μεταβλήθηκε ελάχιστα και μειώθηκε λίγο η ανακλαστική του ικανότητα. Στο δεύτερο ανακλαστήρα που υπέστη αμμοβολή για 7'' παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μεταβολή της επιφάνειας του ανακλαστήρα και καθώς αυξάνεται ο χρόνος

της αμμοβολής παρατηρείται αυξημένη μεταβολή της επιφάνειας. Η επιφάνεια του τέταρτου ανακλαστήρα έγινε τραχιά καταστρέφοντας τη λεία επιφάνεια του. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα η απόδοση μειώθηκε περίπου στο 1/3. Η αμμοβολή έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η επιφάνεια επαφής αλλά παράλληλα μειώνεται η ανακλαστικότητα της επιφάνειας του ανακλαστήρα.

Πίνακας 6.5 Επίδραση του χρόνου αμμοβολής στην δέσμευση του Σεληνίου από το υπόστρωμα

| ΧΡΟΝΟΣ ΑΜΜΟΒΟΛΗΣ (sec) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) |
|------------------------|--------------------|
| 0 | 830 |
| 5 | 305 |
| 7 | 200 |
| 10 | 212 |
| 12 | 282 |

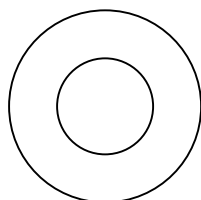


Σχήμα 6.7 Απεικόνιση της απόδοσης της μεθόδου σε σχέση με το χρόνο αμμοβολής

Η αλλαγή της λείας επιφάνειας του ανακλαστήρα σε ανομοιόμορφη επιφάνεια αυξάνει την επιφάνεια με την οποία έρχεται σε επαφή τα κολλοειδή σωματίδια. Όμως η συγκεκριμένη επεξεργασία του ανακλαστήρα είχε δύο μειονεκτήματα. Πρώτον η σύσταση του ανακλαστήρα μεταβλήθηκε και δεύτερον στην τεχνική φασματοσκοπίας ακτίνων X με ολική ανάκλαση η επιφάνεια του υποστρώματος πρέπει να είναι επίπεδη.

6.7.β. Περιορισμός της επαφής του αιωρήματος σε μικρό κυκλικό τμήμα του ανακλαστήρα

Η ανίχνευση των ακτίνων X γίνεται από μια σχετικά μικρή επιφάνεια στο κέντρο του ανακλαστήρα. Για να μειωθεί η απορρόφηση του Se από το υπόλοιπο τμήμα του ανακλαστήρα και την κάτω επιφάνεια χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία της αναγωγής δύο πλαστικοί ανακλαστήρες. Ο ένας τοποθετήθηκε στην κάτω επιφάνεια του ανακλαστήρα και ο άλλος που περιείχε μια οπή στο κέντρο τοποθετήθηκε στην πάνω επιφάνεια. Για να υπάρχει συνοχή το σύστημα των τριών ανακλαστήρων το περιτυλίξαμε με μεμβράνη παραφίνη χωρίς να καλύπτεται η οπή. Η απόδοση της μεθόδου δεν αυξήθηκε αφενός μεν ο όγκος του διαλύματος πάνω από το σύστημα των τριών ανακλαστήρων είχε μικρύνει, αφετέρου δεν ήταν δυνατή η πλήρης μόνωση των εφαιπόμενων επιφανειών. Επιχειρήθηκε ένας άλλος τρόπος για την περιορισμό της επαφής του κολλοειδούς με το κεντρικό τμήμα του ανακλαστήρα. Όλη η επιφάνεια του ανακλαστήρα καλύφθηκε με παραφίνη και με προσοχή και χρήση λεπτής λεπίδας αφαιρέθηκε τμήμα της παραφίνης που σκέπαζε το κεντρικό κυκλικό τμήμα διαμέτρου 1,5 mm (σχήμα 6.8).



Σχήμα 6.8 Επιφάνεια ανακλαστήρα

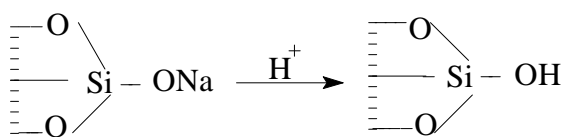
Η παραφίνη είναι ελαστικό υλικό και δεν αντιδράει με τα κολλοειδή σωματίδια που υπάρχουν μέσα στο διάλυμα. Η διαδικασία αυτή αυξάνεται την απορρόφηση των σωματιδίων από το υπόστρωμα (ανακλαστήρας χαλαζία) όμως η αύξηση δεν είναι

ικανοποιητική διότι μικρή ποσότητα εισχωρεί από τα σημεία της εγκοπής. Η ποσότητα του διαλύματος που εισχωρεί εγκλωβίζεται κυρίως μεταξύ της κάτω επιφάνειας του ανακλαστήρα και της παραφίνης με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα του διαλύματος που έρχεται σε επαφή με την ακτινοβοληθέντα επιφάνεια.

6.7.γ Επεξεργασία των ανακλαστήρων με βασικό και όξινο διάλυμα.

Η επεξεργασία του ανακλαστήρα με όξινο ή βασικό περιβάλλον πραγματοποιείται με την εξής διαδικασία. Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20mL διαλύματος υδροχλωρίου $\text{pH} = 2$ τοποθετούμε τον ανακλαστήρα για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για την επεξεργασία των ανακλαστήρων με διαλύματα διαφορετικού pH ώστε να καλυφθεί μεγάλο εύρος pH . Το πλαστικό ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε συσκευή ανάδευσης ώστε να διευκολύνεται η επαφή των κατιόντων H^+ ή των υδροξυλίωντων OH^- με τον ανακλαστήρα. Κατά τη χρήση καυστικού νατρίου ο ανακλαστήρας παραμένει στο διάλυμα για 10 λεπτά για να αποφευχθεί η διάβρωση του.

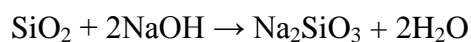
Η χρήση του HCl έχει ως σκοπό να σχηματιστούν σιλανολικές ομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Καθώς τα υδρογονοκατιόντα H^+ έρχονται σε επαφή με το οξείδιο του πυριτίου αντικαθιστούν το Na και σχηματίζονται σιλανολικές ομάδες ($-\text{SiOH}$) (σχήμα 6.9). Οι ομάδες αυτές έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με ηλεκτροαρνητικά άτομα και συμβάλουν στην αύξηση της απορροφητικότητας του υποστρώματος.



Σχήμα 6.9 Σχηματισμός σιλανολικών ομάδων στην επιφάνεια των ανακλαστήρων

Κατά την επεξεργασία του ανακλαστήρα με διάλυμα καυστικού νατρίου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα μέχρι $\text{pH} = 10$ διότι η χρήση πιο βασικού διαλύματος θα κατάστρεφε τον ανακλαστήρα. Η παρουσία των ιόντων υδροξυλίου είχαν ως αποτέλεσμα να απομακρύνεται το νάτριο και σχηματίζονται ομάδες Si-O^- . Σε ισχυρό

βασικό περιβάλλον το καυστικό νάτριο προσβάλλει τον ανακλαστήρα αντιδρώντας με το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) που αυτό περιέχει σύμφωνα με την αντίδραση:

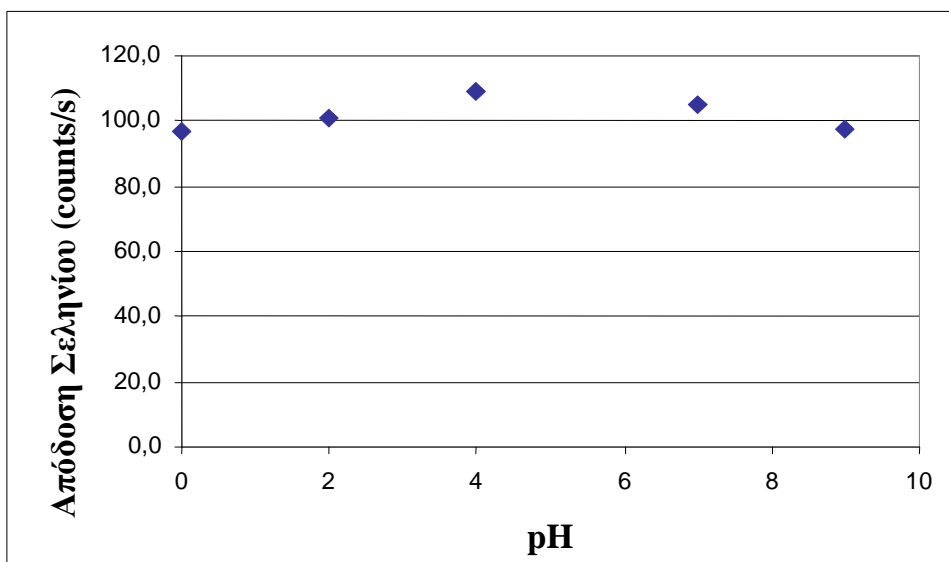


Σχήμα 6.10 Αντίδραση του καυστικού νατρίου με το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) από το οποίο αποτελείται ο ανακλαστήρας

Το πυριτικό άλας που σχηματίζεται στο αλκαλικό περιβάλλον είναι ευδιάλυτο στο νερό με συνέπεια να διαβρώνεται ο ανακλαστήρας. Από τα αποτελέσματα είναι φανερό πως δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή της απόδοσης της απορρόφησης των κολλοειδών σωματιδίων με τη χρήση ισχυρών όξινων διαλυμάτων. Πιθανόν η ύπαρξη μικρής ποσότητας υδρογονοκατιόντων (κατά τη χρήση ασκορβικού οξέος) ήταν αρκετή για το σχηματισμό σιλανολικών ομάδων. Η παραμονή των ανακλαστήρων στο βασικό διάλυμα δεν κατάστρεψε τους δεσμούς του πυριτίου με το οξυγόνο και η ικανότητα δέσμευσης του υποστρώματος διατηρήθηκε. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας.

Πίνακας 6.6 Επίδραση της προκατεργασίας των ανακλαστήρων με υδατικά διαλύματα διαφόρων pH στην ικανότητα δέσμευσης Se στην επιφάνεια του ανακλαστήρα

| pH | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|----|-----------------------|------|
| 0 | 97 | 0,18 |
| 2 | 101 | 0,18 |
| 4 | 109,1 | 0,20 |
| 7 | 104,7 | 0,15 |
| 9 | 97,7 | 0,16 |



Σχήμα 6.11 Απεικόνιση της επίδραση της προκατεργασίας των ανακλαστήρων με υδατικά διαλύματα διαφόρων pH στην ικανότητα δέσμευσης Se στην επιφάνεια του ανακλαστήρα

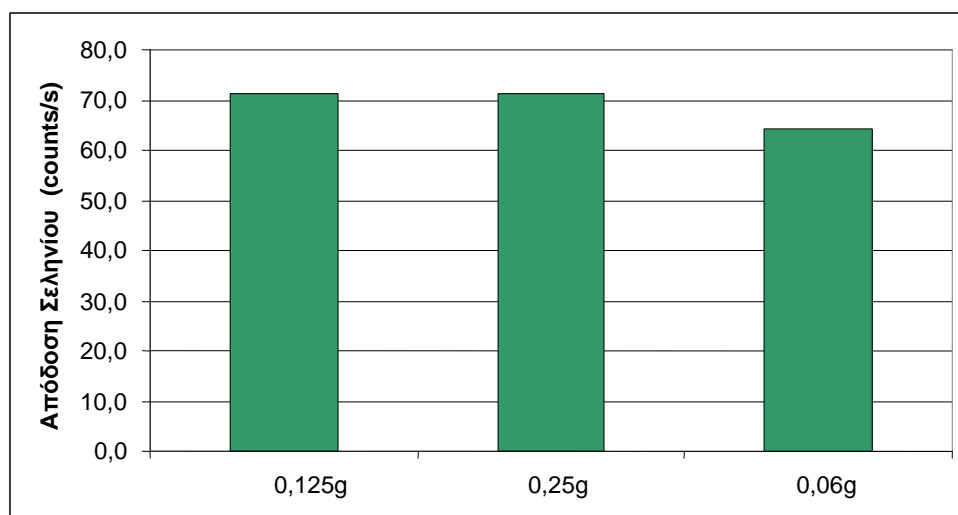
6.7.δ Επεξεργασία των ανακλαστήρων με διάλυμα σιλικόνης

Μελετήθηκε η επίδραση της εναπόθεσης διαλύματος σιλικόνης σε ισοπροπανόλη πάνω στον ανακλαστήρα. Στην πάνω επιφάνεια των ανακλαστήρων στάζουμε 10 μL διαλύματος σιλικόνης. Οι ανακλαστήρες τοποθετούνται σε διηθητικό χαρτί ώσπου να εξατμιστεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα σεληνίου στο οποίο προσθέτουμε κατάλληλη ποσότητα αναγωγικού. Βυθίζω ένα ανακλαστήρα σε κάθε διάλυμα σεληνίου 5 mL και παραμένουν στο διάλυμα για 10 λεπτά. Η απορρόφηση του σεληνίου μειώθηκε πιθανόν διότι το άτομο πυρίτιο της σιλικόνης που εναποτέθηκε, δέσμευσε τις σιλανομάδες της επιφάνειας του ανακλαστήρα με αποτέλεσμα να παραμείνουν λιγότερες ενεργές ομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Η απόδοση της μεθόδου με χρήση διαλύματος σιλικόνης μειώθηκε κατά 1/3.

6.8 Μεταβολή των συνθηκών της μεθοδολογία αναγωγής του σεληνίου με ασκορβικό οξύ.

6.8.a Επίδραση της μάζας του αναγωγικού αντιδραστηρίου στην απόδοση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν 0,125 g ασκορβικού οξέος. Η ποσότητα αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη. Τα 0,125 g του αναγωγικού αντιδραστηρίου ήταν αρκετά για την αναγωγή του σεληνίου και για την αναγωγή τυχόν προσμείξεων όπως του τρισθενούς σιδήρου τα οποία δεν παρεμποδίζουν τη μεθοδολογία. Κατά το διπλασιασμό της ποσότητας του ασκορβικού οξέος η απόδοση της μεθοδολογίας παρέμεινε η ίδια επιβεβαιώνοντας ότι τα 0,125 g είναι επαρκή. Όμως κατά τη μείωση της ποσότητας στο μισό παρατηρήθηκε μικρή μείωση της αναγόμενης ποσότητας του σεληνίου. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιείται καινούργια ποσότητα στερεού ασκορβικού οξέος και δεν πραγματοποιείται αραίωση από πυκνό ήδη παρασκευασμένο διάλυμα. Το ασκορβικό οξύ σε μορφή διαλύματος οξειδώνεται εύκολα από τον ατμοσφαιρικό αέρα και για αυτό αποφεύγεται η αποθήκευσή του.



Σχήμα 6.12 Απεικόνιση της επίδρασης της μάζας του αναγωγικού αντιδραστηρίου σε σχέση με την απόδοση της μεθόδου

6.8.β Έκθεση του διαλύματος οξειδοαναγωγής σε ακτινοβολία UV.

Εφαρμόστηκε ακτινοβολία UV σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (254 και 356 nm) από μία λυχνία UV. Το διάλυμα παρέμεινε κάτω από την υπεριώδη ακτινοβολία για 3 ώρες. Η απόσταση ανάμεσα στη λυχνία UV και το δείγμα μας ήταν περίπου 15 cm. Η απόσταση δεν ήταν ρυθμιζόμενη λόγω κατασκευής της συγκεκριμένης συσκευής. Η λυχνία ήταν τύπου VL-6LC και λειτουργούσε με ισχύ στα 6 Watt.

Ο σκοπός του πειράματος είναι να μελετηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολίας στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. Παρασκευάζεται το διάλυμα οξειδοαναγωγής και προτού βυθιστεί ο ανακλαστήρας, το διάλυμα εκτίθεται σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 365nm (ή 254 nm) για 3 ώρες.. Η χρήση της ακτινοβολίας UV έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας διεγείρονται και μετακινούνται σε τροχιακά υψηλότερης ενεργειακής στάθμης ευνοώντας την αναγωγική ικανότητα του ασκορβικού οξέος να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση η χρήση UV δεν ευνόησε την απόδοση της αντίδρασης πιθανότατα λόγω της απόστασης της συσκευής παραγωγής ακτινοβολίας UV από τον ανακλαστήρα. Επίσης ο υπερκείμενος διαλύτης που σκέπαζε τον ανακλαστήρα απορρόφησε μεγάλη ποσότητα της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποσότητα της ακτινοβολίας και να εξατμίζεται ο διαλύτης. Πιθανόν λόγω της υψηλής ενέργειας το σελήνιο μετατρέπεται σε πτητικές μορφές και απομακρύνεται από το διάλυμα με αποτέλεσμα η ποσότητα του αναγόμενου σεληνίου να μειώνεται αισθητά.

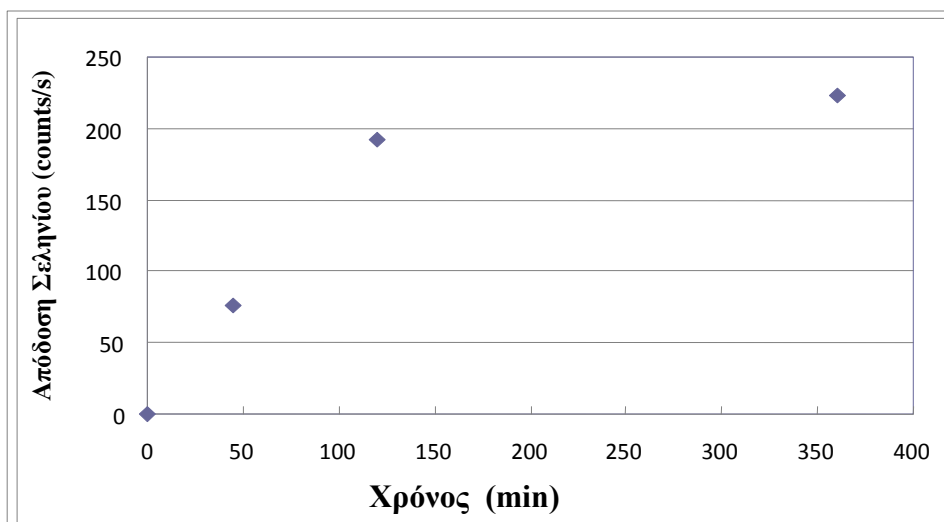
6.8.γ Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Σεληνίου

Η αναγωγή του σεληνίου πραγματοποιείται μέσα σε λίγα λεπτά. Το στάδιο της αναγωγής του σεληνίου δεν διαχωρίζεται από το στάδιο της απορρόφησης του σεληνίου από τον ανακλαστήρα. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά το σχηματισμό του κολλοειδούς αιωρήματος του σεληνίου υπάρχει μικρή τάση απορρόφησης από τα τοιχώματα του πλαστικού ποτηριού και είναι προτιμότερο οι ανακλαστήρες να τοποθετούνται πριν την προσθήκη του αναγωγικού μέσου ώστε να μην έχουμε απώλεια του κολλοειδούς διαλύματος. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Σεληνίου από τον ανακλαστήρα χρησιμοποιώντας διάλυμα σεληνίου 500ppb και όγκου 5mL.

Κατά τη διαδικασία δέσμευσης του Σεληνίου επιλέγονται ως χρόνοι αλληλεπίδρασης του κολλοειδούς σεληνίου με τον ανακλαστήρα τα 45, 120, 360 λεπτά. Ο ανακλαστήρας όταν βυθιστεί στο διάλυμα του Σεληνίου πρέπει να παραμείνει εκεί μέχρι το τέλος του χρόνου διότι αν απομακρυνθεί και βυθιστεί ξανά μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου στην απορρόφηση του σεληνίου:

Πίνακας 6.7 Επίδραση του χρόνου παραμονής των ανακλαστήρων στο διάλυμα στην ικανότητα απορρόφησης του Σεληνίου

| ΧΡΟΝΟΣ (min) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|--------------|--------------------|------|
| 0 | 0 | |
| 45 | 76,3 | 0,12 |
| 120 | 192,2 | 0,15 |
| 360 | 222,3 | 0,14 |



Σχήμα 6.13 Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης του χρόνου στην απόδοση της μεθόδου

Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα του Σεληνίου αυξάνεται η απόδοση της μεθοδολογίας. Κατά το χρονικό διάστημα 0-2 ώρες επιτυγχάνεται γραμμική αύξηση, μετά το πέρας των δύο ωρών παρατηρούνται φαινόμενα κορεσμού. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργών ομάδων του ανακλαστήρα Si-OH έχει ήδη δεσμευτεί από τα σωματίδια του σεληνίου. Η ελάττωση του ρυθμού αύξησης οφείλεται και στην μείωση της εναπομένουσας ποσότητας σεληνίου. Αν θελήσουμε να μειώσουμε τον πειραματικό χρόνο, ικανοποιητικά αποτελέσματα παίρνουμε σε 45 λεπτά.

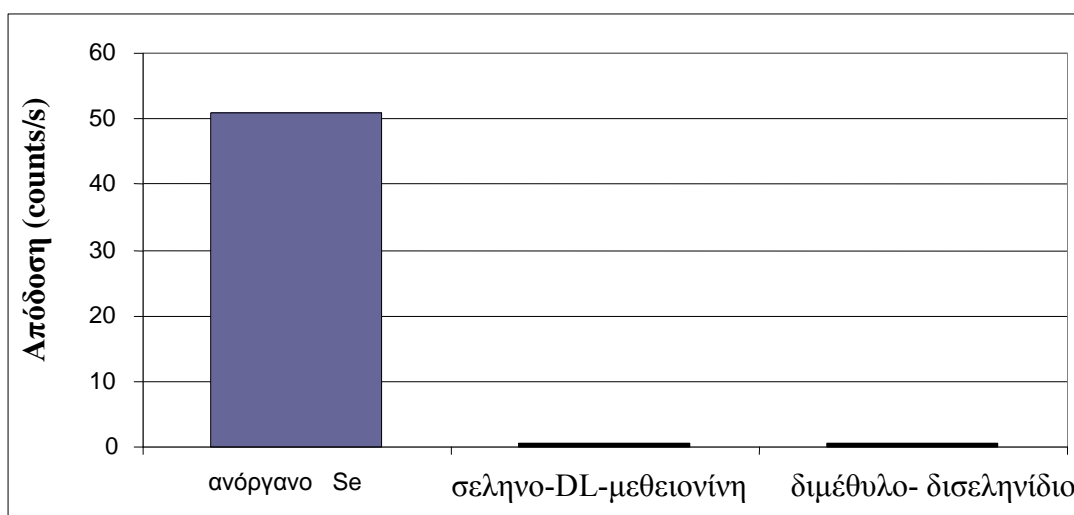
6.8.δ Διάκριση ανόργανου-οργανικού Σεληνίου.

Με τη μέθοδο οξειδοαναγωγής με ασκορβικό οξύ είναι δυνατή η διάκριση του ανόργανου σεληνίου από τις οργανικές μορφές του. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την επίτευξη του διαχωρισμού των δύο μορφών Σεληνίου είναι η εξής: Παρασκευάζονται τρία διαφορετικά διαλύματα σεληνίου, ένα διάλυμα ανόργανου σεληνίου, ένα διάλυμα σεληνο-DL-μεθειονίνη και ένα διάλυμα διμέθυλο- δισεληνίδιο. Στη συνέχεια βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στα τρία υδατικά διαλύματα σεληνίου για 45 λεπτά αφού προηγουμένως έχει προστεθεί το αναγωγικό μέσο. Απομακρύνονται οι ανακλαστήρες από το διάλυμα, τοποθετούνται πάνω σε

διηθητικό χαρτί να στεγνώσουν χωρίς την παροχή θερμού αέρα και ακτινοβολούνται. Τα αποτελέσματα του πειράματος δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.8 Δυνατότητα δέσμευσης ανόργανου και οργανικού Σεληνίου

| ΕΙΔΟΣ Se | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|-----------------------|--------------------|------|
| Ανόργανο Se | 50,92 | 0,10 |
| σεληνο-DL-μεθειονίνη | 0,63 | 0,12 |
| διμέθυλο- δισεληνίδιο | 0,47 | 0,24 |



Σχήμα 6.14 Γραφικά απεικόνιση της δέσμευσης του ανόργανου και οργανικού σεληνίου

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα η ανόργανη μορφή του σεληνίου απορροφάται από τον ανακλαστήρα σε αντίθεση με την οργανική μορφή. Η διαφορά στην ικανότητα αναγωγής μπορεί να αιτιολογηθεί βάση των ισχυρών δεσμών του σεληνίου με τους άνθρακες (στην οργανική τους μορφή) που εμποδίζουν την αναγωγή του σεληνίου. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία αλλά αντί για διάλυμα οργανικού σεληνίου 500 ppb παρασκευάζεται διάλυμα 5ppm.

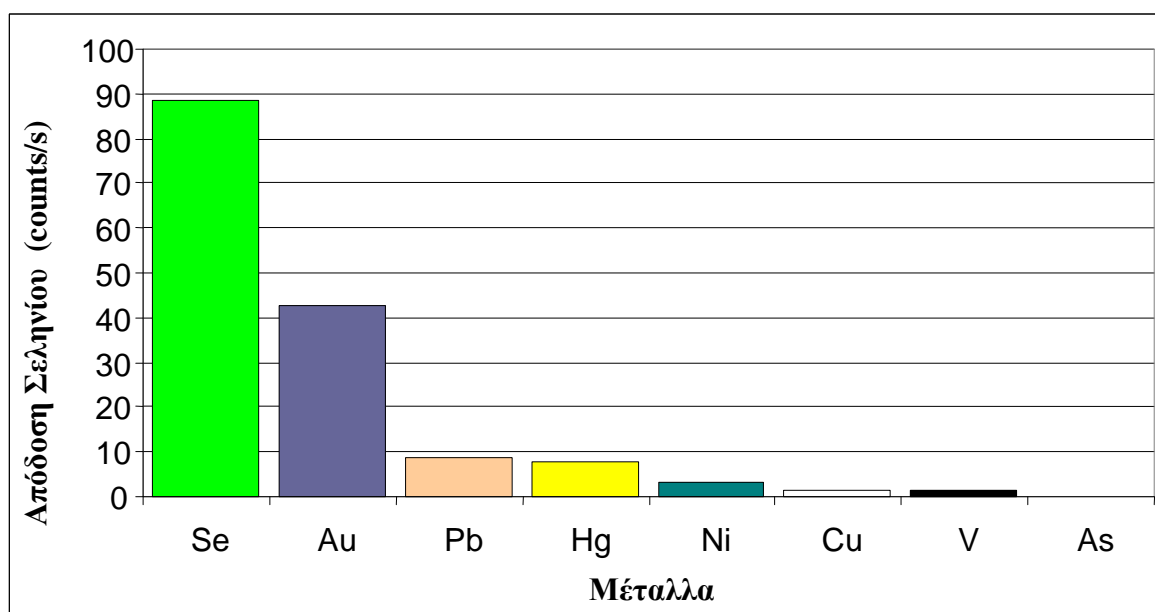
Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα για 45 λεπτά και παρατηρούμε ότι δεσμεύεται και πάλι ελάχιστη ποσότητα οργανικού σεληνίου. Το ασκορβικό οξύ έχει την ικανότητα να ανάγει το τετρασθενές σελήνιο σε κolloειδή αιώρημα αλλά δεν ανάγει το οργανικό σελήνιο.

6.8.ε Εκλεκτικότητα δέσμευσης Σεληνίου

Παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει Se, Au, Pb, Mg, Ni, Cu, V και As συγκέντρωσης 500 ppb. Για να εξεταστεί η εκλεκτικότητα της μεθοδολογίας προσθέτουμε σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως που περιέχει 5mL του παραπάνω διαλύματος 0,125g ασκορβικού οξέος και έπειτα τοποθετούμε τον ανακλαστήρα για 45 λεπτά. Τα αποτελέσματα της μελέτης δίνονται στον παρακάτω πίνακα (6.9). Παρατηρούμε ότι το ασκορβικό οξύ ανάγει αποτελεσματικά το σελήνιο και αρκετά ικανοποιητικά το χρυσό. Η απόδοση του σεληνίου ήταν αρκετά υψηλότερη από τα υπόλοιπα μέταλλα. Η ποσοτικοποίηση της χαρακτηριστικής κορυφής Ka του Se είναι 89 counts/s, η La του Au (62,74 counts/s), η La του Hg και του Pb είναι μικρότερη κατά 10 counts/s και τέλος η Ka του νικελίου, του χαλκού, του βαναδίου και του αρσενικού είναι μηδαμινές. Η ήπια αναγωγική του δράση το καθιστά εκλεκτικό αντιδραστήριο. Το ασκορβικό οξύ ανάγει και άλλα μέταλλα όπως το τρισθενή σίδηρο, το τετρασθενές δημήτριο, το δισθενές χαλκό όμως λόγω της ήπιας αναγωγικής του δράσης δεν τα μετατρέπει στη στοιχειακή κατάσταση.

Πίνακας 6.9 Ικανότητα αναγωγής διάφορων μετάλλων με τη χρήση ασκορβικού οξέος

| ΜΕΤΑΛΛΑ | ΑΠΟΔΟΣΗ | RSD |
|---------|---------|------|
| Se | 88,68 | 0,10 |
| Au | 62,74 | 0,07 |
| Pb | 8,67 | 0,5 |
| Mg | 7,60 | 0,14 |
| Ni | 3,16 | 0,6 |
| Cu | 1,42 | 0,7 |
| V | 1,36 | 0,7 |
| As | 0 | 0,5 |



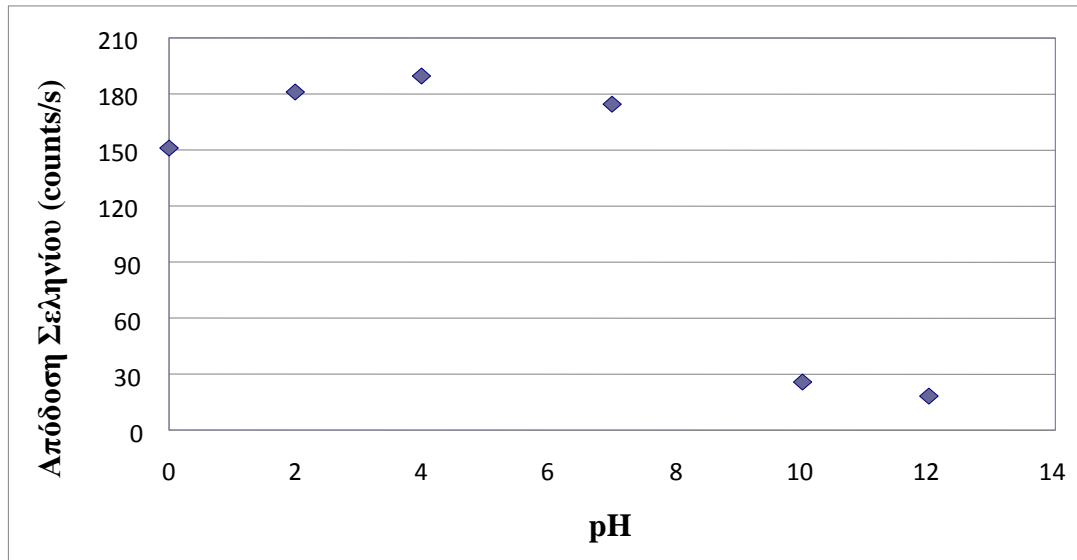
Σχήμα 6.15 Γραφική απεικόνιση της δέσμευσης διάφορων στοιχείων

6.8.στ Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Σεληνίου.

Για να διαπιστωθεί η επίδραση του pH στην απόδοση της μεθοδολογίας ακολουθούνται τα εξής στάδια. Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα Σεληνίου 500ppb στα οποία προστίθενται κατάλληλη ποσότητα HCl ώστε να σχηματιστούν διαλύματα με pH=0, pH=2, pH=4, ή κατάλληλη ποσότητα καυστικού νατρίου για να προκύψουν διαλύματα με pH=7 pH=10 και pH=12. Σε 5 mL κάθε διαλύματος προστίθενται 0,125 g ασκορβικού οξέος και βυθίζεται ένας ανακλαστήρας για 45 λεπτά. Στη συνέχεια απομακρύνονται και ακολουθεί πλύση με νερό. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται στον πίνακα.

Πίνακας 6.10 Επίδραση του pH στην απόδοση της μεθόδου

| pH | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|----|--------------------|------|
| 0 | 151 | 0,21 |
| 2 | 181 | 0,19 |
| 4 | 190 | 0,12 |
| 7 | 175 | 0,07 |
| 10 | 25 | 0,2 |
| 12 | 18 | 0,21 |



Σχήμα 6.16 Επίδραση του pH του διαλύματος αναγωγής στη δέσμευση του Σεληνίου

Στην περιοχή $pH=2-pH=6$ παρουσιάζεται κάποια σταθερότητα ενώ από $pH=6-pH=12$ παρουσιάζονται προβλήματα τόσο στην οξειδωτική αντίδραση όσο και στη δέσμευση του σεληνίου από τον ανακλαστήρα. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση πραγματοποιείται σε $pH=2$ και αποφεύγεται η διεξαγωγή της σε $pH>7$ διότι το ασκορβικό οξύ είναι ασταθές σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε $pH<2$ παρεμποδίζεται η απορρόφηση του κολλοειδούς σεληνίου από την ύπαρξη υδρογονοκατιόντων. Το υδρογόνο έχει ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα και έχει την τάση να προσφέρει το ηλεκτρόνιο σχηματίζοντας ισχυρά ηλεκτροθετικό ιόν. Η παρουσία του κατιόντος του H^+ λόγω του μικρού μεγέθους του και της υψηλής κινητικότητας του έχει ως αποτέλεσμα να καταλαμβάνει ένα μέρος των ενεργών θέσεων του ανακλαστήρα παρεμποδίζοντας την απορρόφηση του σεληνίου.

Το στάδιο δέσμευσης του Σεληνίου παρεμποδίζεται και σε βασικό περιβάλλον σε $pH >6$. Οι λόγοι που οδηγούν στη μείωση της απορρόφησης των κολλοειδών σωματιδίων παρατίθενται παρακάτω:

1) Η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα οι σιλανομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα από χαλαζία να αποπρωτονιωθούν οδηγώντας στο σχηματισμό ομάδων

SiO^- τα οποία δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και απελευθερώνουν τα κολλοειδή σωματίδια του σεληνίου.

2) Επίσης τα κολλοειδή σωματίδια ανταγωνίζονται με υψηλότερο αριθμό υδροξυλιόντων για τις διαθέσιμες θέσεις απορρόφησης. Σε τιμή πεχά 8 η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου είναι 300 φορές υψηλότερη από τιμή πεχά 6.

3) Οι υδροξυλομάδες λόγω του αρνητικού τους φορτίου έλκουν και δεσμεύουν τα ιόντα του Σεληνίου σχηματίζοντας υδροξείδιο του σεληνίου, $\text{Se}(\text{OH})_4$.

Η μείωση του αριθμού του Σεληνίου και η αποδέσμευση των κολλοειδών σωματιδίων από την επιφάνεια του ανακλαστήρα έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης.

6.8.ζ Επίδραση της θερμοκρασίας στη δέσμευση του Σεληνίου

Πραγματοποιήθηκε η αναγωγή του σεληνίου και η δέσμευση του από την επιφάνεια του ανακλαστήρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Το διάλυμα του σεληνίου είχε συγκέντρωση 500 ppb, ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα ήταν 45 λεπτά και οι τιμές των θερμοκρασιών που επιλέχθηκαν ήταν οι εξής: 23 °C, 40°C, 60°C και 80 °C. Το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στους 23°C. Για να αποκτήσει μεγαλύτερες θερμοκρασίες τοποθετήθηκε σε φούρνο όπου είχε ήδη προθερμανθεί. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές λόγω του ότι σε υψηλές θερμοκρασίες υπήρχε περίπτωση εξάτμισης του διαλύματος.

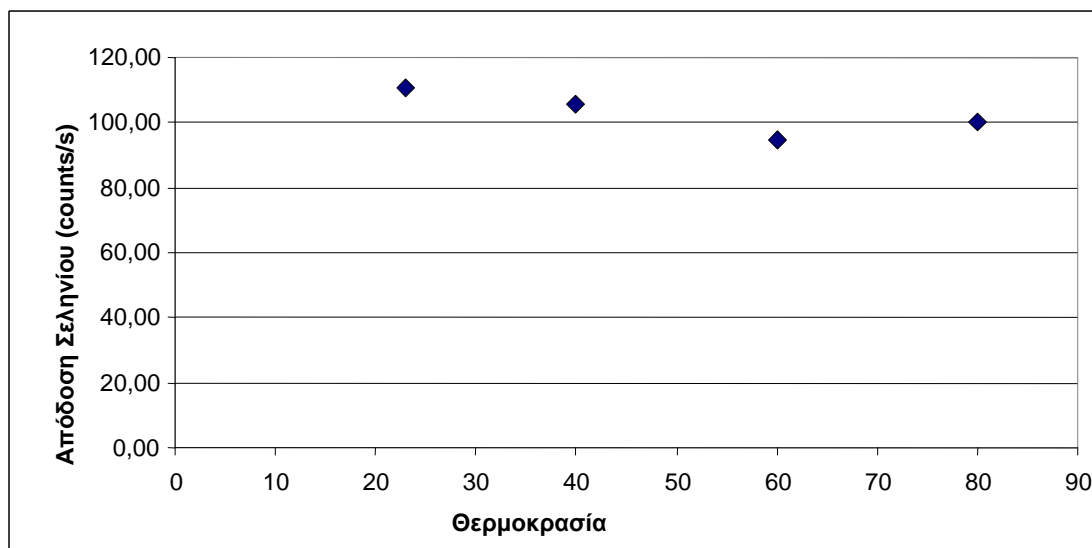
Τρία διαφορετικά διαλύματα του σεληνίου με το αναγωγικό μέσο θερμαίνονται σε ξεχωριστούς φούρνους που έχουν αποκτήσει την κατάλληλη θερμοκρασία. Παραμένουν στο φούρνο για αρκετή ώρα ώστε το διάλυμα να αποκτήσει ομοιόμορφη θερμοκρασία και έπειτα απομακρύνονται. Το διάλυμα πρέπει να είναι πολύ καλά κλεισμένο διότι το νερό μπορεί να εξατμιστεί αλλοιώνοντας τη σύσταση του διαλύματος. Μετά το τέλος της θέρμανσης 5mL διαλύματος τοποθετούνται σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως, βυθίζουμε ένα ανακλαστήρα και προσθέτουμε 0.125 g ασκορβικού οξέος. Δεδομένου ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της κινητικότητας των μορίων στο διάλυμα αναμενόταν αύξηση της απορρόφησης των

σωματιδίων του σεληνίου επειδή περισσότερα σωματίδια έρχονται σε επαφή με τον ανακλαστήρα σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επέφερε αξιοσημείωτη αύξηση της απόδοσης της αναγωγής του σεληνίου. Σε θερμοκρασία άνω των 80 °C δημιουργείται πρόβλημα στην οξειοαναγωγική αντίδραση. Επίσης δεν παρατηρήθηκε αύξηση της απορρόφησης του σεληνίου από τον ανακλαστήρα χαλαζία. Είναι πιθανόν κατά τη θέρμανση των διαλυμάτων του Σεληνίου παρόλο που το ποτήρι ζέσεως είναι σκεπασμένο με παραφίνη να απομακρύνεται κάποια ποσότητα του σεληνίου με τη μορφή πτητικού τετραχλωριούχου σεληνίου.

Πίνακα 6.11 Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του Σεληνίου

| ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|------------------|--------------------|------|
| 23 | 110,4 | 0,14 |
| 40 | 105,6 | 0,14 |
| 60 | 94,9 | 0,19 |
| 80 | 100,2 | 0,16 |



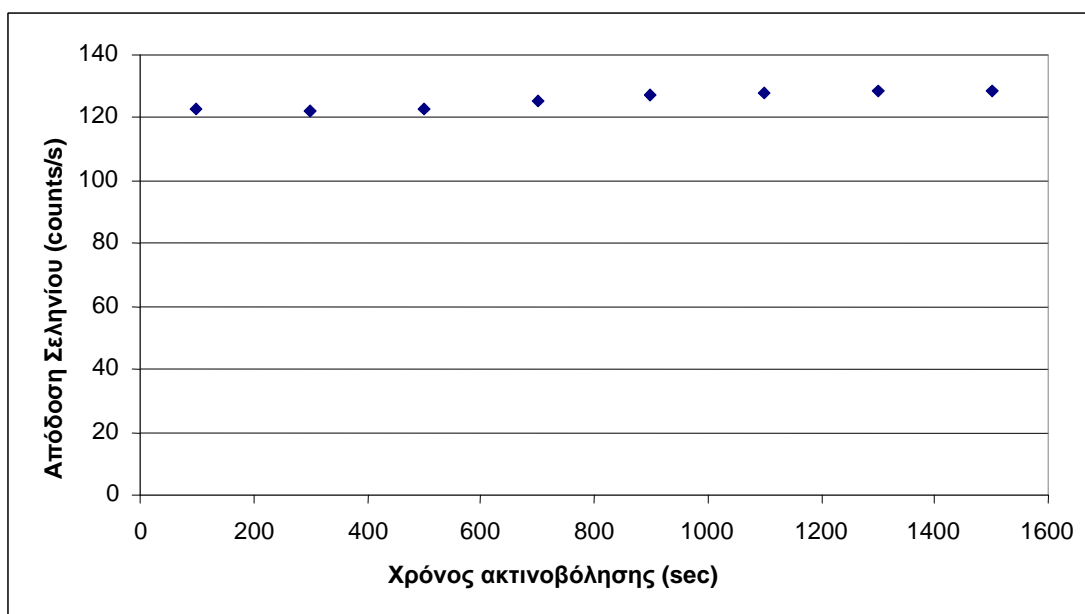
Σχήμα 6.17 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αναγωγή του Σεληνίου.

6.8.η Σταθερότητα του δεσμευμένου Σεληνίου.

Για να διαπιστωθεί η σταθερότητα της δέσμευσης του σεληνίου, ανακλαστήρες με απορροφημένο σελήνιο ακτινοβολήθηκαν για 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300 και 1500 s. Το κolloειδές σελήνιο είναι πτητικό όμως δεσμεύεται ισχυρά από τον ανακλαστήρα. Κατά τη συνεχή ακτινοβολήση του ανακλαστήρα δε μειώθηκε η ποσότητα του δεσμευμένου σεληνίου όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα (6.12). Μελετήθηκε επίσης η σταθερότητας δέσμευσης του σεληνίου στον ανακλαστήρα σε σχέση με την πάροδο του χρόνου για διάστημα 66 μερών. Ανακλαστήρες με δεσμευμένο Σελήνιο σκεπάστηκαν με mylar για μερικές μέρες και παρέμεινε κάθε ανακλαστήρας διαφορετικό χρονικό διάστημα για να διαπιστωθεί η σταθερότητα του Σεληνίου. Ως χρόνοι παραμονής επιλέχτηκαν 1 μέρα 10, 16, 30, 35, 37, 39 και 66 μέρες. Μετά το πέρας των μερών ακολούθησε ακτινοβολήση με την τεχνική της TXRF. Διαπιστώθηκε πως η απόδοση μειώθηκε λίγο (15%) μετά την πάδοδο των 35 ημερών επιβεβαιώνοντας τη σταθερότητα του Σεληνίου. Επίσης οι ανακλαστήρες ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και παρατηρήθηκε ότι η δέσμευση του Σεληνίου παρέμεινε σταθερή.

Πίνακας 6.12 Αποτελέσματα της σταθερότητας δέσμησης του Σεληνίου σε σχέση με το χρόνο ακτινοβολήσης.

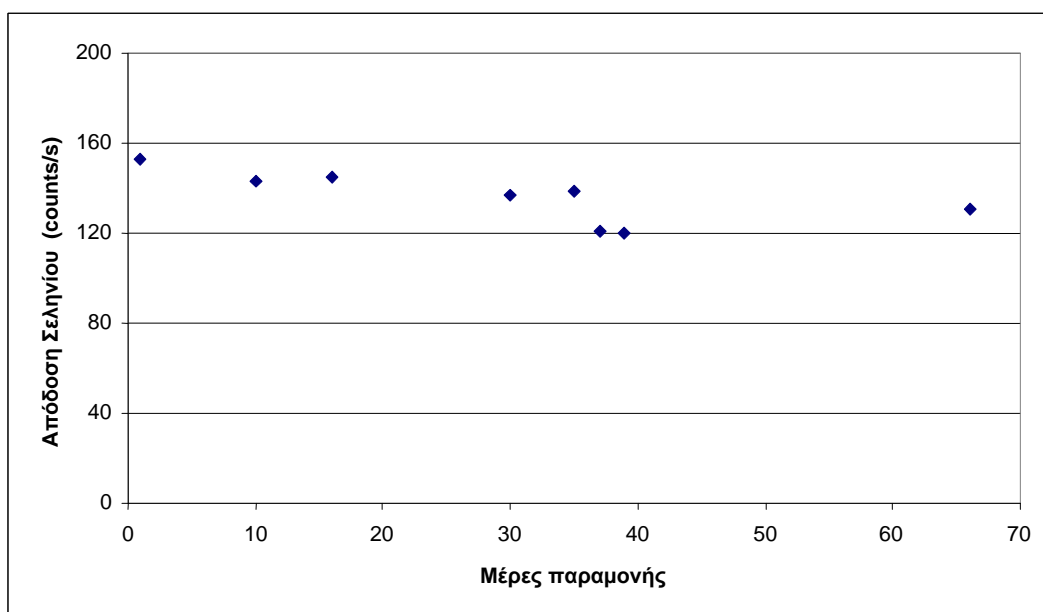
| ΧΡΟΝΟΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ (sec) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|----------------------------------|-----------------------|------|
| 100 | 123 | 0,11 |
| 300 | 122 | 0,10 |
| 500 | 123 | 0,15 |
| 700 | 125,6 | 0,12 |
| 900 | 127,3 | 0,10 |
| 1100 | 128 | 0,13 |
| 1300 | 128,6 | 0,15 |
| 1500 | 128,8 | 0,10 |



Σχήμα 6.18 Γραφική απεικόνιση της σταθερότητας δέσμησης του Σεληνίου σε σχέση με το χρόνο ακτινοβολήσης:

Πίνακας 6.13 Αποτελέσματα της σταθερότητας δέσμευσης του Σεληνίου σε σχέση με τη πάροδο του χρόνου παραμονή

| ΜΕΡΕΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | RSD |
|-----------------|-----------------------|------|
| 1 | 153,2 | 0,10 |
| 10 | 142,9 | 0,9 |
| 16 | 144,5 | 0,11 |
| 30 | 137 | 0,12 |
| 35 | 138,7 | 0,9 |
| 37 | 120,7 | 0,12 |
| 39 | 119,8 | 0,11 |
| 66 | 130,4 | 0,9 |



Σχήμα 6.19 Επίδραση του χρόνου παραμονής σε σχέση με τη διατήρηση της ικανότητα δέσμευσης του Σεληνίου

6.8.θ Επιρροή της παρουσίας ιόντων χρυσού κατά την αναγωγή του σεληνίου.

Το ασκορβικό οξύ έχει την ικανότητα να ανάγει εκτός από το σεληνίο και το χρυσό εξίσου ικανοποιητικά. Μελετήθηκε η επιρροή της παρουσίας του χρυσού στην αναγωγή του σεληνίου από το ασκορβικό οξύ. Παρασκευάστηκε διάλυμα σεληνίου 250 ppb που περιείχε χρυσό της ίδιας συγκέντρωσης. Στη συνέχεια το διάλυμα μοιράστηκε σε ποτήρια ζέσεως, ώστε καθένα να περιέχει 5 mL του διαλύματος, προστέθηκε ασκορβικό οξύ και ένας ανακλαστήρας όπου παρέμεινε για 45 λεπτά. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν πως το ποσοστό αναγωγής του σεληνίου δεν μειώθηκε αλλά δεν επηρεάστηκε ούτε η αναγωγή του χρυσού από την παρουσία του σεληνίου. Είναι φανερό πως η ποσότητα του αναγωγικού μέσου είναι αρκετή να ανάγει και τα δύο στοιχεία χωρίς να παρουσιαστεί κανένα πρόβλημα.

6.8.ι Επίδραση του υλικού του σκεύους αντίδρασης

Για την επιλογή του υλικού του σκεύους αντίδρασης πραγματοποιείται η ίδια πειραματική διαδικασία σε πλαστικό και γυάλινο ποτήρι. Τα γυάλινα ποτήρια αποτελούνται από οξειδίο του πυριτίου (70-80%), οξειδίο του βορίου B_2O_3 (7-13%) μικρά ποσοστά οξειδίων των αλκαλίων (4-8% Na_2O και K_2O , και 2-7% οξειδίο του αργιλίου (Al_2O_3)). Η παρουσία βορίου και το μικρό ποσοστό αλκαλίων κάνουν το γυαλί αυτό ανθεκτικό στις απότομες μεταβολές θερμοκρασίας. Τα γυάλινα σκεύη αντέχουν στα ήπια κτυπήματα, στη θέρμανση και στη επίδραση των διαφόρων χημικών μέσων. Παρουσιάζουν, επίσης, χαμηλό συντελεστή διαστολής, παρέχοντας μεγαλύτερη ακρίβεια μετρήσεων στα πειράματα.

Όμως λόγω της σύστασης του γυαλιού (80% οξειδίο του πυριτίου) παρόμοια με τη σύσταση του ανακλαστήρα το κολλοειδές σεληνίο που σχηματίζεται απορροφάται στην επιφάνεια του γυαλιού με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Για να μειωθεί η απορρόφηση του κολλοειδούς σεληνίου καλύπτεται η εσωτερική επιφάνεια του γυαλιού με παραφίνη όμως το γεγονός αυτό δεν επέφερε βελτίωση των αποτελεσμάτων. Η τοποθέτηση των ανακλαστήρων στο γυάλινο ποτήρι γίνεται με προσοχή διότι υπάρχει κίνδυνος να αλλοιωθεί η επιφάνεια τους.

Τα πλαστικά ποτήρια ζέσεως είναι κατασκευασμένα από τεφλόν το οποίο παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό του τετραφθοροαιθυλενίου, $CF_2=CF_2$ παρουσία Fe^{2+} , H_2O_2 και H_2O . Η ύπαρξη των φθοριούχων ιόντων συντελεί στην μικρή προσρόφηση των ιόντων σεληνίου. Τα ηλεκτροθετικά ιόντα του Σεληνίου έλκονται ασθενώς από τα άτομα του φθορίου με αποτέλεσμα να συγκρατούνται στα τοιχώματα με ασθενείς δυνάμεις. Για το λόγο αυτό μόλις προστεθεί στο ποτήρι διάλυμα σεληνίου ταυτόχρονα προσθέτουμε το αναγωγικό μέσο. Το πολυτετραφθοροαιθυλένιο αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι $250^\circ C$ χωρίς να αλλοιώνεται και είναι ελάχιστα πορώδες. Έχει εξαιρετική χημική αντοχή και δεν προσβάλλεται από ανόργανα αντιδραστήρια ούτε και από οργανικούς διαλύτες. Το κυριότερο πλεονέκτημα του υλικού αυτού είναι ότι το κολλοειδές σελήνιο που σχηματίζεται δεν απορροφάται από το τετραφθοροαιθυλένιο. Αυτοί είναι οι λόγοι που συντελούν στο να επιλεγούν τα ποτήρια από τετραφθοροαιθυλένιο ως σκεύη πραγματοποίησης της αντίδρασης.

6.8.κ Επίδραση του λόγου της επιφάνειας επαφής του ανακλαστήρα προς την επιφάνεια επαφής του δοχείου με το διάλυμα.

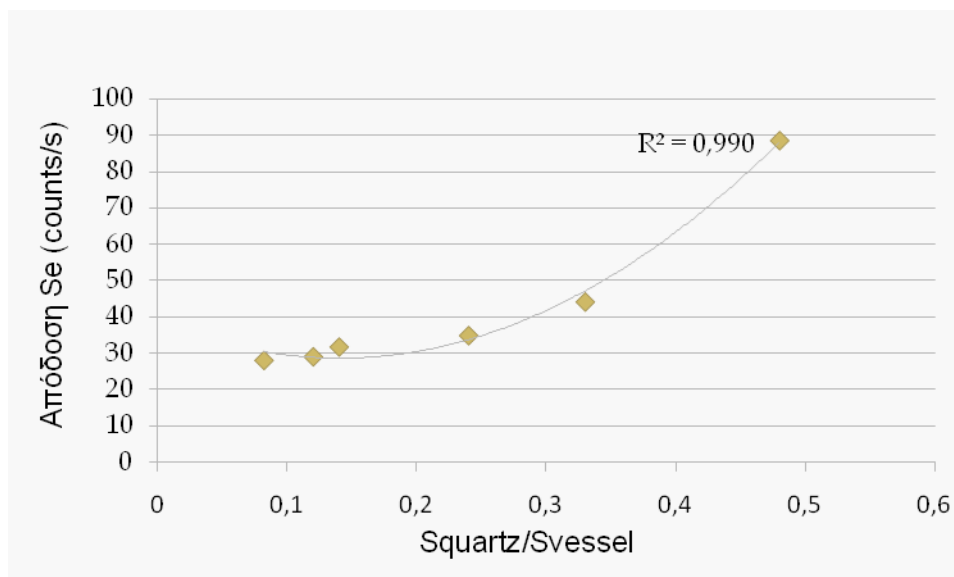
Μελετήθηκε η επίδραση του λόγου της επιφάνεια επαφής του ανακλαστήρα (επιφάνεια του ανακλαστήρα που διαβρέχεται από το διάλυμα ανάλυσης) προς την επιφάνεια επαφής του δοχείου (επιφάνεια που διαβρέχεται με το διάλυμα ανάλυσης) ως προς την απόδοση της μεθοδολογίας. Η επιρροή του λόγου (Squartz)/(Svessel) στην απόδοση της μεθόδου εξετάστηκε μεταβάλλοντας τον όγκο του διαλύματος και τη διάμετρο των κυλινδρικών δοχείων. Οι όγκοι διαλύματος που επιλέχθηκαν είναι οι εξής: 5, 10, 20, 30, 50 και 100 mL. Χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως διαφορετικών χωρητικότητων. Για όγκους διαλύματος 100, 50, 30 mL προτιμήθηκαν ποτήρια ζέσεως των 100 mL για όγκους διαλύματος 10, 5 mL ποτήρια ζέσεως των 50 mL. Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 500 ppb και ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα 10 λεπτά.

Σύμφωνα με τα ποσοτικά αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα η ποσότητα του κολλοειδούς σεληνίου που απορροφάται αυξάνεται καθώς μεγαλώνει ο λόγος του (Squartz)/(Svessel). Ενώ θα αναμενόταν η αύξηση του όγκου του διαλύματος να συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης λόγω ύπαρξης περισσότερων σωματιδίων κολλοειδούς σεληνίου δεν συμβαίνει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για

μεγαλύτερους όγκους χρησιμοποιείται ποτήρι ζέσεως μεγαλύτερης διαμέτρου με αποτέλεσμα να μειώνεται ο λόγος της επιφάνειας επαφής του ανακλαστήρα προς την επιφάνεια του δοχείου και μεγαλύτερη ποσότητα των σωματιδίων του σεληνίου απορροφούνται στα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως. Λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς παράγοντες, τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν με τη χρήση πλαστικού δοχείου διαμέτρου λίγο μεγαλύτερη από 30mm (διάμετρος ανακλαστήρα) και όγκο διαλύματος 5 mL.

Πίνακας 6.14 Επίδραση του λόγου της επιφάνειας επαφής του ανακλαστήρα προς την επιφάνεια επαφής του δοχείου με το διάλυμα

| $S_{\text{QUARTZ}}/$ S_{VESSEL} | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) | V (mL) |
|---------------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------|
| 0,082 | 28,16 | 0,13 | 100 |
| 0,12 | 29,17 | 0,15 | 50 |
| 0,14 | 31,86 | 0,24 | 30 |
| 0,24 | 34,99 | 0,10 | 20 |
| 0,33 | 44,266 | 0,02 | 10 |
| 0,48 | 88,68 | 0,2 | 5 |



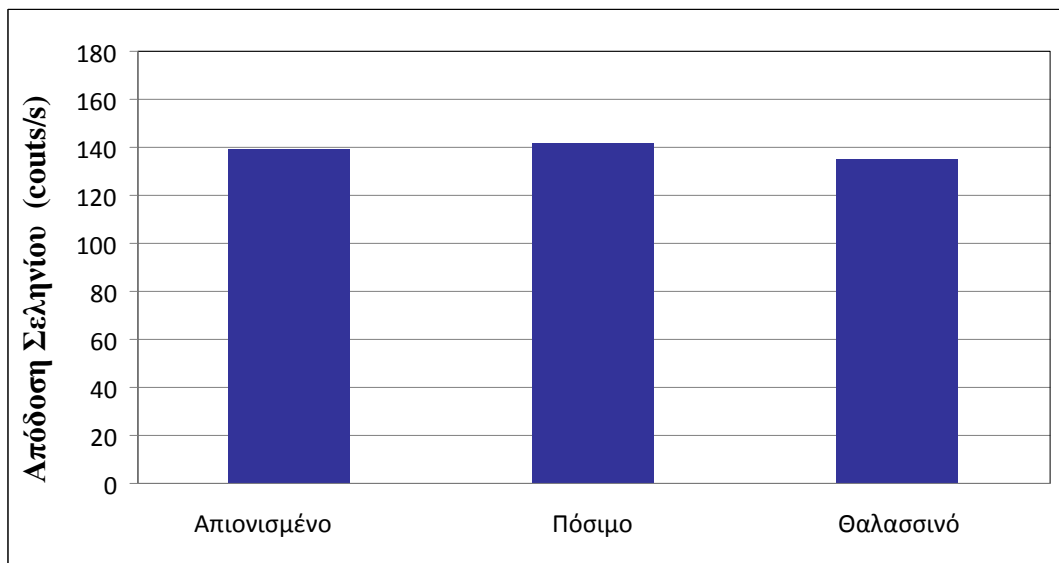
Σχήμα 6.20 Γραφικά απεικόνιση του λόγου (Squartz)/(Svessel) ως προς τη δέσμευση του Σεληνίου

6.8.λ Εφαρμογή μεθόδου σε διαφορετικά είδη νερού.

Ακολούθησε η εφαρμογή της περιγραφείσας διαδικασίας σε διαφορετικά είδη νερού. Τρία διαφορετικά είδη νερού (απιονισμένο, πόσιμο και θαλασσινό) εμπλουτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα σεληνίου ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 500ppb. Στη συνέχεια προσθέτουμε το αναγωγικό μέσο και ένα ανακλαστήρα σε διάλυμα σεληνίου όγκου 5 mL. Η δέσμευση του Σεληνίου στην επιφάνεια του ανακλαστήρα στα διαφορετικά δείγματα φαίνεται από τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 6.15 Απόδοση της δέσμευσης του Σεληνίου σε σχέση με τα είδη νερού.

| ΕΙΔΟΣ ΝΕΡΟΥ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|-------------|--------------------|-------------------|
| Απιονισμένο | 140 | 0,04 |
| Πόσιμο | 142 | 0,05 |
| Θαλασσινό | 135 | 0,23 |



Σχήμα 6.21 Απεικόνιση της απόδοσης της μεθοδολογίας χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη νερού.

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η απόδοση της μεθοδολογίας δεν επηρεάζεται από τον τύπο του νερού και η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του σεληνίου σε όλα τα είδη του νερού: απιονισμένο, πόσιμο, και θαλασσινό. Στο υπό εξέταση δείγμα από εμφιαλωμένο νερό σύμφωνα με τα δεδομένα της εταιρίας περιέχει ιχνοστοιχεία περιεκτικότητας:

Ca: 33,2 mg/ L

Mg: 12,6 mg/L

Na: 6.3 mg/L

K: 0.35 mg/L

Mn < 5 mg/L

Fe < 100 mg/L

Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων μετάλλων είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε σελήνιο. Η ύπαρξη άλλων μετάλλων ακόμα και σε υψηλή συγκέντρωση στο διάλυμα δεν επηρεάζει την αναγωγή του σεληνίου διότι το ασκορβικό οξύ είναι ήπιο αναγωγικό μέσο και παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως

προς το σελήνιο. Είναι εντυπωσιακό πως η αναγωγή και η απορρόφηση του σεληνίου δεν επηρεάζεται ούτε στο θαλασσινό νερό. Οι περισσότερες μέθοδοι υστερούν στη μη δυνατότητα εφαρμογής τους σε θαλασσινό νερό διότι η περιεκτικότητα σε διάφορα μεταλλικά ιόντα κάνει πιο δύσκολη, σε σχέση με το απιονισμένο νερό, την ικανότητα δέσμευσης των αναλυόμενων ιόντων καθώς μέσα στο διάλυμα υπάρχουν αρκετά παρεμποδιστικά ιόντα. Η δυνατότητα αυτή της μεθόδου είναι ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της.

Πρέπει να αναφερθεί ότι τα διαλύματα τα οποία περιέχουν θαλασσινό νερό πριν χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία διηθούνται για την απομάκρυνση στερεών δυσδιάλυτων υπολειμμάτων τα οποία θα δυσχέραιναν την ανάλυση. Με απλή διήθηση απομακρύνονται τα στερεά υπολείμματα αλλά δεν απομακρύνονται τα ιόντα που περιέχει το θαλασσινό νερό π.χ ιόντα Ca, Na, Mg, Cl. Επίσης οι ανακλαστήρες που βυθίστηκαν σε θαλασσινό δείγμα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί το αλάτι που δρα παρεμποδιστικά στην ανάλυση.

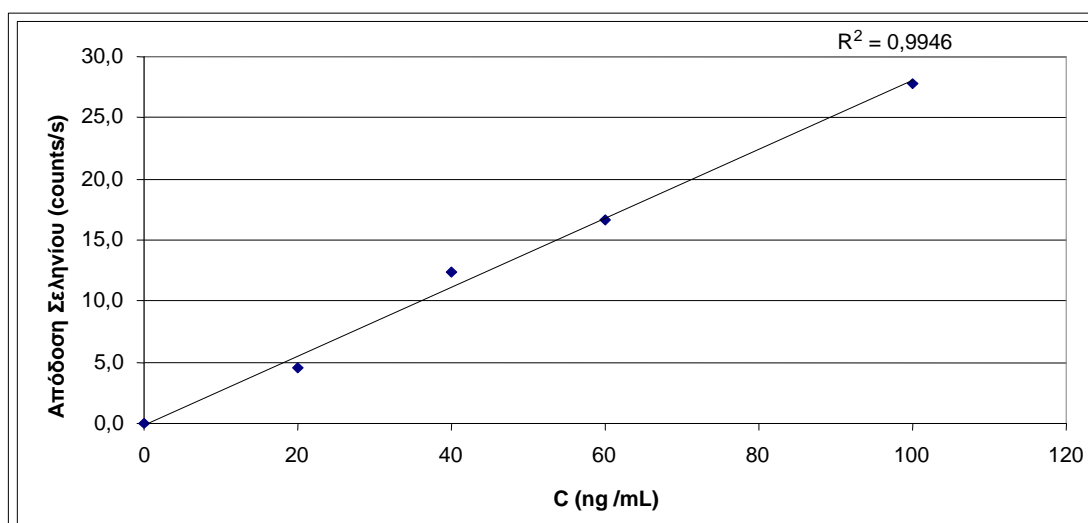
6.8.μ Γραμμικότητα

Για να διαπιστωθεί η γραμμικότητα της μεθοδολογίας ελέγχθηκε η γραμμικότητα σε δύο διαφορετικά είδη διαλύματος του Σεληνίου. Τα είδη των διαλυμάτων είναι τα εξής: διάλυμα Σελήνιο που είχε παρασκευαστεί από απιονισμένο νερό και διάλυμα από θαλασσινό. Και στις δύο περιπτώσεις προστέθηκε η ίδια ποσότητα του αναγωγικού μέσου και ο ανακλαστήρας παρέμεινε τον ίδιο χρόνο στο διάλυμα.

Στην πρώτη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα σεληνίου με απιονισμένο νερό συγκέντρωσης 0 ppb, 20 ppb, 40 ppb, 60 ppb και 100 ppb. Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα μετά την προσθήκη του ασκορβικού οξέος για 45 λεπτά. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

Πίνακας 6.16 Εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεθόδου ως προς τα ιόντα Σεληνίου σε απιονισμένο νερό.

| C (ng mL ⁻¹) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0,13 |
| 20 | 4,5 | 0,17 |
| 40 | 12,4 | 0,15 |
| 60 | 16,7 | 0,13 |
| 100 | 27,9 | 0,15 |



Σχήμα 6.22 Απεικόνιση εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεθόδου ως προς τα ιόντα Σεληνίου σε απιονισμένο νερό.

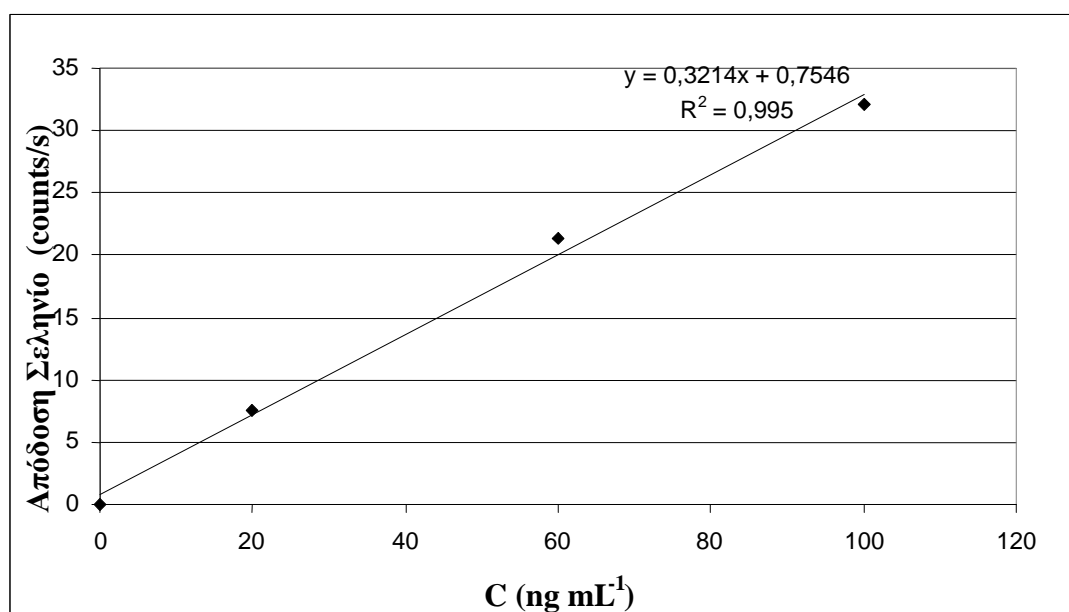
Κατά τη χρήση απιονισμένου νερού η μεθοδολογία παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 0-100 ppb. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης είναι $R=0,9946$. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου στο απιονισμένο νερό ήταν 0.8 ng/mL. Για να μειωθεί το όριο ανίχνευσης μπορούμε να αυξήσουμε το χρόνο ακτινοβόλησης του δείγματος.

Στη δεύτερη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα σεληνίου με τη χρήση θαλασσινού νερού συγκέντρωσης 0ppb, 20ppb, 60ppb και 100ppb. Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα για 45 λεπτά και στη συνέχεια τους ακτινοβολούμε. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

Πίνακας 6.17 Πίνακας τιμών της απόδοσης της μεθοδολογίας για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα Σεληνίου σε θαλασσινό νερό

| C (ng mL ⁻¹) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0,15 |
| 20 | 7,49 | 0,16 |
| 60 | 21,31 | 0,13 |
| 100 | 32,07 | 0,12 |

Διάγραμμα γραμμικότητας σε διάλυμα Σεληνίου (χρήση θαλασσινού):



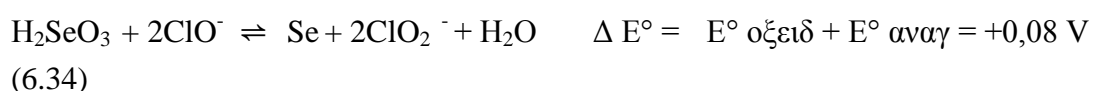
Σχήμα 6.23 Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεθόδου προς τα κατιόντα του Σεληνίου σε θαλασσινό νερό.

Η γραμμικότητα που εμφανίζεται στο θαλασσινό νερό είναι εξίσου ικανοποιητική. Η μεθοδολογία παρουσιάζει γραμμικότητα σε εύρος συγκεντρώσεων από 0-100 ppb. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης είναι $R = 0,995$. Όπως παρατηρούμε η απόδοση της μεθοδολογίας δεν επηρεάζεται από την παρουσία των ιόντων που περιέχονται στο θαλασσινό νερό. Σε διάλυμα σεληνίου 5 mL και χρόνο ακτινοβολήσης 900s το όριο ανίχνευσης της μεθοδολογίας είναι $0,8 \text{ ng mL}^{-1}$ για όλα τα είδη του νερού.

Δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την πιθανότητα ότι μέσα στο διάλυμα υπάρχει αρκετή ποσότητα σεληνίου η οποία δεν έχει απορροφηθεί στον ανακλαστήρα για διάφορους λόγους. Ένας σημαντικός λόγος είναι ότι ίσως υπάρχει κορεσμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ανακλαστήρα από τα σωματίδια του σεληνίου με αποτέλεσμα να υπάρχουν αρκετά μη απορροφημένα σωματίδια σεληνίου τα οποία κινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα σε ενυδατωμένη μορφή. Επίσης εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του σωματιδίου του σεληνίου η απορρόφηση του σε συγκεκριμένες θέσεις ίσως είναι δύσκολη λόγω στερεοχημικών ή χωρικών παρεμποδίσεων με αποτέλεσμα να μη δεσμεύεται καθόλου.

6.8.v Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή.

Κατά την πειραματική διαδικασία απορροφούνται κolloειδή σωματίδια σεληνίου στον ανακλαστήρα. Για να ξαναχρησιμοποιηθούν οι ανακλαστήρες πρέπει να απομακρύνουμε τα κolloειδή του σεληνίου από την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με τη χρήση καθαριστικού διαλύματος RSB 50. Το διάλυμα RSB 50 περιέχει εκτός από καυστικό νάτριο, NaOCl το οποίο οξειδώνει το στοιχειακό σεληνίο σε τετρασθενές με αποτέλεσμα να αποδεσμεύεται από την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Η αντίδραση η οποία πραγματοποιείται δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Ο καθαρισμός των ανακλαστήρων επιτυγχάνεται σε μικρό χρονικό διάστημα σε 30 λεπτά ή μια ώρα. Συνήθως επειδή ο καθαρισμός πραγματοποιείται στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας οι ανακλαστήρες παραμένουν στο καθαριστικό διάλυμα μέχρι την επόμενη μέρα που πραγματοποιείται η καινούργια πειραματική διαδικασία.

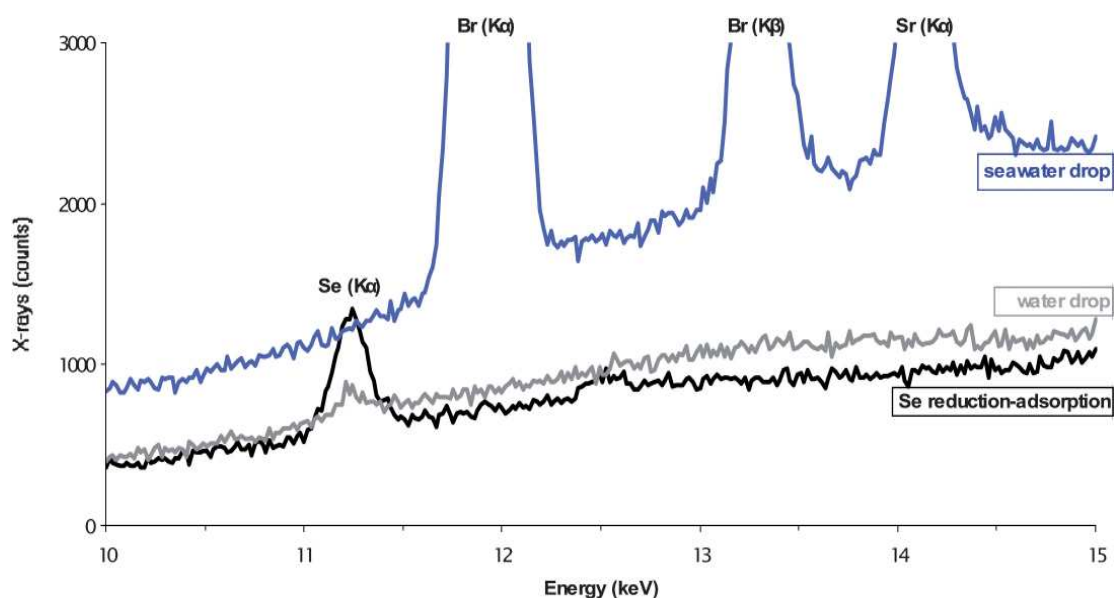
6.8.ξ Σύγκριση μεθοδολογίας αναγωγής με την κλασική μέθοδο της TXRF

Η διαδικασία που μελετάται στη συγκεκριμένη εργασία συγκρίθηκε με την κλασική TXRF μεθοδολογία (μικροεναπόθεση σταγόνας διαλύματος στον ανακλαστήρα). Ο ανακλαστήρας τοποθετήθηκε σε ειδικό χαρτί και με μικροπιπέτα ρίχνουμε στο κέντρο του ανακλαστήρα 10 μL από το διάλυμα Σεληνίου 50ppb. Ο ανακλαστήρας παραμένει στο ειδικό χαρτί μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης και ακολουθεί ακτινοβολήση με την τεχνική της TXRF.

Στην εικόνα 6.24 απεικονίζονται τρία φάσματα που προέκυψαν μετά: α) εναπόθεση 10 μL διαλύματος σεληνίου 50 ppb (με χρήση θαλασσινού νερού) στο κέντρο του ανακλαστήρα β) εναπόθεση 10 μL διαλύματος σεληνίου 50 ppb (με χρήση απιονισμένου νερού) γ) αναγωγή των ιόντων σεληνίου σε θαλασσινό δείγμα με χρήση ασκορβικού οξέος (συγκέντρωσης Se 50 ppb) και απορρόφηση του στοιχειακού σεληνίου από τον ανακλαστήρα. Με μπλέ χρώμα απεικονίζεται η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης του ανακλαστήρα στον οποίο είχε εναποτεθεί σταγόνα διαλύματος σεληνίου (θαλασσινό δείγμα), με γκρί χρώμα δίνεται η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης του ανακλαστήρα στον οποίο είχε εναποτεθεί σταγόνα διαλύματος σεληνίου (με χρήση απιονισμένου νερού) και με μαύρο η γραφική παράσταση της ακτινοβολήσης του ανακλαστήρα ο οποίος έχει βυθιστεί σε διάλυμα κολλοειδούς στοιχειακού σεληνίου.

Η χαρακτηριστική κορυφή K_{α} του Σεληνίου εμφανίζονται στα 11,221 KeV. Όπως φαίνεται από το σχήμα κατά την εναπόθεση σταγόνας θαλασσινού νερού με σελήνιο παρατηρείται υψηλό υπόβαθρο (background) και η παρουσία του βρωμίου και του στροντίου (στοιχεία που υπάρχουν σε υψηλή συγκέντρωση στο θαλασσινό νερό) εμποδίζουν τον προσδιορισμό του σεληνίου. Στο φάσμα που προκύπτει κατά την εναπόθεση σταγόνας απιονισμένου νερού εμπλουτισμένο (spiked) με σελήνιο παρατηρείται μικρή κορυφή του σεληνίου. Συγκρίνοντας τα τρία φάσματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η απόδοση της μεθοδολογίας που στηρίζεται στην

αναγωγή του σεληνίου με ασκορβικό οξύ είναι αρκετά υψηλότερη από την απόδοση της κλασικής μεθόδου με τη σταγόνα. Παρατηρούμε από τη σύγκριση των φασμάτων ότι υπάρχει κανονποιητική αλληλουχία στις κορυφές των τριών φασμάτων καθώς τα φάσματα περιέχουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές



Σχήμα 6.24 Απεικόνιση τριών διαφορετικών φασμάτων. Με μπλέ χρώμα αναπαριστάται η απόδοση της μεθόδου κατά την οποία έχει εναποτεθεί σταγόνα διαλύματος σεληνίου (θαλασσινό δείγμα) στον ανακλαστήρα, με γκρί χρώμα δίνεται η απόδοση της μεθόδου κατά την οποία εναποτέθηκε σταγόνα διαλύματος σεληνίου (με χρήση απιονισμένου νερού) και με μαύρο η γραφική παράσταση της μεθοδολογίας που μελετάμε κατά την οποία ανακλαστήρας έχει βυθιστεί σε διάλυμα κολλοειδούς στοιχειακού σεληνίου

*Στο παράρτημα δίνονται τα φάσματα που προκύπτουν από την εναπόθεση σταγόνας στην επιφάνεια ανακλαστήρα από χαλαζία, απιονισμένου και θαλασσινού νερού εμπλουτισμένου με Σελήνιο.

Όπως και το φάσμα που προκύπτει από τη εμβάπτιση του ανακλαστήρα σε διάλυμα κολλοειδούς στοιχειακού σεληνίου 50 ppb.

6.9 Μεταβολή των συνθηκών της αναγωγής του χρυσού σε στοιχειακή κατάσταση.

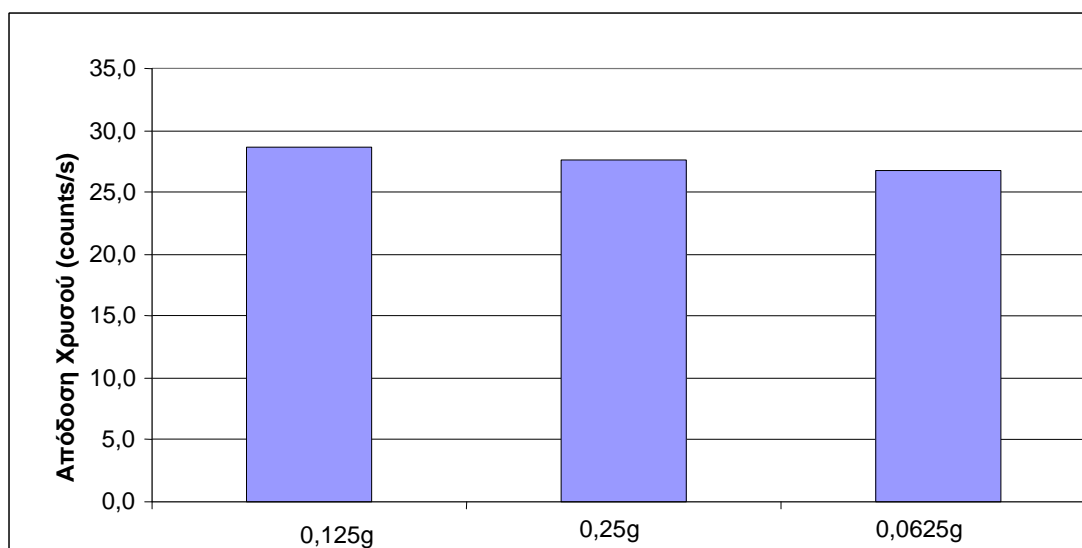
Η αναγωγή του τρισθενούς χρυσού σε στοιχειακό πραγματοποιήθηκε με δύο μεθοδολογίες: α) με τη χρήση ασκορβικού οξέος και β) με χρήση κιτρικού νατρίου. Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν μεταβολές των συνθηκών και στις δυο μεθοδολογίες.

6.9.α Επίδραση της μάζας του αναγωγικού αντιδραστηρίου στην απόδοση της μεθόδου

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν όπως έχει ήδη αναφερθεί 0,125 g ασκορβικού οξέος. Η ποσότητα αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη και είναι αρκετή για την αναγωγή του χρυσού και για την αναγωγή τυχόν προσμείξεων όπως του τρισθενούς σιδήρου που πιθανόν να υπάρχουν στο διάλυμα. Κατά το διπλασιασμό της ποσότητας του ασκορβικού οξέος η απόδοση της μεθοδολογίας δεν μεταβλήθηκε επιβεβαιώνοντας ότι τα 0,125 g είναι επαρκή (πίνακας 6.18). Κατά τη μείωση της ποσότητας του αναγωγικού μέσου στο μισό παρατηρήθηκε μικρή μείωση της αναγόμενης ποσότητας του χρυσού.

Πίνακας 6.18 Επίρροή της ποσότητας του ασκορβικού οξέος στην αύξηση της απόδοσης

| ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ (g) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|----------------------------|--------------------|-------------------|
| 0,125 | 28,7 | 0,13 |
| 0,25 | 27,7 | 0,15 |
| 0,0625 | 26,8 | 0,20 |



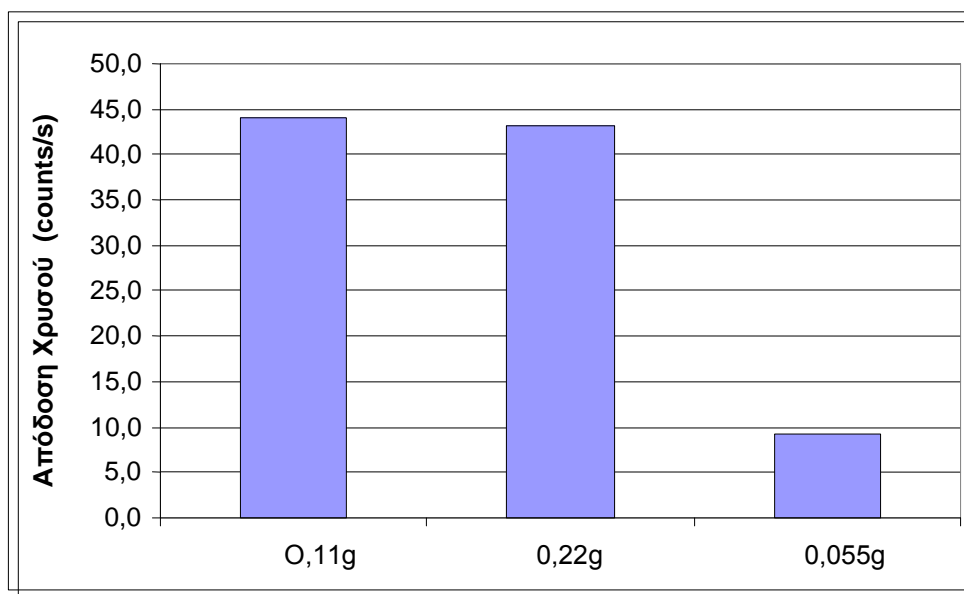
Σχήμα 6.25 Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της μάζας στην απόδοση της μεθόδου

Εν συνεχεία μελετήθηκε η επίδραση της μάζας του κιτρικού νατρίου, το οποίο είναι το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στη δεύτερη μεθοδολογία, στην απόδοση της μεθοδολογίας. Οι ποσότητες του κιτρικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι: 0,11, 0,22 και 0,055 g. Η ταχύτητα ανάδευσης είχε ρυθμιστεί στις 144 (στροφές/λεπτό) και οι ανακλαστήρες παρέμειναν στο διάλυμα για 45 λεπτά. Τα 0,11 g του κιτρικού νατρίου που επιλέχθηκαν ήταν επαρκή για την αναγωγή του χρυσού σε κολλοειδή αιώρημα. Η αύξηση της ποσότητας του αναγωγικού μέσου δεν αύξησε την απόδοση της αναγωγικής αντίδρασης επιβεβαιώνοντας τη σωστή επιλογή της ποσότητας που επιλέχτηκε. Καθώς μειώνουμε την ποσότητα στο μισό παρουσιάζεται μεγάλη μείωση της απόδοσης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.19 Επίδραση της ποσότητας του κιτρικού οξέος σε σχέση με την απόδοση της μεθόδου

| ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ (g) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|----------------------------|--------------------|-------------------|
| 0,11 | 44,1 | 0,12 |
| 0,22 | 43,1 | 0,14 |
| 0,055 | 9,2 | 0,2 |

Διάγραμμα της επίδρασης της μάζας του αναγωγικού μέσου



Σχήμα 6.26 Επίδραση της μάζας του κιτρικού οξέος σε σχέση με την ικανότητα αναγωγής του χρυσού

6.9.β Έκθεση του διαλύματος οξειδοαναγωγής σε ακτινοβολία UV

Μελετήθηκε η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε δύο μήκη κύματος 254 και 365nm από μια λυχνία UV. Η απόσταση ανάμεσα στη λυχνία UV και το δείγμα μας ήταν περίπου 15 cm και λόγω του ότι η συσκευή δεν είχε αυτόματη ρύθμιση της απόστασης κάτω από το δείγμα τοποθετήθηκε ορθογώνιο κομμάτι από φενιζόλ. Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου VL-6.LC και λειτουργούσε με ισχύ στα 6 Watt.

Ο σκοπός του πειράματος είναι να μελετηθεί η επίδραση της UV ακτινοβολία στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. Παρασκευάζεται το διάλυμα οξειδοαναγωγής και προτού βυθιστεί ο ανακλαστήρας, το διάλυμα εκτίθεται σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 365 nm (ή 254 nm) για 3 ώρες. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας UV έχει ως αποτέλεσμα να διεγείρονται τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας και μετακινούνται σε τροχιακά υψηλότερης ενεργειακής στάθμης ευνοώντας την αναγωγική ικανότητα του αναγωγικού μέσου να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Η χρήση της ακτινοβολίας UV είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί η απόδοση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ακτινοβολία UV καταλύει την οξείδωση του ασκορβικού οξέος με αποτέλεσμα να χάνει την αναγωγική του ικανότητα. Επίσης ο υπερκείμενος διαλύτης που σκέπαζε τον ανακλαστήρα απορροφάει ποσότητα της ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να εξατμίζεται ο διαλύτης. Παρατηρήθηκε μείωση και της αναγωγικής δράσης του κιτρικού νατρίου λόγω εξάτμιση του διαλύματος.

6.9.γ Επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Χρυσού

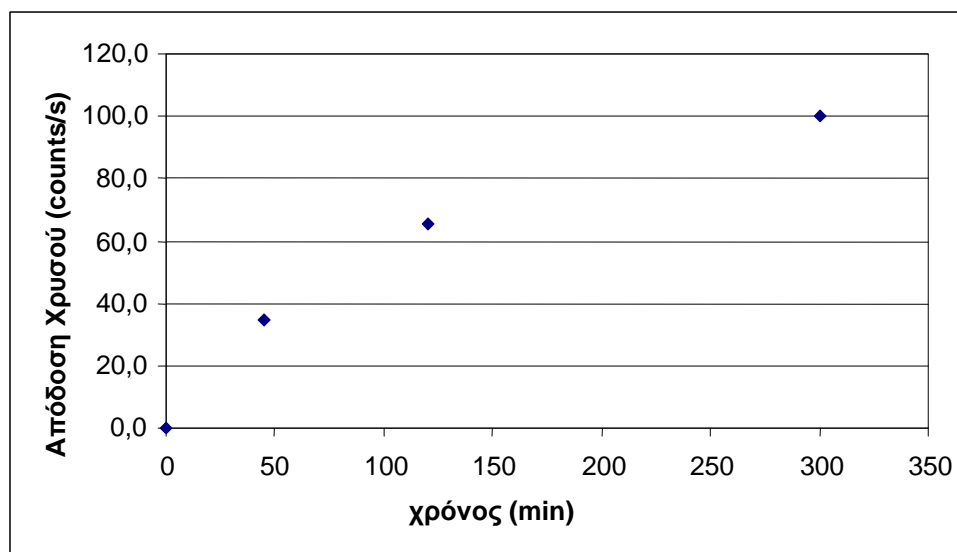
Η αναγωγή του χρυσού από το ασκορβικό οξύ πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά. Το στάδιο της αναγωγής του χρυσού και το στάδιο της απορρόφησης του χρυσού από τον ανακλαστήρα δεν διαχωρίζονται, δηλαδή αμέσως μετά την προσθήκη του αναγωγικού μέσου προσθέτουμε τον ανακλαστήρα. Αυτό γίνεται διότι το κolloειδές αιώρημα του χρυσού παρουσιάζει μικρή τάση απορρόφησης από τα τοιχώματα του πλαστικού ποτηριού. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στη δέσμευση του Χρυσού από τον ανακλαστήρα χρησιμοποιώντας διάλυμα χρυσού 500 ppb, όγκου 5 mL, ο χρόνος παραμονής του ανακλαστήρα ήταν 45 λεπτά και το αναγωγικό μέσο το ασκορβικό οξύ.

Κατά τη διαδικασία δέσμευσης του Χρυσού επιλέγονται ως χρόνοι αλληλεπίδρασης του κolloειδούς χρυσού με τον ανακλαστήρα τα 45, 120, 300 λεπτά. Το διάλυμα κατά τη διάρκεια των χρόνων αυτών αναδεύεται σε συσκευή ανάδευσης με ρυθμό 144 στροφές/ λεπτό. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου στην απορρόφηση του χρυσού:

Πίνακας 6.20 Επίδραση του χρόνου παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα σε σχέση με την απορρόφηση του χρυσού

| ΧΡΟΝΟΣ (min) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0,10 |
| 45 | 34,4 | 0,07 |
| 120 | 65,5 | 0,15 |
| 300 | 99,8 | 0,12 |

Διάγραμμα επίδρασης του χρόνου στην απόδοση της μεθόδου



Σχήμα 6.27 Απόδοση της μεθόδου σε σχέση με το χρόνο παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα

Η αύξηση του χρόνου παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα του Χρυσού έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της μεθοδολογίας. Κατά το χρονικό διάστημα 0-2 ώρες η αύξηση της απόδοσης παρουσιάζει καλή γραμμικότητα, από τις δύο ώρες και μετά παρατηρούνται φαινόμενα κορεσμού. Τα φαινόμενα κορεσμού

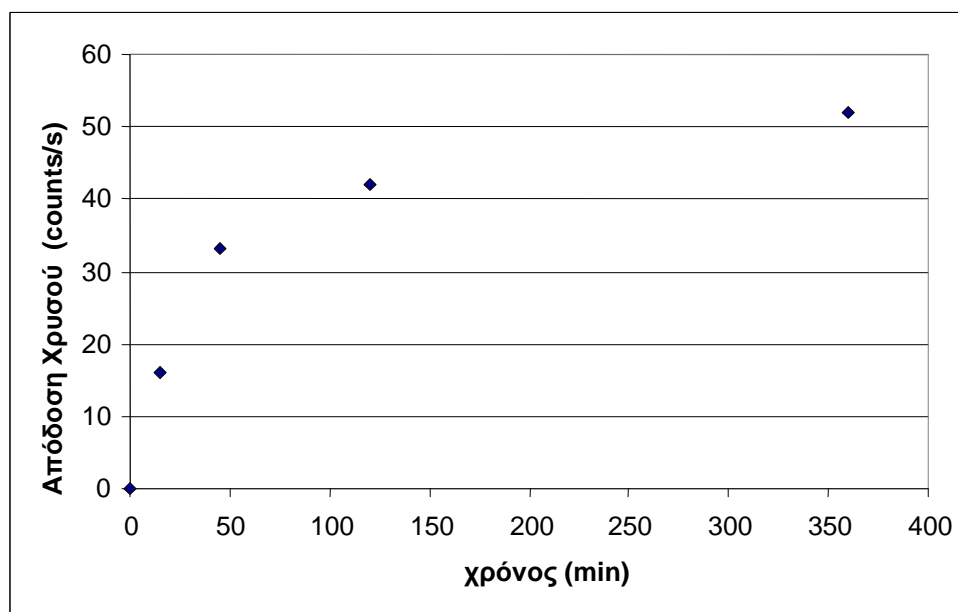
οφείλονται στο γεγονός ότι οι ενεργές ομάδες του ανακλαστήρα έχουν κορεστεί από τα κολλοειδή σωματίδια του χρυσού. Επίσης η μείωση του ρυθμού αύξησης της απόδοσης της μεθόδου οφείλεται στη μείωση της ποσότητας των σωματιδίων του χρυσού που έχουν παραμείνει στο διάλυμα.

Πραγματοποιήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία αλλά ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το κιτρικό νάτριο. Ως χρόνοι ισορροπίας επιλέχτηκαν οι εξής: 0, 15, 45, 120 και 360 (min). Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου στην απόδοση της μεθοδολογίας σε (counts/s):

Πίνακας 6.21 Επίδραση του χρόνου παραμονής του ανακλαστήρα στο διάλυμα του ασκορβικού οξέος σε σχέση με την απορρόφηση του χρυσού

| ΧΡΟΝΟΣ (min) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0,11 |
| 15 | 15,9 | 0,12 |
| 45 | 33,2 | 0,11 |
| 120 | 42,1 | 0,16 |
| 360 | 52,1 | 0,10 |

Διάγραμμα επίδρασης του χρόνου στην απόδοση της μεθόδου



Σχήμα 6.28 Επίδρασης του χρόνου στην απόδοση της μεθόδου

Υψηλότερες αποδόσεις έχουν επιτευχθεί σε υψηλότερους χρόνους, μετά τα 45 λεπτά εμφανίζονται φαινόμενα κορεσμού. Ο χρόνος που επιλέχτηκε είναι τα 45 λεπτά διότι στο χρονικό αυτό διάστημα πραγματοποιείται η αναγωγή του χρυσού και έχει απορροφηθεί ικανοποιητική ποσότητα του κolloειδούς χρυσού πάνω στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Επίσης επιλέγοντας ως χρόνο ισορροπίας τα 45 λεπτά διότι η πειραματικά διαδικασία είναι πιο σύντομη και ολοκληρώνεται γρηγορότερα.

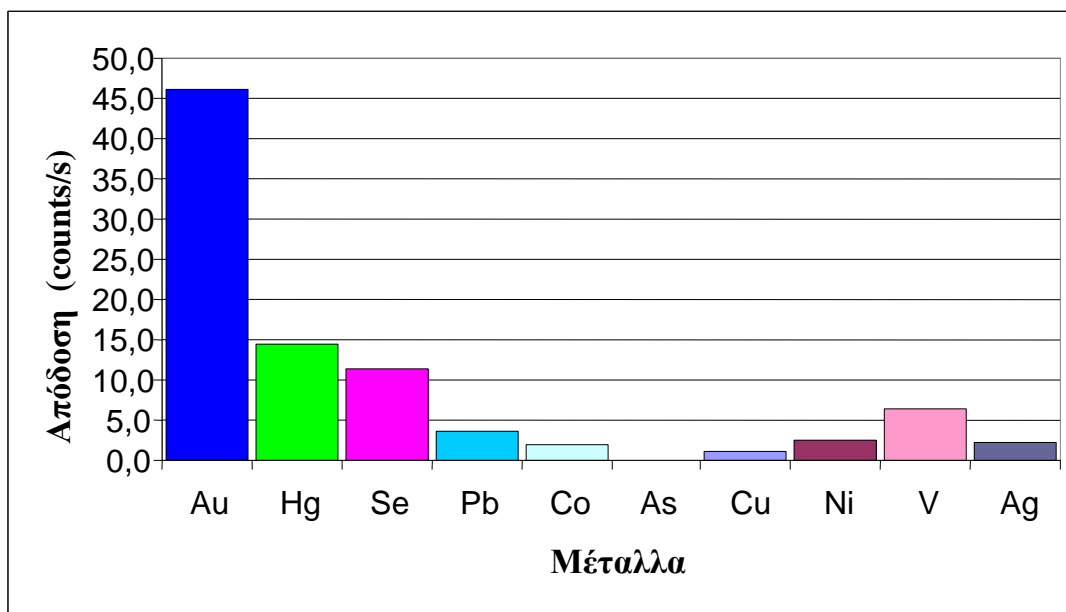
6.9.δ Εκλεκτικότητα δέσμωσης Χρυσού

Μελετήθηκε η εκλεκτικότητα της μεθόδου ως προς το χρυσό. Η αναγωγική ικανότητα του ασκορβικού οξέος ως προς το χρυσό σε σχέση με άλλα μέταλλα όπως Se, Pb, Mg, Ni, Cu, V και As έχει ήδη αναφερθεί και παρατίθεται πίνακας στην ενότητα 2.2.5. Για τη μελέτη της εκλεκτικότητας της αναγωγικής μεθόδου με τη χρήση κιτρικού νατρίου παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει που περιέχει Au, Hg, Se, Pb, Co, Cu και As συγκέντρωσης 500 ppb. Στη συνέχεια προσθέτουμε σε 5 mL του διαλύματος 0,11 g κιτρικού νατρίου και τοποθετούμε τον ανακλαστήρα για 45 λεπτά.

Τα αποτελέσματα της μελέτης δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρούμε ότι το κιτρικό νάτριο ανάγει αποτελεσματικά το χρυσό. Από την ολοκλήρωση και ποσοτικοποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών των μετάλλων προκύπτει ότι η χαρακτηριστική κορυφή La του Au (46,2 counts/s), Ka του Se είναι 11,3 counts/s και η La του Hg 14,5 counts/s. Οι υπόλοιπες χαρακτηριστικές κορυφές του μόλυβδου, κοβαλτίου, αρσενικού, χαλκού, νικελίου, βαναδίου και αρσενικού είναι σχεδόν μηδαμινές. Το κιτρικό νάτριο είναι ασθενές αναγωγικό μέσο και ανάγει ικανοποιητικά μόνο το χρυσό.

Πίνακας 6.22 Ικανότητα αναγωγής του κιτρικού νατρίου ως προς διάφορα μέταλλα

| ΜΕΤΑΛΛΑ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ |
|------------|--------------------|-------------|
| Χρυσός | 46,2 | 0,11 |
| Υδράργυρος | 14,5 | 0,10 |
| Σελήνιο | 11,3 | 0,14 |
| Μόλυβδος | 3,5 | 0,12 |
| Κοβάλτιο | 1,8 | 0,11 |
| Αρσενικό | 0 | 0,13 |
| Χαλκός | 1,0 | 0,14 |
| Νικέλιο | 2,6 | 0,09 |
| Βανάδιο | 6,3 | 0,10 |
| Άργυρος | 2,2 | 0,11 |



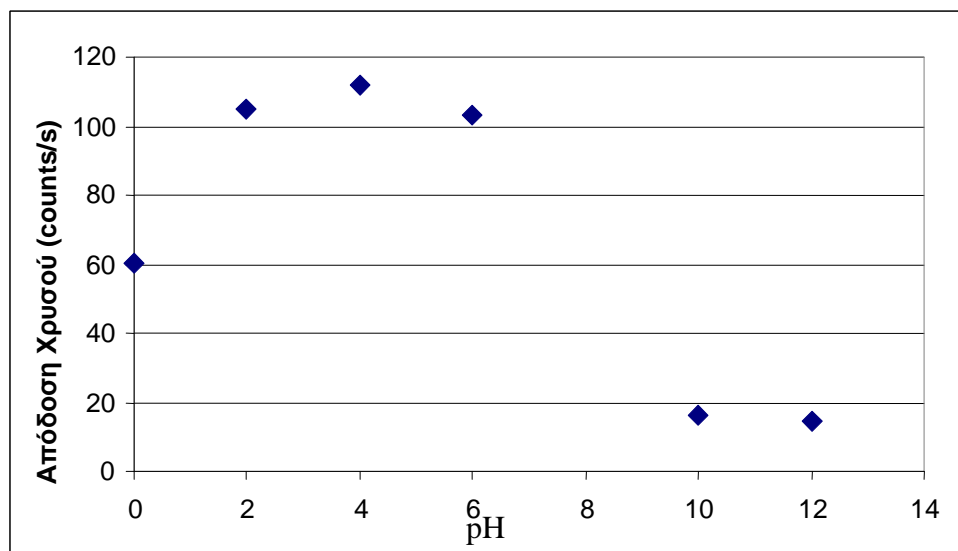
Σχήμα 6.29 Διάγραμμα της εκλεκτικότητας του κιτρικού νατρίου ως προς το χρυσό

6.9.ε Επίδραση pH κατά τη δέσμευση του Χρυσού

Η επιρροή του pH κατά την αναγωγική διαδικασία και κατά την απορρόφηση του χρυσού στην επιφάνεια του ανακλαστήρα μελετήθηκε με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος υδροχλωρίου και καυστικού νατρίου. Οι τιμές του πεχά του διαλύματος που επιλέχθηκαν καλύπτουν όλο το εύρος (0)-14. Το ασκορβικό οξύ είναι ασθενές οξύ και κατά τη διάλυση του προκύπτει διάλυμα pH=2. Η ποσότητα του ασκορβικού οξέος που προστέθηκε σε 5 mL διαλύματος Σεληνίου 500 ppb είναι 0,125 g και ο χρόνος ισορροπίας του ανακλαστήρα 45 λεπτά. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.23 Επίδραση των τιμών του pH κατά τη δέσμευση του Χρυσού (μέθοδος με ασκορβικό οξύ)

| pH | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|----|--------------------|-------------------|
| 0 | 60 | 0,11 |
| 2 | 105 | 0,02 |
| 4 | 112 | 0,30 |
| 6 | 103 | 0,11 |
| 10 | 16 | 0,10 |
| 12 | 14 | 0,11 |



Σχήμα 6.30 Επίδραση των τιμών του pH στην αναγωγή και απορρόφηση του Χρυσού (μέθοδος με ασκορβικό οξύ).

Εμφανίστηκε σταθερότητα στην περιοχή $\text{pH}=2-6$ ενώ μετά από $\text{pH}=6$ παρουσιάζονται προβλήματα τόσο στην οξειδωτική αντίδραση όσο και στη δέσμευση του χρυσού από τον ανακλαστήρα. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση πραγματοποιείται σε $\text{pH}=2$ (οξύτητα που αποκτάει το διάλυμα μόνο με την προσθήκη του ασκορβικού οξέος χωρίς τη χρήση υδροχλωρικού). Αποφεύγεται η διεξαγωγή της σε $\text{pH}>7$ διότι το ασκορβικό οξύ είναι ασταθές σε αλκαλικό περιβάλλον.

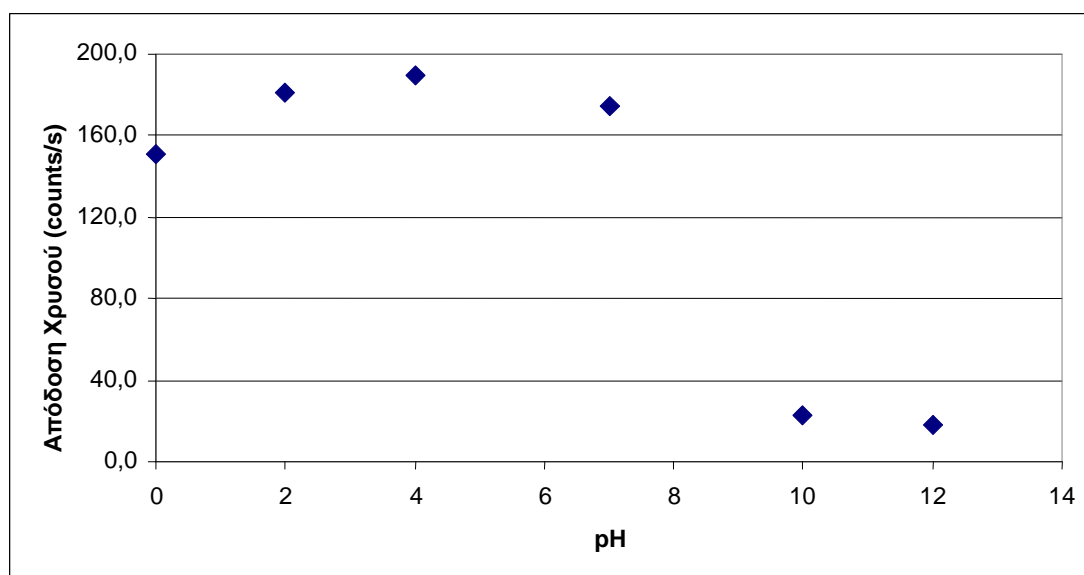
Σε $\text{pH}< 2$ παρεμποδίζεται η απορρόφηση του κολλοειδούς χρυσού από την ύπαρξη κατιόντων υδρογόνου. Το κατιόν του H^+ εμφανίζει τάση προσρόφησης στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το κατιόν H^+ να δρα ανταγωνιστικά καταλαμβάνοντας ένα μέρος των ενεργών θέσεων του ανακλαστήρα παρεμποδίζοντας την απορρόφηση του χρυσού.

Το στάδιο απορρόφησης του Χρυσού παρεμποδίζεται και σε βασικό περιβάλλον σε $\text{pH} >6$. Η αυξημένη ύπαρξη των ιόντων υδροξυλίου έχει ως αποτέλεσμα οι σιλανομάδες στην επιφάνεια του ανακλαστήρα από χαλαζία να αποπρωτονιωθούν οδηγώντας στο σχηματισμό ομάδων SiO^- . Λόγω του σχηματισμού των ομάδων SiO^- δε σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου και τα κολλοειδή σωματίδια Au παραμένουν στο διάλυμα. Επίσης οι υδροξυλομάδες λόγω του αρνητικού τους φορτίου και τη τάση απορρόφησης του χρυσού έλκουν και δεσμεύουν τα ιόντα του χρυσού σχηματίζοντας υδροξείδιο του χρυσού, $\text{Au}(\text{OH})_4$.

Μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος στην αναγωγική μέθοδο με τη χρήση του κιτρικού νατρίου. Η πειραματική διαδικασία και οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μελέτη της επίδρασης του pH στην αναγωγή του χρυσού με ασκορβικό οξύ. Τα αποτελέσματα της μελέτης δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.24 Επίδραση των τιμών του pH στην αναγωγή και απορρόφηση του Χρυσού (μέθοδος με χρήση κιτρικού νατρίου)

| pH | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ |
|----|--------------------|-------------|
| 0 | 150,6 | 0,21 |
| 2 | 180,8 | 0,19 |
| 4 | 189,8 | 0,12 |
| 7 | 174,8 | 0,17 |
| 10 | 22,5 | 0,20 |
| 12 | 17,9 | 0,11 |



Σχήμα 6.31 Διάγραμμα επιρροής των υδρογονοκατιόντων στην αναγωγή και απορρόφηση του Χρυσού (μέθοδος με χρήση κιτρικού νατρίου)

Η απόδοση της μεθοδολογίας παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι pH=7, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του pH η απόδοση μειώνεται. Πιθανόν οι

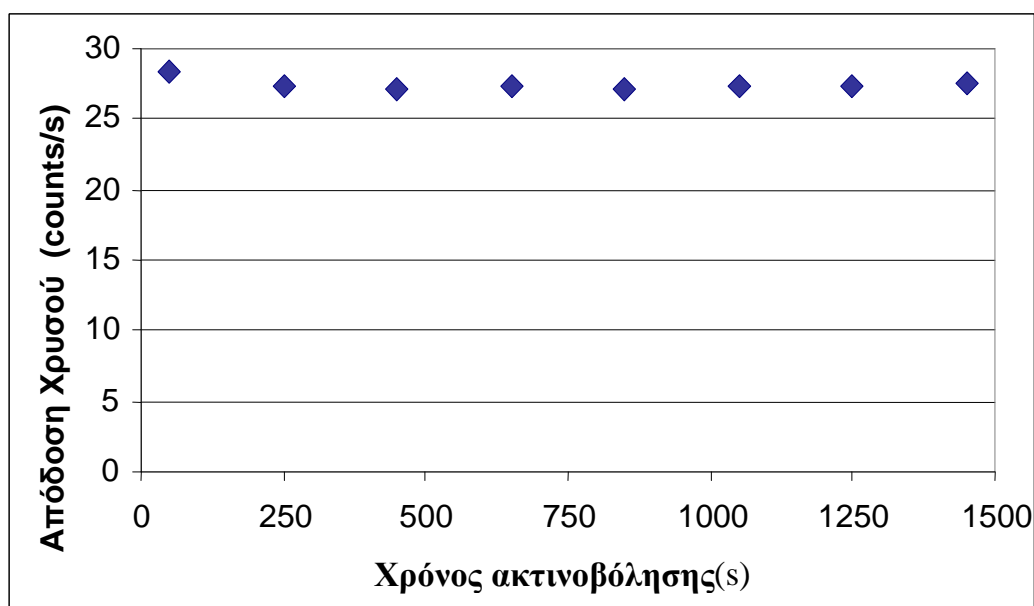
υδροξυλομάδες λόγω του αρνητικού τους φορτίων και τη τάση απορρόφησης του χρυσού έλκουν και δεσμεύουν τα ιόντα του χρυσού σχηματίζοντας υδροξείδιο του χρυσού, $\text{Au}(\text{OH})_4$ δυσκολεύοντας τη δέσμευση τους από τους ανακλαστήρες.

6.9.στ Σταθερότητα του δεσμευμένου Χρυσού

Μελετήθηκε η σταθερότητα δέσμευσης των σωματιδίων του χρυσού στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Για να διαπιστωθεί η σταθερότητα της δέσμευσης του χρυσού, ανακλαστήρες με απορροφημένο χρυσό ακτινοβολήθηκαν για 50, 250, 450, 650, 850, 1050, 1250 και 1450 s. Το διάλυμα του χρυσού που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 500 ppb, ο χρόνος ισορροπίας του ανακλαστήρα στο διάλυμα είναι 45 λεπτά και ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το ασκορβικό οξύ.

Πίνακας 6.25 Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη σταθερότητα δέσμευσης του Χρυσού

| ΧΡΟΝΟΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗΣ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ |
|-------------------------|--------------------|-------------|
| 50 | 28,3 | 0,11 |
| 250 | 27,3 | 0,12 |
| 450 | 27,1 | 0,13 |
| 650 | 27,3 | 0,11 |
| 850 | 27,2 | 0,12 |
| 1050 | 27,2 | 0,13 |
| 1250 | 27,4 | 0,11 |
| 1450 | 27,6 | 0,12 |



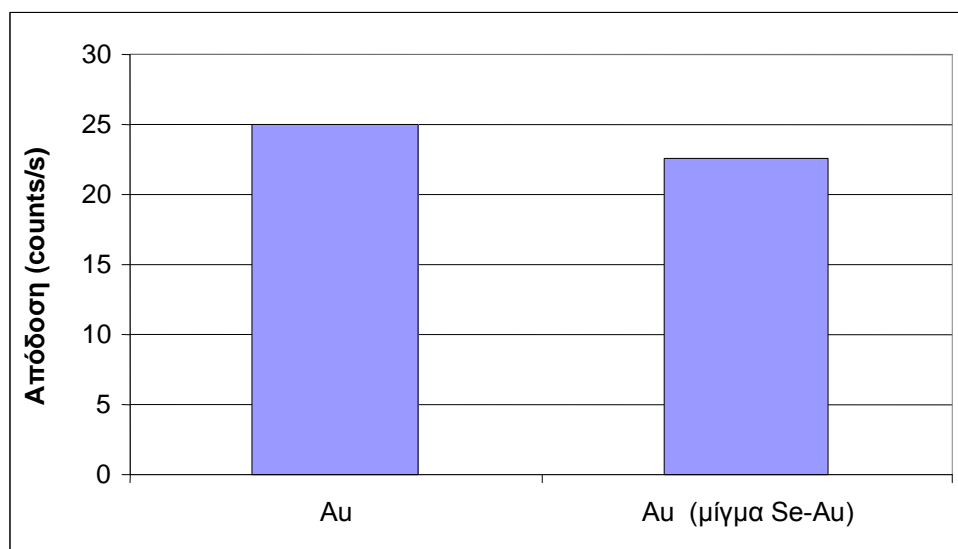
Σχήμα 6.32 Διάγραμμα της επίδρασης του χρόνου ακτινοβόλησης στην δέσμευση του χρυσού.

Τα σωματίδια του χρυσού δεσμεύονται ισχυρά στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Κατά την ακτινοβόληση περνάει από τον υποδοχέα του ανακλαστήρα ενέργεια υψηλής συχνότητας με αποτέλεσμα κάποια στοιχεία που είναι πτητικά απομακρύνονται από τον ανακλαστήρα. Όμως κατά τη συνεχή ακτινοβόληση του ανακλαστήρα με προσροφημένο χρυσό, δε μειώθηκε η ποσότητα του δεσμευμένου χρυσού όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα (6.32).

6.9.ζ Επιρροή της παρουσίας ιόντων σεληνίου κατά την αναγωγή του χρυσού

Κατά τη μεθοδολογία αναγωγής του χρυσού από το ασκορβικό οξύ μελετήθηκε η επιρροή της ύπαρξης ιόντων σεληνίου τα οποία ανάγονται εξίσου αποτελεσματικά από το ασκορβικό οξύ. Παρασκευάστηκε ένα διάλυμα που περιείχε ιόντα χρυσού και σεληνίου συγκέντρωσης 500ppb. Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,125 g ασκορβικού οξέος αναδεύεται το διάλυμα και τοποθετείται ο ανακλαστήρας. Τα ιόντα χρυσού και του σεληνίου ανάγονται εξίσου ικανοποιητικά. Η ύπαρξη των

ιόντων σεληνίου δεν επηρεάζουν την αναγωγή και απορρόφηση των ιόντων του χρυσού στον ανακλαστήρα.



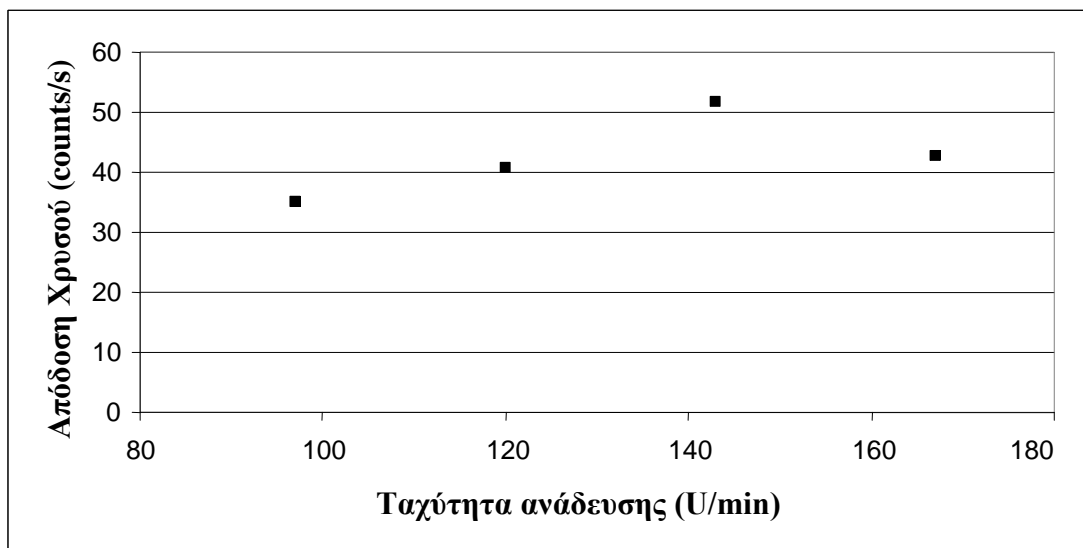
Σχήμα 6.33 Απεικόνιση της επιρροή της παρουσίας ιόντων σεληνίου κατά την αναγωγή του χρυσού

6.9.η Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απόδοση

Η ταχύτητα ανάδευσης παίζει σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση των σωματιδίων του χρυσού από τον ανακλαστήρα. Μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στη μέθοδο αναγωγής του χρυσού από το ασκορβικό οξύ. Η ταχύτητα ανάδευσης αυξήθηκε από 97 στροφές ανά λεπτό στις 167 και ο ανακλαστήρας παρέμεινε στο διάλυμα για 45 λεπτά. Αυξάνοντας τη ταχύτητα ανάδευσης αυξάνεται η ποσότητα του χρυσού που απορροφάται στον ανακλαστήρα επειδή περισσότερα σωματίδια του χρυσού έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Η ανάδευση του διαλύματος συντελεί στην καλή διάχυση των ιόντων χρυσού σε όλη την έκταση του όγκου του διαλύματος. Αν το διάλυμα δεν μεταφερθεί καθόλου στη συσκευή ανάδευσης τότε η απόδοση της μεθόδου μειώνεται κατά 50%. Όταν η ταχύτητα ανάδευσης φτάσει στις 167 στροφές/ ανά λεπτό η απόδοση παρουσιάζει μια μικρή κάμψη πιθανόν εξαιτίας της μικρής μείωσης του όγκου του διαλύματος που χύνεται από το ποτήρι λόγω της ισχυρής ανάδευσης.

Πίνακας 6.26 Επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απορρόφηση του κολλοειδούς Χρυσού από την επιφάνεια του ανακλαστήρα

| ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (ΣΤΡΟΦΕΣ/ΛΕΠΤΟ) | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| 97 | 35,1 | 0,14 |
| 120 | 40,8 | 0,11 |
| 143 | 51,6 | 0,09 |
| 167 | 42,8 | 0,16 |



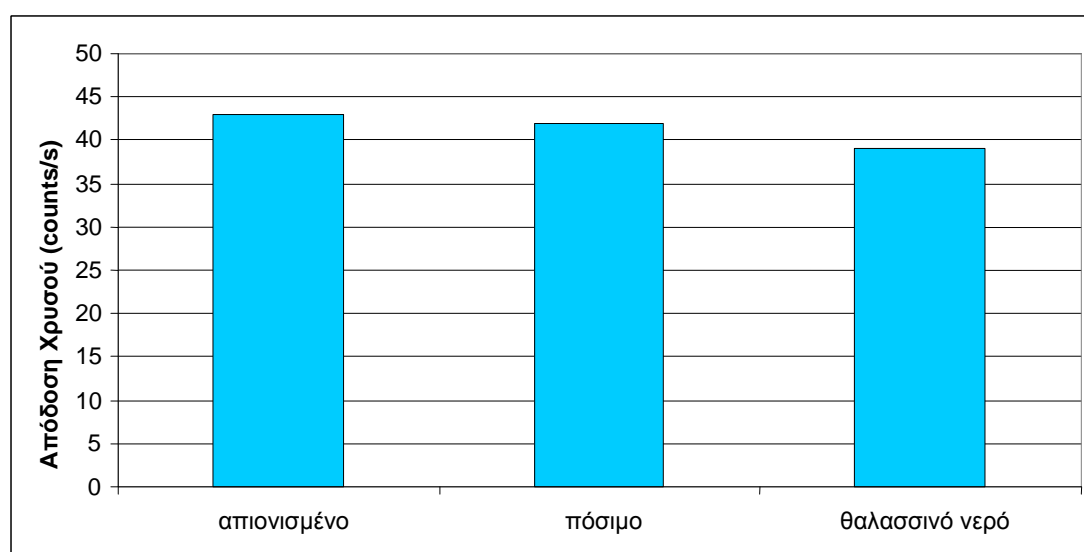
Σχήμα 6.34 Απόδοση της μεθόδου μεταβάλλοντας το χρόνο ανάδευσης

6.9.θ Εφαρμογή μεθόδου σε διαφορετικά είδη νερού.

Μελετήθηκε η εφαρμογή της πειραματικής διαδικασίας σε διαφορετικά είδη νερού. Τρία διαφορετικά είδη νερού (απιονισμένο, πόσιμο και θαλασσινό) εμπλουτίστηκαν με την κατάλληλη ποσότητα χρυσού ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 500ppb. Στη συνέχεια προσθέτουμε ασκορβικό οξύ και ένα ανακλαστήρα σε διάλυμα χρυσού όγκου 5 mL. Η προσρόφηση του χρυσού στην επιφάνεια του ανακλαστήρα στα διαφορετικά δείγματα φαίνεται από τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 6.27 Σύγκριση της απόδοσης της μεθόδου κατά τη χρήση διαφορετικών ειδών νερού.

| ΕΙΔΟΣ ΝΕΡΟΥ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|-------------|--------------------|-------------------|
| Απιονισμένο | 43 | 0,15 |
| Πόσιμο | 42 | 0,14 |
| Θαλασσινό | 39 | 0,12 |



Σχήμα 6.35 Τιμές απόδοσης της μεθοδολογίας με χρήση ασκορβικού νατρίου χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη νερού

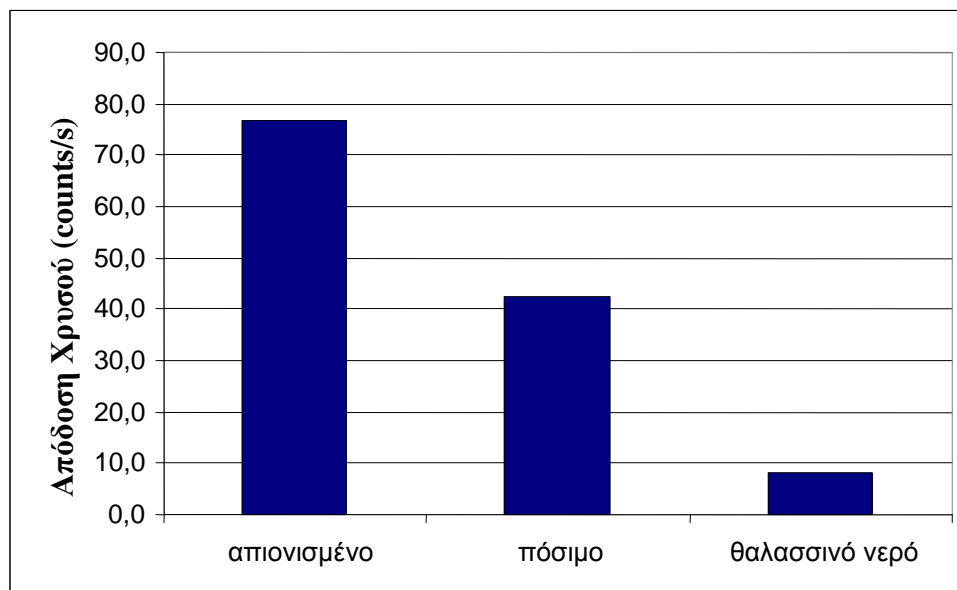
Όπως είναι φανερό η πειραματική διαδικασία δεν επηρεάζεται από το είδος του νερού και παρουσιάζει καλή απόδοση σε εμφιαλωμένο και θαλασσινό νερό. Το ασκορβικό οξύ εμφανίζει εκλεκτικότητα ως προς το σελήνιο και το χρυσό με αποτέλεσμα να μην ανάγει τα ιόντα που υπάρχουν στο εμφιαλωμένο και στο θαλασσινό νερό. Τα ιόντα που υπάρχουν στο εμφιαλωμένο και θαλασσινό νερό δεν ανάγονται και ως εκ τούτου δε μειώνουν την απόδοση της μεθόδου. Η εκλεκτικότητα της μεθοδολογίας ως προς το σελήνιο και το χρυσό αποτελεί το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου.

Μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης διαφορετικών τύπων νερό στην απόδοση της αναγωγή του Χρυσού από το κιτρικό νάτριο. Το διάλυμα του χρυσού που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 500 ppb και κάθε ποτήρι ζέσεως περιείχε 5 mL του διαλύματος του χρυσού. Μετά την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας κιτρικού νατρίου τοποθετείται ο ανακλαστήρας από χαλαζία. Στο παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του είδους του νερού.

Πίνακας 6.28 Σύγκριση της δέσμευσης του χρυσού σε σχέση με το είδος του νερού (μέθοδος με κιτρικό νάτριο)

| ΕΙΔΟΣ ΝΕΡΟΥ | ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|-------------|--------------------|-------------------|
| Απιονισμένο | 76,6 | 0,19 |
| Πόσιμο | 42,6 | 0,15 |
| Θαλασσινό | 8,3 | 0,10 |

Διάγραμμα επίδρασης του νερού στην απόδοση της μεθόδου



Σχήμα 6.36 Απεικόνιση της επίδρασης της παρουσίας ιόντων στο δείγμα σε σχέση με την απόδοση της μεθόδου. (μέθοδος με χρήση κιτρικού νατρίου)

Η μεθοδολογία με τη χρήση κιτρικού νατρίου επηρεάζεται από το είδος του νερού. Η απόδοση της μεθόδου μειώνεται στο μισό κατά τη χρήση πόσιμου νερού ενώ στο θαλασσινό η απόδοση είναι πολύ χαμηλή. Στο εμφιαλωμένο νερό παρατηρούμε τη εμφάνιση αρκετών κατιοντικών μετάλλων σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις όπως του ασβεστίου, του καλίου, του νατρίου, του μαγγανίου, του σιδήρου οι οποίες δρουν παρεμποδιστικά ως προς τη δέσμευση του Χρυσού.

Ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις των κυριότερων μεταλλικών κατιόντων στο πόσιμο νερό είναι:

Ca: 33,2 mg/ lt

Mg: 12,6 mg/lt

Na: 6.3 mg/lt

K: 0.35 mg/lt

Mn < 5 mg/lt

Fe < 100 mg/lt

Η παρεμπόδιση η οποία δημιουργείται οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες. Τα συγκεκριμένα ιόντα είναι μικρότερα στο μέγεθος σε σχέση με το ογκώδες και βαρύ άτομο του Χρυσού με αποτέλεσμα μέσα στο υδατικό διάλυμα να αποκτούν μεγαλύτερες κινητικότητες και να προλαβαίνουν να δεσμεύουν τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα. Όμως τα σωματίδια του χρυσού λόγω του ισχυρού πυρηνικού φορτίου εκτοπίζουν κάποια ιόντα που έχουν προσδεθεί σε εκείνες τις περιοχές μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων.

Στο θαλασσινό νερό η περιεκτικότητα σε διάφορα μεταλλικά ιόντα παρεμποδίζει την απόδοση της μεθοδολογίας. Το κιτρικό νάτριο ανάγει και τα υπόλοιπα ιόντα που περιέχει το θαλασσινό νερό με αποτέλεσμα να μειώνεται η αναγωγική του δράση. Ένας άλλος παράγοντας στον οποίο πιθανόν να οφείλεται η μείωση της απόδοσης της μεθόδου είναι η αλατότητα που περιέχει η θάλασσα, η οποία επικάθεται πάνω στην επιφάνεια του ανακλαστήρα. Το θαλασσινό νερό πριν τη χρήση του διηθείται για την απομάκρυνση των στερεών προσμίξεων.

Δεν μπορούμε να αποκλείσουμε το γεγονός ότι μέσα στο διάλυμα υπάρχει ποσότητα χρυσού η οποία δεν έχει δεσμευτεί από την επιφάνεια του ανακλαστήρα. Ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους είναι ότι ίσως υπάρχει κορεσμός των ενεργών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του ανακλαστήρα από τα κατιόντα του χρυσού με αποτέλεσμα να υπάρχουν ιόντα του μετάλλου τα οποία κινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα. Επίσης εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων του χρυσού η πρόσδεση του σε συγκεκριμένες ενεργές θέσεις ίσως γίνεται δύσκολη λόγω στερεοχημικών ή χωρικών παρεμποδίσεων.

6.9.1 Γραμμικότητα

Για να διαπιστωθεί η γραμμικότητα της μεθοδολογίας ελέγχθηκε η γραμμικότητα σε δύο διαφορετικά είδη διαλυμάτος του Χρυσού. Τα είδη των διαλυμάτων είναι τα εξής: διάλυμα Χρυσού που είχε παρασκευαστεί από απιονισμένο νερό και διάλυμα από θαλασσινό νερό. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο το ασκορβικό οξύ και ο χρόνος παραμονής στο διάλυμα είναι 45 λεπτά.

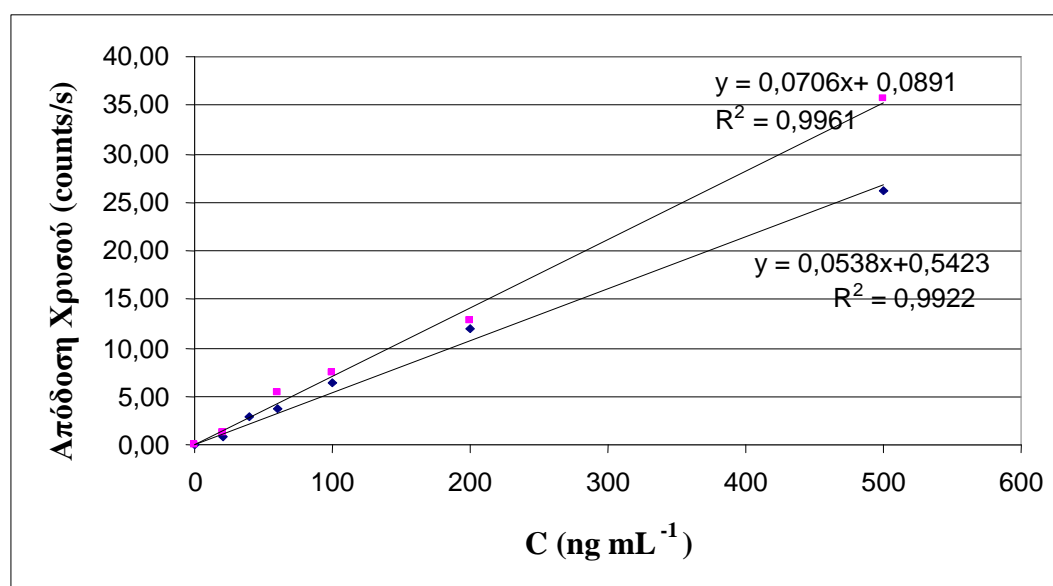
Στην πρώτη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα χρυσού με απιονισμένο νερό συγκέντρωσης 20 ppb, 40 ppb, 60 ppb, 100 ppb, 400 ppb και 500 ppb και στην δεύτερη περίπτωση παρασκευάστηκαν διαλύματα χρυσού ίδιων συγκεντρώσεων με

θαλασσινό νερό. Βυθίζουμε τους ανακλαστήρες στο διάλυμα και έπειτα τους τοποθετούμε σε διηθητικό χαρτί μέχρι να στεγνώσουν. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

Πίνακας 6.29 Πίνακας τιμών της απόδοσης της μεθοδολογίας για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα χρυσού σε milli-Q νερό και θαλασσινό (μέθοδος με χρήση ασκορβικό οξύ)

| C (mg mL ⁻¹) | Milli-Q ΝΕΡΟ ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) | ΘΑΛΛΑΣΙΝΟ ΝΕΡΟ ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0,09 | 0 | 0,11 |
| 20 | 1,28 | 0,10 | 0,75 | 0,10 |
| 40 | - | | 2,85 | 0,12 |
| 60 | 5,38 | 0,16 | 3,67 | 0,11 |
| 100 | 7,37 | 0,10 | 6,47 | 0,09 |
| 200 | 12,75 | 0,11 | 11,92 | 0,12 |
| 500 | 36,65 | 0,15 | 26,12 | 0,13 |

Διάγραμμα γραμμικότητας σε διάλυμα Χρυσού



Σχήμα 6.37 Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεθοδολογίας ως προς τα κατιόντα χρυσού σε milli-Q νερό και θαλασσινό (ροζ κουκίδες απεικονίζουν το milli-Q νερό και η μπλέ το θαλασσινό)

Οι ροζ κουκίδες αντιστοιχούν στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση απιονισμένου νερού και οι μπλε τετράγωνες κουκίδες αντιστοιχούν στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη χρήση θαλασσινού νερού. Παρατηρούμε ότι η γραφική που αντιστοιχεί στα σημεία με τη μέγιστη απόδοση προέρχεται από το απιονισμένο νερό και ότι ήδη από συγκεντρώσεις πάνω από 40 ppb αρχίζει να δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το δείγμα με το θαλασσινό νερό. Η γραμμικότητα που εμφανίζεται στο απιονισμένο νερό είναι πολύ ικανοποιητική. Η μεθοδολογία παρουσιάζει γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 1-500 ppb. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης είναι $R = 0,9961$. Στο απιονισμένο νερό, όπου δεν υπάρχουν άλλα μεταλλικά κατιόντα εκτός από του Χρυσού, μπορούμε ουσιαστικά να αξιολογήσουμε και να μετρήσουμε την απόδοση της μεθόδου εφόσον δεν υπάρχουν ανταγωνιστικά κατιόντα (εκτός από αυτά του υδρογόνου τα οποία όμως θεωρούνται αμελητέα).

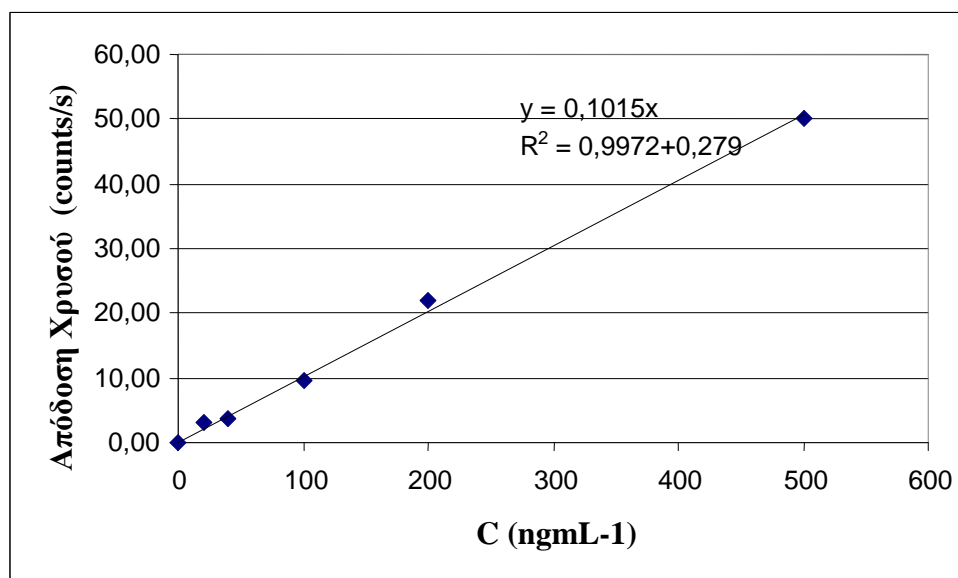
Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε η αποδόση στο θαλασσινό νερό είναι ελάχιστα μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη αποδόση στο απιονισμένο νερό. Η μικρή μείωση που παρατηρείται οφείλεται στην παρουσία αρκετών παρεμποδιστικών ιόντων της θάλασσας όπου έχουν σαν αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης της μεθοδολογίας. Παρατηρούμε ότι η συγκεκριμένη γραφική παράσταση έχει μικρότερο συντελεστή συσχέτισης (0.9922) από την γραφική στο απιονισμένο νερό. Το όριο ανίχνευσης βρέθηκε 2 ng/mL για το πόσιμο νερό και 2,5 ng/mL για το θαλασσινό νερό και για να μειωθεί το όριο ανίχνευσης μπορούμε να αυξήσουμε το χρόνο ακτινοβόλησης του δείγματος.

Για να διαπιστωθεί η γραμμικότητα της μεθοδολογίας με τη χρήση κιτρικού νατρίου παρασκευάστηκε διάλυμα χρυσού με θαλασσινό νερό. Οι συγκεντρώσεις του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: 20 ppb, 40 ppb, 100 ppb, 200 ppb και 500 ppb. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας των αποτελεσμάτων:

Πίνακας 6.30 Πίνακας τιμών της απόδοσης της μεθοδολογίας για την εκτίμηση του εύρους γραμμικότητας ως προς τα κατιόντα χρυσού σε θαλασσινό νερό (μέθοδος με χρήση κιτρικού νατρίου)

| C (ng mL ⁻¹) | ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ ΑΠΟΔΟΣΗ (counts/s) | ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (RSD) |
|--------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| 0 | 0 | - |
| 20 | 2,96 | 0,10 |
| 40 | 3,61 | 0,06 |
| 100 | 9,46 | 0,20 |
| 200 | 22,09 | 0,18 |
| 500 | 50,18 | 0,15 |

Διάγραμμα γραμμικότητας σε διάλυμα Χρυσού από θαλασσινό νερό



Σχήμα 6.38 Απεικόνιση της εκτίμησης του εύρους γραμμικότητας της απόδοσης της μεθοδολογίας ως προς τα κατιόντα χρυσού σε θαλασσινό νερό

Όπως είναι φανερό η μεθοδολογία παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα και στο θαλασσινό νερό. Η παρουσία των συναγωνιστικών ιόντων που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό έχουν σαν αποτέλεσμα να ανάγονται από το κιτρικό νάτριο και να μειώνεται η αναγωγική δράση του κιτρικού νατρίου. Η μείωση της ποσότητας των σωματιδίων του χρυσού που ανάγονται έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της μεθοδολογίας όμως η γραμμικότητα δεν επηρεάζεται. Η τιμή του γραμμικού συντελεστή συσχέτισης σε δείγμα με θαλασσινό νερό είναι $R = 0,9972$. Η γραμμικότητα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από 1-500 ppb είναι αρκετά καλή.

6.9.κ Επαναφορά του ανακλαστήρα στην αρχική του μορφή.

Η πειραματική διαδικασία στηρίζεται στην αναγωγή και την απορρόφηση των σωματιδίων χρυσού. Όμως τα κolloειδή σωματίδια χρυσού που έχουν απορροφηθεί στον ανακλαστήρα πρέπει να απομακρυνθούν ώστε οι ανακλαστήρες να ξαναχρησιμοποιηθούν. Η απομάκρυνση του κolloειδών σωματιδίων από τον ανακλαστήρα πραγματοποιείται με τη χρήση καθαριστικού διαλύματος RSB 50. Το διάλυμα RSB 50 περιέχει εκτός από καυστικό νάτριο, NaOCl το οποίο οξειδώνει το στοιχειακό χρυσό σε τρισθενές με αποτέλεσμα να αποδεσμεύεται από την επιφάνεια του ανακλαστήρα.

Η διαδικασία απομάκρυνσης του χρυσού επιτυγχάνεται σε μικρό χρονικό διάστημα σε 30 λεπτά ή μια ώρα. Επειδή ο καθαρισμός είναι το τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας οι ανακλαστήρες παραμένουν στο καθαριστικό διάλυμα μέχρι την επόμενη μέρα (20 ώρες) όπου πραγματοποιείται η καινούργια πειραματική διαδικασία. Οι ανακλαστήρες απομακρύνονται από το διάλυμα, ακολουθεί πλύση με απιονισμένο νερό, απομάκρυνση του διαλύτη και ξανά πλύση με αιθανόλη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του Σεληνίου και του Χρυσού σε υγρά δείγματα. Είναι μια μέθοδος κατά την οποία δεν απαιτείται πολύπλοκη προκατεργασία του δείγματος και επιτυγχάνει να αναλύει υδάτινα δείγματα με μικρές συγκεντρώσεις σεληνίου ή χρυσού.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μεθοδολογίας προσδιορισμού του σεληνίου με τη χρήση του ασκορβικού οξέος ως αναγωγικό είναι:

- Η προσρόφηση του κολλοειδούς σεληνίου πάνω στην επιφάνεια του ανακλαστήρα πραγματοποιήθηκε σε λιγότερο από μια ώρα.
- Διαπιστώθηκε η δυνατότητα ανάλυσης του ανόργανου σεληνίου (το οργανικό δεν ανάγεται).
- Η εκλεκτικότητα του σεληνίου σε σχέση με τα άλλα μέταλλα ήταν εξαιρετική
- Η διαδικασία καθαρισμού των ανακλαστήρων (απομάκρυνση του δεσμευμένου σεληνίου) είναι απλή και οι ανακλαστήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές.
- Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή γραμμικότητα σε εύρος συγκέντρωσης 1-100 ng/mL
- Το ελάχιστο όριο ανίχνευσης του σεληνίου σε όλα τα είδη νερού ήταν $0,8 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (αναγωγικό αντιδραστήριο: ασκορβικό οξύ), για χρόνο ακτινοβόλησης 900 s. Το ελάχιστο αυτό όριο μπορεί να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο με μεγαλύτερο χρόνο ακτινοβόλησης.
- Δεν παρουσιάζονται προβλήματα παρεμπόδισης στον προσδιορισμό του σεληνίου από την παρουσία άλλων στοιχείων στο φυσικό νερό.
- Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή σταθερότητα (δεν παρατηρείται απώλεια σεληνίου) κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό του Χρυσού με ασκορβικό οξύ και κιτρικό νάτριο είναι τα εξής:

- Η μεθοδολογία αναγωγής με χρήση ασκορβικού οξέος αλλά και με χρήση κιτρικού νατρίου δεν απαιτεί χρονοβόρα προκατεργασία του δείγματος.
- Ο προσδιορισμός του χρυσού σε χαμηλές συγκεντρώσεις επιτυγχάνεται σε πόσιμο και θαλασσινό νερό με τη μεθοδολογία αναγωγής με χρήση ασκορβικού οξέος και κιτρικού νατρίου και την TXRF ανάλυση.
- Ο χρυσός προσδιορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια με τη χρήση ασκορβικού οξέος και κιτρικού νατρίου σε σχέση με τα άλλα αναγωγικά μέσα που εξετάστηκαν.
- Η μέθοδος παρουσιάζει πολύ καλή σταθερότητα (δεν παρατηρείται απώλεια χρυσού) κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.
- Οι ανακλαστήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές μετά το καθαρισμό τους με καθαριστικό διάλυμα RSB.
- Επιτεύχθηκε πολύ καλή γραμμικότητα σε εύρος συγκέντρωσης $1-500 \text{ ng mL}^{-1}$ και στα δύο είδη νερού (πόσιμου και θαλασσινού).
- Η παρουσία των ιόντων που υπάρχουν στο φυσικό νερό και θαλασσινό (μέθοδος ασκορβικού οξέος) δεν επηρεάζουν τον προσδιορισμό του χρυσού
- Το ελάχιστο όριο αντίχνευσης του χρυσού στο απιονισμένο νερό είναι 2 ng.mL^{-1} και στο θαλασσινό νερό $2,5 \text{ ng.mL}^{-1}$ (αναγωγικό αντιδραστήριο: ασκορβικό οξύ), για χρόνο ακτινοβόλησης 900 s.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η μεθοδολογία μπορεί να διευρυνθεί και να πραγματοποιηθούν νέες πειραματικές διαδικασίες μεταβάλλοντας τους παράγοντες του πειράματος. Αρχικά υπάρχει δυνατότητα χρήση της για τον προσδιορισμό άλλων μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο υδράργυρος, παλλάδιο, σίδηρος κατά τη μετατροπή τους σε κολλοειδή σωματίδια

Εκτός των αναγωγικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν η μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί με χρήση άλλων αναγωγικών μέσων όπως υδρόθειο, σουλφίδια, άλατα του θειώδους νατρίου, χλωριούχος κασσίτερος, διοξείδιο του θείου, διθειονικό νάτριο, φώσφορος παρουσία υδροιωδίου, φορμαλδεΰδη, κορεσμένες και ακόρεστες αλκόολες. Η δημιουργία των κολλοειδών σωματιδίων στη συγκεκριμένη μεθοδολογία πραγματοποιείται με την αναγωγική μέθοδο, υπάρχει η δυνατότητα παρασκευής κολλοειδούς διαλύματος με άλλες μεθόδους όπως μέθοδος οξειδώσεως, σχηματισμού σουλφιδίων και υδρολύσεως

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Θεμελής Δ, Ζαχαριάδης Γ, Αναλυτική Χημεία

Καραγιαννίδης Πέτρος Π. Ανόργανη Χημεία (1999) 293,299

Καραγιαννίδης Πέτρος Π. Ειδική Ανόργανη Χημεία (1999) 245

Κονσολάκης Σύγχρονες Τεχνικές Επιφανειακής και Δομικής Ανάλυσης (Surface and Structure Analysis). (2004) 87

ΣΤΡΑΤΗΣ Ι, ΘΕΜΕΛΗΣ Δ, ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ Γ, ΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ Γ Σημειώσεις
Φασματοσκοπικών Μεθόδων Ανάλυσης (2001) 138,171

Afkhami Abbas, Tayyebeh Madrakian, Kinetic-spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon, *Talanta* **58** (2002) 311-317

Alaejos M.S., C.D. Romero, Analysis of selenium in body fluids: a review *Chem. Rev.* 1995, **95**, 227.

Andreescu Daniel, Tapan Kumar Sau, Dan V. Goia, Stabilizer-free nanosized gold sols, *Journal of colloid and Interface Science* **298** (2006) 742-751

Apostolidis N.S, D.G. Panoussopoulos, K.M. Stamou, P.B. Kekis, T.P. Paradellis, A.G. Karydas, C. Zarkadas, P.N. Ziropiannis, and A.J. Manouras, Selenium metabolism in patients on continuous ambulatory peritoneal dialysis *Perit. Dial. Int.* 2002, **22**, 400.

Aretaki , P. Koulouridakis, N. Kallithrakas-Kontos Total reflection X-ray fluorescence mercury analysis after immobilization on quartz surfaces *Anal. Chim. Acta* 2006, **562**, 252-257.

Aretaki I. and N. G. Kallithrakas-Kontos, Total reflection X-Ray Fluorescence selenium analysis after element reduction and quartz reflector adsorption. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 979–982

- Barceloux D.G., *Clin. Toxicol.* Selenium 1999, **37**, 145.
- Beinrohr E., and Berndt H., Preconcentration of trace metals from pure selenium with activated carbon as collector, *Microchim Acta*, 1985, I, 199-208.
- Bermejo-Martinez F., Souza-Castelo M., Identification of several ions by nonaqueous solutions of tin(II) chloride, *Microchem J*, 1971, **16**, 94-112.
- Bertolino F. A., Angel A.J. Torriero, Eloy Salinas Roberto Oslina, Luis D. Martinez, Julio Raba, Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon, *Analytical Acta* **572** (2006) 32-38
- Boitsova T.B, Gorbunova V.V and A.V. Loginov, Photochemical deposition of colloidal Au-Ag Particles on quartz, *Inorganic Materials*, 2000, vol **6** 565-567.
- Brown M.W, J.H. Watkinson, An automated fluorimetric method for the determination of nanogram quantities of selenium *Anal. Chim. Acta* 1977, **89**, 29-35.
- Bye Ragnar, Critical examination of some common reagents for reducing selenium species in chemical analysis, *Talanta*, Vol 30 N30, 993-996
- Casiot C., Alonso M., Boisson J., Donard O., Potin-Gautier M., *Analyst*, 1998, 2887
- Chakrapani G., P.L. Mahanta, D.S.R. Murty, B. Gomathy, Preconcentration of trace of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing, *Talanta* **53** (2001) 1139-1147
- Chau Y. and J.P. Riley, The determination of selenium in sea water, silicate and marine organisms, *Anal. Chim. Acta*, 1965, **33**, 36-49.
- Colloidal gold, wikipedia
- David R. Lide *Handbook of chemistry and physics 74th edition*, ed, Boca Raton, Florida, 2000.

Davydov S.Yu. Effect of absorption of group VI Atoms on the silicon work function, *Physics of the Solid State*, 2005, **47**,1779-1783.

Deng B., Feng J., Meng J., Speciation of inorganic selenium using capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with on-line hydride generation, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **583**, 92-97.

Dittrich K, W. Mothes, Quantitative goldbestimmung in filmmaterielien mittels flammenloser atomabsorption *Talanta* **22** (1975) 318-323

Dressler V.I, D. Pozebon, A.J. Curtius, *Anal. Chim. Acta* **438** Determination of Ag, Te, U and Au in waters and in biological samples by FI-ICP-MS following on-line preconcentration (2001) 235-244

Ernest Merian, *Metals and Their Compounds in the Environment*, ed., VCH, Weinheim,1991.

Franciosi A., Niles D.W., Margaritondo G., Quaresima C., Capozzi M., Perfetti P., Au-Si interface formation: The other side of the problem, *Physical review B*, 1985, 32, 6917-6919.

Fruton J.S., Oxidation –reduction pontetials of ascorbic acid.*The Journal of Biological Chemistry* 1934, **105** (1), 79-85

Gijbels R. and Dams R., Neutron activation analysis of high-purity selenium, *Anal. Chim. Acta*, 1972,**62** ,191-195

Gold, live pedia, www.livepedia.gr

Hatzistavros V, P. Koulouridakis, I.Aretaki, and N.Kallithrakas-Kontos Bromate determination in water after membrane complexation and total reflection X-ray fluorescence analysis *Anal. Chem.* 2007, **79**, 2827-2832.

He You Qiu, Shao Pu Liu, Ling Kong, Zhong Fang Liu, A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering *Spectrochimica Acta Part A* **61** (2005) 2861–2866

Hermanson G.T., A.K. Mallia, P.K. Smith, *Immobilized Affinity Ligand Techniques*, Academic Press, ed., San Diego, 1992.

Hung D., Nekrassova O., Compton R., Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta*, 2004, **64**, 269-277

Huang L., Guo Z., Wang M., Gu N., Facile Synthesis of Gold Nanoplates by Citrate Reduction of AuCl_4^- at Room Temperature, *Chinese Chem Lett*, 2006, **17**, 1405-1408

Inorganic Colloid Chemistry- volume I: The colloidal elements

Ishizuka Hidenori, Tomoko Tano, Kanjiro Torigoe, Kunio Esumi and Kenjiro Merugo, Preparation of monodispersed colloidal gold by reduction of AuCl_4^- cationic surfactant complexes, *Colloids and Surfaces*, **63** (1992) 337-340

Kaur1 Ramandeep, Manoj Raje, A solid-phase method for evaluation of gold conjugate used in quantitative detection of antigen by immunogold-labeling electron microscopy, *Journal of Immunological Methods* **279** (2003) 33– 40.

Klockenkamper ., *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, Chemical Analysis Vol 140 John Wiley and Sons, Inc., New York, 1997.

Latva S., Peraniemi S., Ahlgren M., Study of metal-loaded activated charcoals for the separation and determination of selenium species by energy dispersed X-ray fluorescence analysis, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **478**, 229-235.

Liang P., Zhao E., Ding Q., Du D., Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta B: Atomic Spectroscopy*, 2008.

Lin Chi-Chang , Ying-Mei Yang, Yan-Fu Chen, Tzyy-Schiuan Yang, Hsien-Chang Chang, A new protein A assay based on Raman reporter labelled immunogold nanoparticles, *Biosensors and Bioelectronics* **24** (2008) 178–183

Lingane J. and Kline R., Determination of mercury via reduction with Hydrazine, *Anal. Chim. Acta*, 1956, **15**, 410-413.

Liu Zhiguo, Yuangang Zu, Songling Guo, Synthesis of micron-scale gold nanochains by a modified citrate reduction method, *Applied Surface Science* **255** (2009) 5827-5830

Loginov Anatoliy V., Valentina V.Gorbunova and Tatiana B.Boitsova, Photochemical synthesis and properties of colloidal copper, silver and gold adsorbed on quartz, *Journal of Nanoparticle Research* **4**: 193-205, 2002

Massee R. , Van Der Sloot H.A , Das H.A , The determination of selenium in water samples from the environment, *J Radioanal Chem*, 1977, **35** , 157-165.

Mayee Mathewm., Li Han, Nancy N. Kariuki, Nam K. Ly, Wai- Ben Chan, Jin Luo, Chuan –Jian Zhong, Gold and alloy nanoparticles in solution and thin film assembly: spectrophotometric determination of molar absorptivity, *Anal. Chim. Acta* **496** (2003) 17-27

Mc Murry John *Οργανική Χημεία Τόμος II* (1999) 1191, 1207
McHugh J. B, *Talanta*, determining gold in water by anion-exchange batch extraction
Vol. **33**, No. 4, pp. 349-351, 1986

Mukherjee A, Pal Runu, Biswas A and Maiti Sukumar, Redox-Initiated Vinyl Polymerization with Thiourea as the Reductant
Journal of polymer science: part A-1, vol. 5, 135-149 (1967)

Nakaguchi, Hiraki, Tamari, Fukunaga, Nishikawa, Shigematsu, fluorometric determination of organic selenium(IV), selenium (VI) and organic selenium in natural waters, Analytical Sciences (1985) vol 1

Oyamada Noritaka and Mustuo Ishizaki, Fractional determination of dissolved selenium compounds of trimethylselenonium ions, selenium(IV) and selenium (VI) in environmental water samples, Analytical sciences (1989) vol 2

Perez- Juste Jorge, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M.Liz-Marzan, Paul Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications, Coordination Chemistry Reviews **249** (2005) 1870-1901

Petersen F., Van Deventer J., The behaviour of silica in gold cyanide solutions, Int. J. Miner, 1997, 211-225

Pierce F.D. and H.R. Brown, Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium, *Anal. Chem.*, 1977, **49**,1417-1422.

Pyrzynska Krystyna, Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques, Spectrochimica Acta PartB (2005) 1316-1322

Rao Gopala G. and V.Narayana Rao Ascorbic acid as a reducing agent in quantitative analysis Z. analyt. Chem (1955), **147**, 338

Rao Gopala G. and Rao U., Ascorbic acid as a reducing agent in quantitative analysis, Fresen J Anal Chem, 1956, **150**, 29-39

Robberecht H and R. Van Grieken, Sub-part-per-billion determination of total dissolved selenium and selenite in environmental waters by X-ray fluorescence spectrometry *Anal. Chem.* 1980, **52**, 449-453.

Robberecht H. and R. Van Grieken, Determination of trace selenium in biological material by preconcentration and X-ray emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **147** (1983) 113-121

Robberecht H., R. Van Grieken, H.A. Van der Sloot, Pergamon Ser. *Environ. Sci.* 1980, **3**, 463.

Sherratt J.G, and Conchie E.C., The determination of selenium in effluents and waters, *Journal of the association of public analysts*, 1969, **7**, 109-112

Storhoff James J. and Chad A. Mirkin, *Chem. Rev. Programmed Materials Synthesis with DNA* 1999, **99**, 1849-1862

Tamari Y., R. Hiral, H.Tsuji and Yuzuru Kusaka, Zirconium Coprecipitation method for fluorometric determination of ppt level selenium (IV) and selenium (IV) in groundwaters, *Analytical Sciences* (1987), vol 3.

Tao Andrea R, Susan Habas, and Peidong Yang, Shape control of colloidal metal nanocrystals *Interscience* 2008, **4**, No.3 310-325

Tao Meng, Darshak Udeshi, Nasir Basit, Eduardo Maldonado and Wiley P. Kirk, Removal of dangling bonds and surface state on silicon (001) with a monolayer of selenium, *Applied Physics Letters* vol82, N 10

Thomas , Colloidal metals: past, present and future *Pure & Appl. Chem.*, 1988, **60**, 1517-1528.

Tiekink Edward R.T., *Critical Reviews in Oncology/Hematology* Gold derivatives for the treatment of cancer **42** (2002) 225–248

Toda Eiji and Akihary Hioki, Determination of Impurities in High-Purity Selenium by Inductively Coupled plasma mass spectrometry after Matrix Separation with thiourea, *Analytical Sciences* 1995, vol **11**

Tzeng J., and Zeitlin H., The separation of selenium from sea water by adsorption colloid flotation, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **101**, 71-77

Vekemans B, K. Janssens, F. Vincze, F. Adams and P. Van Espen, Comparison of several background compensation methods useful for evaluation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta B*, **50** (1995) 149.

WHO Guidelines for drinking water quality Quality, First Addendum to 3rd Edition, Volume 1 Recommendations, World Health Organization, 2006, ISBN9241546964.

www.eufic.org/article , The European Food Information Council

Yamamoto Yuroku, Takahiro Kumamaru and Atsuo Shiraki, Comparative study of sodium borohydride table and tin (II) choride reducing systems in the determination of mercury by atomic –absorption Spectrophotometry

Yokoyama T, Y.Matsukado, A.Uchida, Y.Motomura, K.Watanabe and E.Izawa, Uptake of Au(III) ions by aluminum hydroxide and their spontateous reduction to elemental gold Au(0), *Journal of Colloid and Interface Science* **233**,112-116 (2001)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρακάτω δίνονται κάποια από τα φάσματα που προέκυψαν από τη πειραματική διαδικασία:

Τα πρώτα φάσματα (1-6) προκύπτουν με αναγωγή του προσδιοριζόμενου στοιχείου σε μορφή διαλύματος, τα επόμενα φάσματα (7,8) προκύπτουν με εναπόθεση του προσδιοριζόμενου στοιχείου σε μορφή διαλύματος πάνω στην επιφάνεια του ανακλαστήρα και τέλος τα φάσματα (9-20) προκύπτουν μετά από δέσμευση του προσδιοριζόμενου στοιχείου από κατάλληλο συμπλοκοποιητή.

- 1) 50asSes2: αναγωγικό μέσο ασκορβικό οξύ ανάγει Se:50ppb t:45min(χρόνος ισορροπίας)
- 2) ass2d: αναγωγικό μέσο χλωριούχος κασσίτερος ανάγει As:500ppb t:45min (χρόνος ισορροπίας)
- 3) ass2a: αναγωγικό μέσο χλωριούχος κασσίτερος ανάγει As:500ppb t:45min (χρόνος ισορροπίας)
- 4) i500se1c: αναγωγικό μέσο ασκορβικό οξύ ανάγει Se:500ppb t:45min(χρόνος ισορροπίας)
- 5) sodcm2b: αναγωγικό μέσο κιτρικό άλας ανάγει Au:500ppb t:45min(χρόνος ισορροπίας)
- 6) iAuimm5: αναγωγικό μέσο ασκορβικό οξύ ανάγει Au:500ppb t:45min
- 7) 10μlSem1: εναπόθεση 10μl απιονισμένου νερού εμπλουτισμένο με Se(50ppb)
- 8) 10μlSes2: εναπόθεση 10μl θαλασσινού νερού εμπλουτισμένο με Se(50ppb)
- 9) iam2Fe1: συμπλοκοποιητής 4-amino salicylic acid δεσμεύει Fe
- 10) iampPb2: συμπλοκοποιητής ammonium pyrrolidine dithio carbamate δεσμεύει Cu, Se, Pb
- 11) idibepb1: συμπλοκοποιητής dibenzylammonium dibenzylidithiol carbamate δεσμεύει Cu,Se,Hg,Pb
- 12) idibmor3: συμπλοκοποιητής dibenzylammonium dibenzylidithiol carbamate +morin hydrate δεσμεύει Cu,Se, Hg, Pb
- 13) iditpb5: συμπλοκοποιητής dithizone δεσμεύει Cu, Hg
- 14) imorhPb2: συμπλοκοποιητής morin hydrate δεσμεύει Cu, Hg, Pb
- 15) initPb3: συμπλοκοποιητής 1-nitroso-2-naphthol δεσμεύει Cu
- 16) inatpb3: συμπλοκοποιητής natrium diaethyldithio carbamate δεσμεύει Se
- 17) irePb2: συμπλοκοποιητής 4-(2-pyridylazo)-resorcinol δεσμεύει Cu, Hg

18) itol67s2: συμπλοκοποιητής toluene-dithiole δεσμεύει Se

19) irhodHg2: συμπλοκοποιητής 5-(4-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine δεσμεύει Hg

20) i carnSe3: συμπλοκοποιητής L-carnosine δεσμεύει Cu, Hg, Pb

