

**ΤΕΙ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΙΕΥΤΙΚΗΣ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΡΥΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ»



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΠΟΛΙΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ (Α.Μ.9974)
ΚΑΡΑΚΟΥΛΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ (Α.Μ.8769)

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΑΜΑΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
Χημικός M.Sc.

ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2009

**ΤΕΙ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΥΔΑΤΟΚΑΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΙΕΥΤΙΚΗΣ
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ**

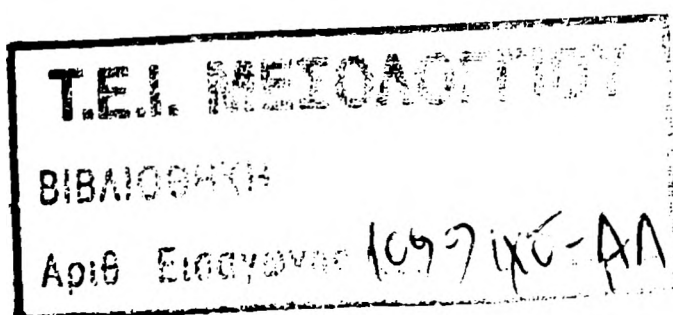
ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΥΡΥΠΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ»



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΠΟΛΙΤΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ (Α.Μ.9974)
ΚΑΡΑΚΟΥΛΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ(Α.Μ.8769)

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: ΣΤΑΜΑΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ
Χημικός M.Sc.



ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2009

Εγκρίνεται

1)

«Αφιερώνω στην σύντροφο μου, για την ψυχολογική και ηθική στήριξη απέναντί μου, επίσης στους γονείς μου για την ηθική και οικονομική στήριξη τα τέσσερα χρόνια φοίτησης μου και στον αδερφό μου που υπηρετεί την πατρίδα επάξια αυτόν τον χρόνο».

Με αγάπη
Πολίτης Παναγιώτης

«Αφιερώνω αυτή την εργασία στους γονείς μου και στον αδερφό μου, για την ηθική στήριξή τους απέναντί μου, τόσο για την δημιουργία αυτής της εργασίας, όσο και για την οικονομική υποστήριξή που μου παρείχαν οι πρώτοι, κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων».

Με εκτίμηση
Καρακούλης Ιωάννης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή

Θεωρητικό Μέρος

1. Κεφάλαιο 1 Γενικά	σελ. 7
1.1 Εισαγωγή	σελ. 7
1.1.1 Η σπουδαιότητα προετοιμασίας του δείγματος	σελ. 7
1.1.2 Τι είναι εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης;	σελ. 8
1.1.3 Ιστορία και τεχνολογία	σελ. 8
1.2 Αρχές	σελ. 10
1.2.1 Σύγκριση εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης με την εκχύλιση υγρού-υγρού	σελ. 10
1.2.2 Σύγκριση μεταξύ εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης και HPLC	σελ. 11
1.2.3 Πληρότητα της εκχύλισης	σελ. 14
1.3 Πλεονεκτήματα της μεθόδου εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης	σελ. 16
2. Κεφάλαιο 2: Στερεά σωματίδια για την εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης οργανικών ενώσεων από τα υδατικά διαλύματα	σελ. 17
2.1 Εισαγωγή	σελ. 17
2.2 Επιθυμητές ιδιότητες των σωματιδίων της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης	σελ. 18
2.2.1 Πορώδης επιφάνεια μεγάλου εμβαδού	σελ. 18
2.2.2 Αντίστροφη προσρόφηση	σελ. 18
2.2.4 Καλή χημική σταθερότητα	σελ. 19
2.2.5 Καλή επιφάνεια επαφής με τα υγρά δείγματα	σελ. 20
2.2.6 Υψηλά ποσοστά ανακτήσεων	σελ. 21
2.3 Σωματίδια τροποποιημένου οξειδίου του πυριτίου (BP)	σελ. 21
2.3.1 Διαθέσιμοι τύποι	σελ. 21
2.3.2 Δίσκοι εκχύλισης	σελ. 24
2.3.3 Σωλήνες (ή στήλες) εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης	σελ. 24
2.4 Οργανικά πολυμερή	σελ. 25
2.4.1 Τροποποιημένα πολυμερή	σελ. 26
2.5 Άνθρακες	σελ. 26

2.5.1	Πορώδης γραφίτικος άνθρακας	σελ. 28
2.7	Μοριακά κόσκινα	σελ. 28
2.8	Προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης κανονικής φάσης	σελ. 29
3.	Κεφάλαιο 3: Εξοπλισμός και τεχνικές	σελ. 30
3.1	Τα τέσσερα βήματα της εκχύλισης υγρής - στερεάς φάσης	σελ. 30
3.1.1	Προετοιμασία	σελ. 30
3.1.2	Προσρόφηση	σελ. 32
3.1.3	Έκπλυση	σελ. 32
3.1.4	Έκλουση	σελ. 33
3.2	Συσκευές	σελ. 33
3.2.1	Στήλες εκχύλισης και συσκευασμένοι σωλήνες	σελ. 33
3.2.3	Συσκευές διήθησης	σελ. 34
3.5	Στερεά δείγματα	σελ. 37
3.5.1	Μέθοδοι προεπεξεργασίας	σελ. 37
3.6.1	Αυτοματοποίηση	σελ. 38
3.6.3	Σύζευξη της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης σε απευθείας σύνδεση με αέρια χρωματογραφία	σελ. 38
4	Κεφάλαιο 4: Αέρια χρωματογραφία	σελ. 40
4.1	Χρωματογραφικές μέθοδοι	σελ. 40
4.1.1	Εισαγωγή	σελ. 40
4.1.2	Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)	σελ. 40
4.2	Ανιχνευτής αζώτου- φωσφόρου (FTD)	σελ. 41
4.2.1	Αρχή λειτουργίας του FTD (Flame Thermonic Detector)	σελ. 41
4.3	Αέρια χρωματογραφία με φασματογράφο μάζας (GC-MS)	σελ. 43
4.3.1	GC-MS	σελ. 43
4.3.2	Όργανα	σελ. 44
4.3.3	Εισαγωγή του δείγματος	σελ. 44
4.3.4	Πηγές ιονισμού	σελ. 46
4.3.5	Αναλυτές και Ανιχνευτές	σελ. 49
4.4	Ιστορία	σελ. 52
4.5	Δυνατότητες GC – MS	σελ. 53
4.5.1	Περιορισμοί των συστημάτων GC – MS	σελ. 53
4.5.2	Ανάλυση στοιχείων	σελ. 53

Πειραματικό Μέρος

1. Κεφάλαιο 1: Περιγραφή της περιοχής που μελετήθηκε	σελ. 57
2. Κεφάλαιο 2: Αναλυτική Διαδικασία	σελ. 62
2.1 Δειγματοληψία	σελ. 62
2.2 Εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης	σελ. 63
2.3 Συνθήκες χρωματογραφικής ανάλυσης	σελ. 64
Αποτελέσματα-Συζήτηση	σελ. 66
Συμπεράσματα	σελ. 81
Βιβλιογραφία	σελ. 82

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχοντας ολοκληρώσει αυτήν την πτυχιακή εργασία θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κύριο Νικόλαο Σταμάτη, έκτακτο εκπαιδευτικό του τμήματος Υδατοκαλλιεργειών και Αλιευτικής Διαχείρισης του ΤΕΙ Μεσολογγίου που συνέβαλε, στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας δίνοντάς μας πολύτιμες πληροφορίες, χρήσιμες και σχετικές με το θέμα, και συμβάλλοντας με την προσωπική του βοήθεια, στο έργο μας.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον διευθυντή της Δ.ΕΥ.Α.Μ. που μας επέτρεπε να συλλέγουμε δείγματα μια φορά το μήνα και για πέντε συνεχής μήνες από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης του Μεσολογγίου, τους υπαλλήλους της υπηρεσίας που δέχτηκαν ευγενικά να διαθέσουν λίγο από τον προσωπικό τους χώρο και χρόνο, για να μας εξηγήσουν τον τρόπο λειτουργίας του βιολογικού καθαρισμού και να μας κατευθύνουν σωστά, ώστε να γίνει με τον καλύτερο τρόπο η λήψη των δειγμάτων και τέλος όλους τους φίλους και τους καθηγητές μας που μας στήριξαν και μας βοήθησαν στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μας εργασίας.

Η εργασία μας πραγματοποιήθηκε στο **εργαστήριο χημείας** του τμήματος Υδατοκαλλιεργειών και Αλιευτικής Διαχείρισης του ΤΕΙ Μεσολογγίου. Εκεί ξεκινήσαμε παίρνοντας το θεωρητικό υπόβαθρο για την διεξαγωγή της εργασίας μας, ενώ στη συνέχεια με την μεταξύ μας συνεργασία και τη βοήθεια του κύριου Σταμάτη, ξεκινήσαμε από την δειγματοληψία και πραγματοποιήσαμε την πειραματική διαδικασία για να ολοκληρώσουμε την εκπόνηση της εργασίας μας.

Ο στόχος της εργασίας αυτής είναι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ομάδας ρυπογόνων ανθρωπογενών ουσιών (παρασιτοκτόνων) που φτάνουν στο βιολογικό καθαρισμό της πόλης του Μεσολογγίου, αλλά και κατά πόσο οι ουσίες αυτές συγκρατούνται ή περνούν στο υδάτινο σύστημα της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας, που είναι ο αποδέκτης των επεξεργασμένων λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού. Για το στόχο αυτό χρησιμοποιήθηκαν ως αναλυτικά εργαλεία, η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης για την απομόνωση των παραπάνω μικρορύπων και η αέρια χρωματογραφία για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο : Γενικά

1.1 Εισαγωγή

1.1.1 Η σπουδαιότητα προετοιμασίας του δείγματος

Τα αναλυτικά εργαστήρια είναι κάτω από μεγάλη πίεση να παρέχουν αναλύσεις γρηγορότερα και με χαμηλότερο κόστος. Αυτό το βάρος το επωμίζεται περισσότερο η προετοιμασία του δείγματος στο εργαστήριο, που καλείται να δώσει περισσότερα αποτελέσματα που μπορούν να αναπαραχθούν, να τα προσαρμόζει σε χαμηλότερες τεχνικές δεξιότητες, να μειώσει την χρήση των οργανικών διαλυτών, να παρέχει καθαρότερα δείγματα για εργαστηριακές μετρήσεις, και να γίνονται τα πάντα γρηγορότερα και με το χαμηλότερο κόστος.

Ο λόγος για τον οποίο υπάρχει αυτή η ανάγκη για βελτίωση των τεχνικών προετοιμασίας του δείγματος είναι ότι ο περισσότερος χρόνος που απαιτείται για την ανάλυση του δείγματος δαπανάται στην προετοιμασία τους. Μια μελέτη έδειξε ότι το 60% του χρόνου ανάλυσης του δείγματος δαπανήθηκε στην προετοιμασία του δείγματος σε σύγκριση με μόνο το 7% που δαπανάται για την πραγματική μέτρηση των συστατικών του δείγματος. Το υπόλοιπο του χρόνου καταναλώνεται στη συλλογή του δείγματος και στη διαχείριση δεδομένων.

Στο παρελθόν η εκχύλιση υγρού-υγρού, έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό του δείγματος και στη συμπύκνωση των συστατικών του δείγματος που πρέπει να μετρηθούν. Ωστόσο, η ανάκτηση των ενώσεων του δείγματος μέσω της υγρής εκχύλισης είναι σπάνια πλήρης. Η υγρή εκχύλιση είναι αργή και απαιτεί έντονη εργασία. Οι έντονες περιβαλλοντικές ανησυχίες κάνουν τη χρήση και την απόρριψη των οργανικών διαλυτών πιο δύσκολη.

Η διάδοση και η χρήση της μεθόδου της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης αυξάνεται με γοργό ρυθμό. Η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης είναι αυτοματοποιημένη, γρηγορότερη και γενικότερα αποτελεσματικότερη από την εκχύλιση υγρού-υγρού. Τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο αυτή δεν είναι ρυπογόνα και το ποσό των υγρών διαλυτών είναι εξαιρετικά χαμηλότερο σε σχέση με την εκχύλιση υγρού-υγρού.

1.1.2 Τι είναι εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης;

Στην εκχύλιση υγρής – στερεάς φάσης, τα διαλύματα εκχυλίζονται από μια υγρή φάση στη στερεή. Η στερεή φάση αποτελείται συνήθως από μικρά, πορώδη σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου συνδεδεμένα με μια οργανική φάση ή ένα οργανικό πολυμερές όπως το πολυστυρένιο. Η εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν στερεά σώματα είναι διαλυμένα σε ένα υγρό δείγμα. Στη χημική ανάλυση είναι συνηθισμένο να συσκευάζεται το στερεό εκχύλισμα σε ένα μικρό σωλήνα και να περάσει το υγρό δείγμα μέσα από το σωλήνα. Μια τυπική συσκευή εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης φαίνεται στο σχήμα 1.1.

Η εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης δεν περιορίζεται στη χρήση στερεών μορίων για να εκχυλίσει τις διαλυμένες ουσίες από ένα υγρό δείγμα. Ο αέρας ή άλλα αέρια δείγματα μπορούν επίσης να περάσουν μέσω ενός σωλήνα για να εκχυλίσουν τους οργανικούς ατμούς ή άλλες ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα.

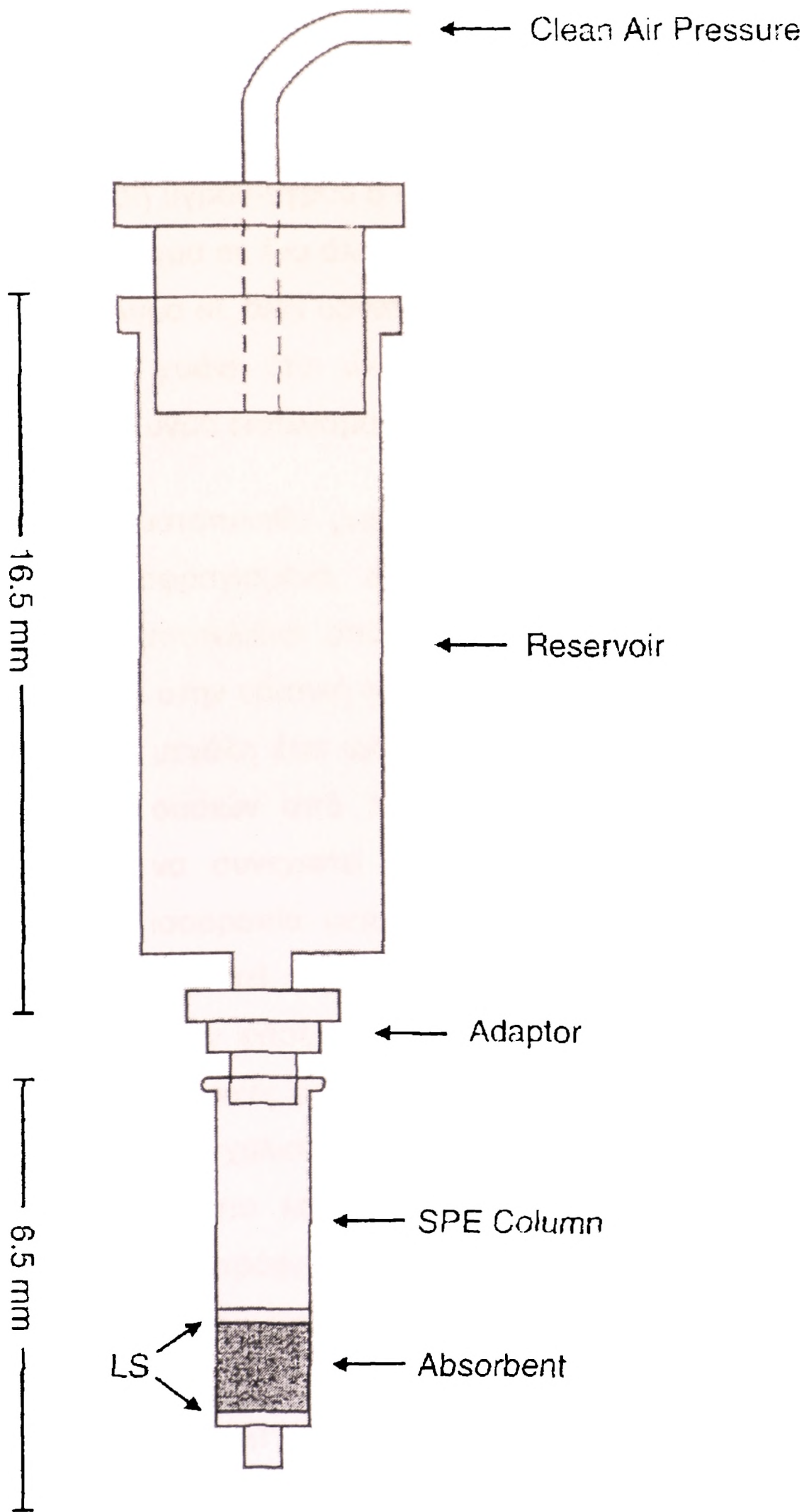
Ουσίες που έχουν συγκρατηθεί από τα στερεά σωματίδια μπορούν να εκλουστούν με τον κατάλληλο υγρό διαλύτη. Για παράδειγμα, τα περισσότερα οργανικά συστατικά μπορούν να εκλούονται από μια εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης στήλη με οργανικούς διαλύτες όπως η ακετόνη, ακετονιτρίλιο, ή μεθανόλη. Συνήθως, ο όγκος των διαλυτών που απαιτείται για την πλήρη έκλυση των ουσιών, είναι πολύ μικρότερος από τον όγκο του αρχικού δείγματος. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγάλη συμπύκνωση των ουσιών του δείγματος.

Τα εκχυλίσματα μπορούν επίσης να απομακρύνονται από τα στερεά σωματίδια με θέρμανση, χρησιμοποιώντας μια ήπια ροή ενός φέροντος αδρανούς αερίου. Αυτός είναι ένας βολικός τρόπος να μεταφέρουμε το δείγμα σε χρωματογράφο για ανάλυση.

1.1.3 Ιστορία και τεχνολογία

Η ιστορία της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης χρονολογείται στις αρχές της δεκαετίας του 1970, όταν στήλες γεμάτες με σωματίδια ρητίνης (Rohm & Haas XAD) χρησιμοποιούνταν για να εκχυλίσουν οργανικούς ρύπους χαμηλής συγκέντρωσης από δείγματα νερού. Ωστόσο, ενεργός άνθρακας είχε χρησιμοποιηθεί για αρκετό χρονικό διάστημα, πριν τη δεκαετία του 1970, για να εκχυλίσει οργανικούς διαλύτες πριν την ανάλυση.

Κατά το τέλος της δεκαετίας του 1980 και την δεκαετία του 1990, η ανάπτυξη και η χρήση ανάλυσης της είχε τεράστια ανάπτυξη. Πολλές δημοσιεύσεις για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης έχουν δημοσιευθεί. Επιπλέον, τουλάχιστον δύο βιβλία για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης έχουν εκδοθεί. Σε αυτό συνέβαλαν και διάφορες επιχειρήσεις που πουλούσαν εξοπλισμό και αναλώσιμα για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, προσφέροντας φυλλάδια για τη χρήση και εκτενείς βιβλιογραφίες των εφαρμογών της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης.



Σχήμα 1.1 Συσκευή εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης.

1.2 Αρχές

1.2.1 Σύγκριση εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης με την εκχύλιση υγρού-υγρού.

Στην εκχύλιση υγρού-υγρού ο στόχος είναι να μεταφερθούν οι επιθυμητές διαλυτές ουσίες από ένα υγρό διάλυμα σε ένα άλλο. Το πιο σύνηθες είναι να εκχυλίζονται, κατά κύριο λόγο, από ένα υδατικό διάλυμα σε έναν οργανικό διαλύτη. Η εκχύλιση υγρού-υγρού συνήθως εκτελείται σε μια διαχωριστική χοάνη έτσι ώστε οι δύο υγρές φάσεις να μπορούν να χωριστούν μετά την εκχύλιση. Το υγρό εκχύλισμα μπορεί να είναι βαρύτερο ή ελαφρύτερο από το νερό.

Για να πραγματοποιηθεί μια εκχύλιση, ο διαλύτης προστίθεται στο υδατικό δείγμα, το δοχείο είναι καλά σφραγισμένο, και ανακινείται ζωηρά για τη δημιουργία γαλακτώματος. Το γαλάκτωμα αποτελείται από μικρά σφαιρικά αιωρούμενα σταγονίδια της οργανικής φάσης διεσπαρμένα στην υδατική φάση. Η ενδιάμεση επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων, πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να προωθήσει τη γρήγορη μεταφορά μάζας των επιθυμητών διαλυμένων ουσιών από τη μια φάση στην άλλη. Ακόμα και έτσι, μερικές φορές είναι απαραίτητο να συνεχιστεί η ανακίνηση για αρκετά λεπτά έτσι ώστε να επιτευχθεί μια πραγματική ισορροπία μεταξύ των δυο φάσεων. Όταν η ανακίνηση λήξει, το γαλάκτωμα πρέπει να χωριστεί και τα δυο υγρά να υπάρχουν στη μορφή δυο συνεχών αλλά μη αναμειγνυόμενων φάσεων. Μια πρακτική δυσκολία της εκχύλισης υγρού-υγρού είναι ότι τα γαλακτώματα μερικές φορές διαλύονται μερικώς ή ατελώς.

Στην κλασσική εκχύλιση υγρού, όταν διαχωριστούν οι δυο φάσεις του γαλακτώματος, το υγρό που βρίσκεται στο κάτω μέρος προσεχτικά απομακρύνεται από τη διαχωριστική χοάνη ανοίγοντας την στρόφιγγα πολύ αργά μέχρι όλο το κάτω υγρό να διαχωριστεί. Όταν η χημική ανάλυση των διαλυμένων ουσιών που εκχυλίζονται δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας στον οργανικό διαλύτη τότε είναι αναγκαίο να κάνουμε και μια ακόμη εκχύλιση. Αυτό μπορεί συχνά να επιτευχθεί με ένα υδατικό διάλυμα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (π.χ. αλλαγή στο pH) κάνοντας τις διαλυμένες ουσίες να προτιμούν την υδατική φάση. Ορισμένες από τις γενικές αρχές της εκχύλισης υγρού-υγρού εφαρμόζονται και στην εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης. Αντί του ρευστού γαλακτώματος, οι ουσίες που εκχυλίζονται με εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης βρίσκονται στα αιωρούμενα σφαιρικά σωματίδια μέσα στο υδατικό δείγμα. Τα

σωματίδια έχουν διάμετρο περίπου 10-50 μm και εμβαδόν περίπου 200 – 800 m^2/g . Μια μεγάλη επιφάνεια ανάμεσα στα σωματίδια και το διάλυμα, είναι αναγκαία για την γρήγορη μεταφορά της μάζας των εκχυλιζόμενων ουσιών, από τη μια φάση στην άλλη.

Μολονότι η μέθοδος εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρόπο παρόμοιο με την εκχύλιση υγρού-υγρού, είναι πιο σύνηθες η χρήση ενός μικρού σωλήνα (*minicolumn*) ή στηλών στα οποία έχουμε τοποθετήσει τα μικρά σωματίδια. Το υγρό δείγμα περνάει μέσω της στήλης και έτσι έρχεται σε επαφή με τα στερεά σωματίδια. Με τα σύγχρονα χρησιμοποιούμενα στερεά, η ισορροπία επιτυγχάνεται γρήγορα, και οι ουσίες τείνουν να εκχυλίζονται σε περιοχή κοντά στην αρχή της στήλης της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Υπάρχουν πολλαπλές ισορροπίες όταν η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης εκτελείται σε μικρό σωλήνα, που έχουμε τοποθετήσει μικρά σωματίδια. Αυτό οφείλεται στο ότι οι διαλυμένες ουσίες συνεχώς συναντούν νέα σωματίδια (που περιέχουν λίγα, έως καθόλου μόρια των εκχυλιζόμενων ουσιών) καθώς περνούν από τη στήλη. Έτσι υψηλότερο ποσοστό εκχύλισης αναμένεται από τη στήλη της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης.

Συνήθως είναι αναγκαία η μεταφορά των ουσιών από στερεά σωματίδια σε υγρή φάση για την τελική μέτρηση. Η επιλογή αυτού του βήματος εξαρτάται από το είδος των ουσιών και των στερεών εκχυλισμάτων που χρησιμοποιούνται. Οι οργανικές ενώσεις μπορούν συνήθως να εκκλύονται από ένα μικρό σωλήνα εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης με μικρό όγκο (1 ml) ενός υγρού οργανικού διαλύτη.

1.2.2 Σύγκριση μεταξύ εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης και HPLC

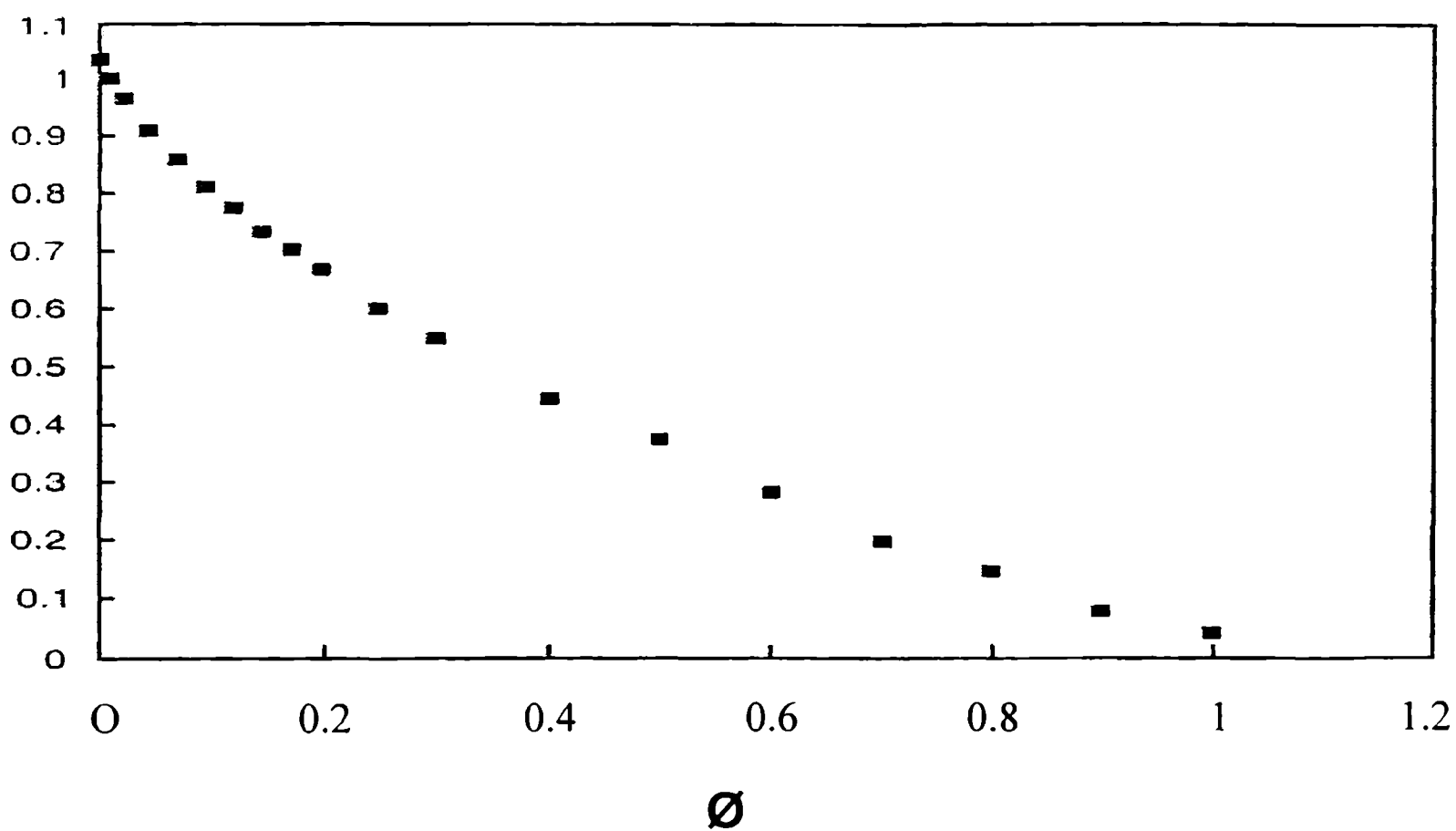
Υπάρχει κάποια σύγχυση σχετικά με την διάκριση μεταξύ της εκχύλισης στερεάς φάσης και της υγρής χρωματογραφίας. Και οι δυο χρησιμοποιούν ένα μικρό σωλήνα ή στήλη, συσκευασμένα σε πορώδη στερεά που λειτουργούν σαν στατική φάση. Πολλαπλές ισορροπίες των διαφόρων προς ανάλυση ουσιών, πραγματοποιούνται μεταξύ των υγρών και των στερεών φάσεων. Αυτές οι ισορροπίες μπορούν καλύτερα να εκφραστούν με τον παράγοντα χωρητικότητας (επίσης ονομάζεται και συντελεστής κατακράτησης), k , των διάφορων ουσιών (διαλυμένων ουσιών). Για μια συγκεκριμένη ουσία, ο παράγοντας χωρητικότητας ορίζεται ως εξής:

$$K = \frac{\text{Ποσότητα στην στερεά φάση}}{\text{Ποσότητα στην υγρή φάση}} \quad (1.1)$$

Όταν η υγρή φάση ρέει μέσω της στήλης με γραμμική ταχύτητα ροής u cm/s ο ρυθμός κίνησης της προς ανάλυση ουσίας μέσω της στήλης είναι $u/(1+k)$. Όταν το k είναι αρκετά υψηλό (π.χ. 100), δεν υπάρχει καμία σχεδόν κίνηση της ουσίας. Καθώς το k μειώνεται, ο ρυθμός κίνησης της ουσίας είναι πιο γρήγορος και πλησιάζει αυτόν του υγρού (u).

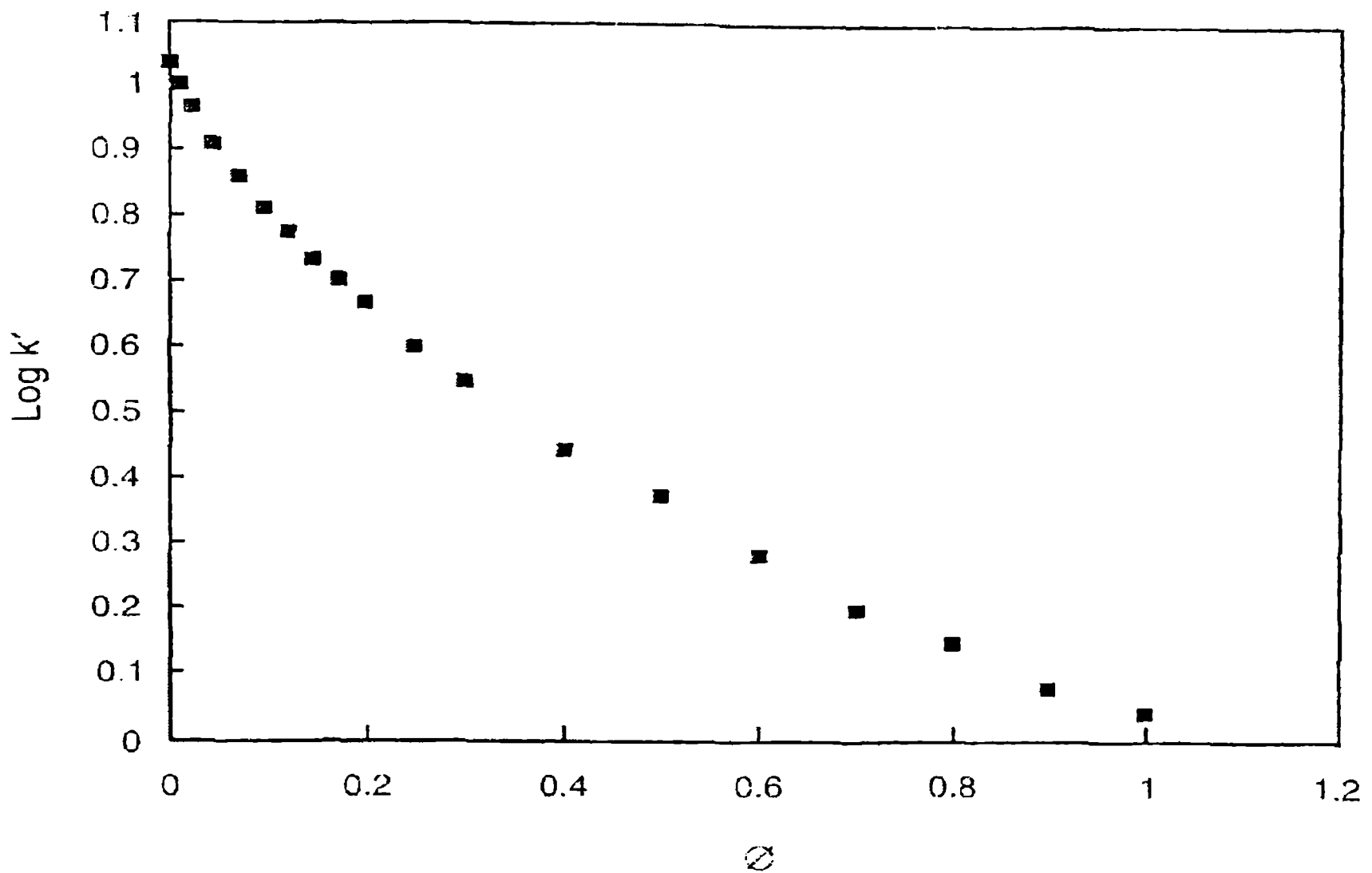
Ο παράγοντας χωρητικότητας της ανιχνευόμενης ουσίας συνήθως ποικίλει σε μεγάλο φάσμα, ανάλογα με τη σύσταση της υγρής φάσης. Στην υγρή χρωματογραφία το υγρό που χρησιμοποιείται ευρύτερα είναι ένα μείγμα οργανικού διαλύτη με νερό. Ο παράγοντας χωρητικότητας γίνεται σταδιακά μικρότερος, καθώς η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη στην υγρή φάση αυξάνεται και η ανιχνεύσιμη ουσία διαλύεται πιο πολύ στον οργανικό διαλύτη. Τα τυπικά γραφήματα του k και του $\log k$, συναρτήση του όγκου του οργανικού διαλύτη στην υγρή φάση δίνονται στα σχήματα 1.2 και 1.3. Το γράφημα του $\log k$, συναρτήση της ϕ είναι τετραγωνική, αλλά συχνά είναι σχεδόν γραμμικό στη μέση των τιμών.

Στην υγρή χρωματογραφία, η πρόθεση είναι να διαχωριστούν τα συστατικά διαφόρων δειγμάτων το ένα από το άλλο με βάση το διαφορετικό ρυθμό κίνησης μέσω της στήλης. Η σύνθεση της κινητής φάσης πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε τα συστατικά του δείγματος να έχουν παράγοντα χωρητικότητας (ονομάζεται επίσης και παράγοντας κατακράτησης) μεταξύ του 1 και του 10. Πολύ μικρός όγκος του δείγματος διοχετεύεται στο πάνω μέρος της στήλης, ενώ η κινητή υγρή φάση συνεχώς ρέει μέσα στην στήλη. Τα συστατικά διαχωρίζονται λόγω των



διαφορετικών ταχυτήτων ροής και ανιχνεύονται με ένα κατάλληλο ανιχνευτή στο τέλος της στήλης. Στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, το διάλυμα του δείγματος είναι η ίδια η κινητή φάση. Σε ιδανικές συνθήκες, οι παράγοντες χωρητικότητας των συστατικών του δείγματος θα είναι πολύ υψηλοί (100, 1000, ή και περισσότερο). Υπό αυτές τις συνθήκες, τα συστατικά του δείγματος θα διατηρηθούν σαν μία ενιαία συμπαγής οντότητα στην στήλη. Δεδομένου ότι η στήλη συνήθως έχει μικρό μήκος, η εκχυλισμένη ουσία μπορεί να καταλαμβάνει το 50% ή και

Σχήμα 1.2 Ο παράγοντας χωρητικότητας (k') ως συνάρτηση του κλάσματος του οργανικού διαλύτη (ϕ)



Σχήμα 1.3 $\text{Log } k'$ ως συνάρτηση του Φ .

περισσότερο από το μήκος της στήλης. Μετά από μια σύντομη έκπλυση (συνήθως με νερό), οι ουσίες που εκχυλίζονται εκκλύονται γρήγορα, υπό συνθήκες όπου οι παράγοντες χωρητικότητας είναι όσο το δυνατό χαμηλότεροι. Για παράδειγμα, οι οργανικές ενώσεις, συνήθως, μπορούν να εκκλύονται με όγκο οργανικού διαλύτη $< 1 \text{ ml}$. Μετρήσεις των επιμέρους συστατικών του δείγματος συνήθως πραγματοποιούνται από κάποιο είδος χρωματογραφίας σε μέρος του εκχυλίσματος.

Συνήθως δεν υπάρχει διαχωρισμός των επιμέρους συστατικών στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Όλα τα συστατικά διατηρούνται όλα μαζί στη στερεά φάση και στη συνέχεια εκκλύονται μαζί από έναν οργανικό διαλύτη. Ωστόσο, μερικές φορές είναι δυνατό να διαχωριστούν οι προς ανάλυση ουσίες σε ομάδες δύο ή περισσότερων ενώσεων με επιλογή της στερεάς φάσης και των συνθηκών έκλυσης. Για παράδειγμα, τόσο τα ουδέτερα συστατικά όσο και οι πρωτονιωμένες οργανικές βάσεις, διατηρούνται σε πορώδη ρητίνη που περιέχει σουλφονικές ομάδες σε χαμηλή περιεκτικότητα. Τα ουδέτερα συστατικά τότε εκκλύονται από οργανικούς διαλύτες, αλλά οι πρωτονιωμένες βάσεις εκκλύονται μόνο από οργανικούς διαλύτες, που περιέχουν μια βάση που θα προσλάβει τα πρωτόνια.

1.2.3 Πληρότητα της εκχύλισης.

Η κατανομή μιας χημικής ουσίας μεταξύ δυο φάσεων ακολουθεί τους νόμους της χημικής ισορροπίας. Αν ένα διάλυμα A, υπάρχει μόνο σε μία χημική μορφή, τότε ο συντελεστής κατανομής μεταξύ των δυο φάσεων δίνεται από

$$K_d = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (1.2)$$

όπου $[A]_2$ και $[A]_1$ είναι οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων κατά την ισορροπία των δύο φάσεων. Συνήθως η δεύτερη φάση είναι οργανική και η πρώτη φάση είναι υδατική. Η συγκέντρωση του A σε κάθε φάση είναι ο λόγος της μάζας (το ποσό) του A δια του όγκου της φάσης.

$$K_d = \frac{(\text{Mass of A})_2 / V_2}{(\text{Mass of A})_1 / V_1} \quad (1.3)$$

Ο λόγος της μάζας του A στις δυο φάσεις ορίζεται ως ο λόγος κατανομής της μάζας, D. Με αντικατάσταση στην εξίσωση (1.3) έχουμε:

$$K_d = \frac{D \cdot V_1}{V_2} \quad (1.4)$$

όπου V_1 και V_2 οι όγκοι των δυο φάσεων. Σημειώνεται ότι η K_d είναι σταθερή για κάθε σύστημα (για ένα συγκεκριμένο διάλυμα A, στις φάσεις 1 και 2) όπου η τιμή του D_m εξαρτάται ανάλογα με τον λόγο των όγκων:

$$D = \frac{K_d \cdot V_2}{V_1} \quad (1.5)$$

όπου η εκχύλιση του διαλύματος από τη φάση 1 στη φάση 2 θα είναι μεγαλύτερη όταν ο σχετικός όγκος από τη φάση 2 στη φάση 1 αυξάνεται.

Το κλάσμα των συστατικών που παρέμειναν στη φάση 1 μετά την εκχύλιση (f) δίνεται από

$$f = \frac{1}{D + 1} \quad (1.6)$$

Το κλάσμα που εκχυλίζεται (f_{ex}) δίνεται από:

$$f_{ex} = \frac{D}{D + 1} \quad (1.7)$$

Αν μια σειρά από εκχυλίσεις εκτελείται, κατά τις οποίες οι φάσεις διαχωρίζονται μετά από κάθε εκχύλιση, και ο ίδιος όγκος, όπως πριν, της καινούριας φάσης 2 προστίθεται, το αθροιστικό ποσοστό των Α που εξάγεται δεν είναι 1.

$$f = \frac{1}{(D + 1)^n} \quad (1.8)$$

Το συνολικό κλάσμα Α που εκχυλίζεται από τη φάση 1 στη φάση 2, είναι φυσικά, ίσο με $(1 - f)$ και το ποσοστό της εκχύλισης είναι:

$$\% \text{ extraction} = 100 (1 - f) \quad (1.9)$$

Στην εκχύλιση υγρού-υγρού, η φάση 1 είναι συνήθως το νερό και η φάση 2 είναι ο υγρός οργανικός διαλύτης. Ωστόσο, η ίδια σχέση ισχύει και εξίσου όταν η φάση 1 είναι νερό ή υδατικό μείγμα οργανικών διαλυτών, και η φάση 2 αποτελείται από στερεά σωματίδια ιδίου τύπου με αυτά της υγρής - στερεάς εκχύλισης. Πράγματι, η εκχύλιση υγρού-υγρού και υγρού-στερεού χρησιμοποιούν παρόμοιες τεχνικές. Κατά την έντονη ανάδευση, οι δύο μη αναμιγμένες υγρές φάσεις, σχηματίζουν προσωρινό γαλάκτωμα με μεγάλη ενδιάμεση επιφάνεια επαφής, για γρήγορη μεταφορά της μάζας της διαλυμένης ουσίας από τη μια φάση στην άλλη. Όταν η ανακίνηση σταματήσει, το γαλάκτωμα διασπάται και οι δύο ευδιάκριτες φάσεις του διαλύματος σχηματίζονται ξανά.

Στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί μια στήλη μικρού μήκους γεμάτη με τη στερεά φάση. Περνώντας το υγρό δείγμα από μια τέτοια στήλη, έρχεται σε άμεση επαφή με τα στερεά σωματίδια, και υπάρχουν πολλαπλές ισορροπίες, καθώς το δείγμα περνά μέσα από τη στήλη και έρχεται σε επαφή με καινούρια στερεά σωματίδια. Σε αυτή την περίπτωση, η ικανότητα της εκχύλισης θα εξαρτηθεί από τον αριθμό των διαφορετικών ισορροπιών με το καινούργιο στερεό στη στήλη καθώς και το λόγο κατανομής της μάζας. (Στη στήλη που λειτουργούμε, ο αριθμός των ισορροπιών ονομάζεται αριθμός θεωρικών πλακών.)

Σε μια μέθοδο μιας ισορροπίας, όπως η απλή εκχύλιση υγρού-υγρού, μια ολοκληρωμένη ή μηδενική εκχύλιση είναι απαραίτητη για τον ποσοτικό διαχωρισμό της ουσίας, που μας ενδιαφέρει από τις άλλες ουσίες στο δείγμα. Αυτό σημαίνει ότι η εκχύλιση του επιθυμητού δείγματος πρέπει να είναι 100%, ενώ των άλλων ουσιών μηδενική. Αυτό είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Η μέθοδος εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης σε στήλη, παρέχει πολλαπλές ισορροπίες και ως εκ τούτου δίνει πλεονέκτημα στην εκχύλιση δύο διαλυμένων ουσιών.

1.3. Πλεονεκτήματα της μεθόδου εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης

Η εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης έχει αρκετά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της εκχύλισης υγρού-υγρού.

1. Γρηγορότερη, ευκολότερη στο χειρισμό. Ένα δείγμα μπορεί γρήγορα να περάσει μέσω μιας στήλης ή μιας διαχωριστικής μικροστήλης εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης με τη βοήθεια μιας αντλίας, με ήπια πίεση ή με αναρρόφηση. Μετά από ένα γρήγορα ξέπλυμα, οι ουσίες που εξάγονται μπορούν να εκλουσθούν με μικρό όγκο ενός οργανικού διαλύτη ή κάποιου μίγματος διαλυτών. Τα βήματα αυτά μπορούν πολύ εύκολα να αυτοματοποιηθούν. Αντίθετα, η απλή εκχύλιση υγρού - υγρού απαιτεί έντονη ανάδευση, προσθέτοντας υγρά που θα πραγματοποιήσουν την εκχύλιση, ανακινώντας, περιμένοντας για να διασπαστεί το γαλάκτωμα, και να διαχωριστούν οι δύο φάσεις. Συχνά, ένα βήμα έκπλυσης και επανεκχύλισης είναι απαραίτητο.

2. Χρησιμοποιούνται πολύ μικρότερα ποσά οργανικών διαλυτών. Οι μεγάλες ποσότητες οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στους αναλυτικούς διαχωρισμούς αποτελούν μια σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Τα υδατικά δείγματα μολύνονται με οργανικούς διαλύτες που εξατμίζονται και ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα με ατμούς. Η σωστή διαχείριση των οργανικών αποβλήτων, έχει γίνει επίπονη και πολυέξοδη. Είναι δύσκολο να απομακρυνθούν εντελώς όλα τα οργανικά και μεταλλικά υπολείμματα από τα οργανικά υγρά. Όταν σχετικά μεγάλοι όγκοι οργανικών διαλυτών χρησιμοποιούνται, δείγμα που θα έχει εκχυλιστεί μολύνεται από αυτούς τους ρύπους.

3. Λιγότερο αυστηρές απαιτήσεις για διαχωρισμό. Η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης είναι μια μέθοδος διαχωρισμού σε πολλαπλά στάδια, και έτσι απαιτεί μια λογική διαφορά στην εκχύλιση έτσι ώστε να διαχωριστούν οι διαλυμένες ουσίες.

4. Υψηλότερη συμπύκνωση του δείγματος. Η συγκέντρωση μιας ουσίας στο εκχύλισμα είναι πολύ υψηλότερη από ότι είναι στο δείγμα. Στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης η συμπύκνωση του δείγματος είναι χίλιες φορές ή και παραπάνω από το δείγμα. Η συμπύκνωση του δείγματος για την εκχύλιση υγρού-υγρού εξαρτάται εν μέρει από την αναλογία των όγκων των δυο υγρών. Χρησιμοποιώντας την εκχύλιση υγρού - υγρού είναι δυνατό να εκχυλιστούν 100 ml δείγματος με 1 ml οργανικού διαλύματος. Αυτό θα μπορούσε να δώσει ένα παράγοντα συμπύκνωσης 100. Εντούτοις η αναλογία κατανομής της ουσίας θα πρέπει να είναι πολύ υψηλή ($\sim 10^4$) για να λάβει χώρα η πλήρης εκχύλιση της, με αυτούς τους όρους.

Κεφάλαιο 2^ο: Στερεά σωματίδια για την εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης οργανικών ενώσεων από τα υδατικά διαλύματα.

2.1 Εισαγωγή

Ένας μεγάλος αριθμός στερεών σωματιδίων έχει χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης των οργανικών ενώσεων κυρίως από υδατικά δείγματα. Τα σωματίδια διασυνδεδεμένου οξειδίου του πυριτίου συγκεκριμένα το ODS πυρίτιο (δεκαοκτυλοσιλάνιο πυρίτιο) είναι αυτή την περίοδο ο δημοφιλέστερος τύπος. Ωστόσο μια ευρεία ποικιλία πολυμερών πορωδών ρητινών έχει χρησιμοποιηθεί επίσης. Ενεργός άνθρακας και πιο πρόσφατα άνθρακας σε μορφή γραφίτη, αποτελούν μια άλλη κατηγορία στερεών σωματιδίων για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης.

Πριν συζητήσουμε τα συγκεκριμένα σωματίδια που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης των οργανικών ενώσεων, ας θυμηθούμε τους διάφορους τύπους των διαθέσιμων εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης για τους οργανικούς διαλύτες είναι η ίδια όπως και για την HPLC, αν και ο τελικός στόχος της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης είναι διαφορετικός από της HPLC.

1. **Αντίστροφης φάσης εκχύλιση.** Εδώ ο στόχος είναι να διαχωριστούν οι σχετικά μη πολωμένες ουσίες από ένα πολικό δείγμα όπως είναι το νερό. Αυτός ο τύπος εφαρμογής απαιτεί τη χρήση των σχετικά υδρόφοβων και προσροφητικών μορίων, όπως το πυρίτιο με τις συνδεδεμένες ομάδες δεκαοκτυλοσιλάνιο ή ένα οργανικό πολυμερές σώμα με μόρια βενζολίου. Οι ουσίες που εκχυλίζονται, διαχωρίζονται από μικρό όγκο οργανικού διαλύτη.

2. **Κανονικής φάσης εκχύλιση.** Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται για να απομονώσει τις πολωμένες ενώσεις από ένα μη πολικό δείγμα. Ένα φυτικό έλαιο που διαλύεται σε εξάνιο είναι ένα δείγμα μιας τέτοιας κατηγορίας δειγμάτων. Τα πολωμένα στερεά σωματίδια χρησιμοποιούνται έπειτα για να εκχυλίσουν τις πολωμένες ουσίες από το δείγμα. Οι ουσίες που εκχυλίζονται, διαχωρίζονται με έκλυση τελικά από έναν πολωμένο διαλύτη.

3. **Εκχύλιση με ιονανταλλαγή.** Τα σωματίδια που περιέχουν κατιόντα ή ανιόντα χρησιμοποιούνται για να εκχυλίσουν τα ιοντικά διαλύματα ή τα διαλύματα που μπορούν να μετατραπούν σε ιοντική μορφή με τη ρύθμιση του pH του δείγματος. Μετά από το βήμα της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, οι ουσίες διαχωρίζονται με έκλυση από έναν οργανικό διαλύτη, και μετατρέπονται πάλι στη μοριακή τους μορφή.

Στο κεφάλαιο αυτό θα απαριθμηθούν οι επιθυμητές ιδιότητες των υλικών της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, ακολουθούμενες από μια συζήτηση για τα πολλά σωματίδια που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης.

2.2 Επιθυμητές ιδιότητες των σωματιδίων της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης

2.2.1 Πορώδης επιφάνεια μεγάλου εμβαδού

Στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης η εκχύλιση μιας ουσίας εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ του διαλύματος του δείγματος και των στερεών σωματιδίων της στερεάς φάσης. Αυτή η ισορροπία μετατοπίζεται εντονότερα προς το στερεό όσο το εμβαδόν γίνεται μεγαλύτερο. Μία ειδική επιφάνεια $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ είναι γενικά απαραίτητη για αποτελεσματική εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Τα μόρια που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σήμερα έχουν εμβαδό περίπου από 200 ως 800 m^2/g .

Το μέγεθος των πόρων ενός μορίου και το εμβαδόν του, συνδέονται με μια αντίστροφη σχέση. Το εμβαδόν μειώνεται καθώς το μέσο μέγεθος των πόρων αυξάνεται. Αυτή η σχέση, μαζί με τη δυνατότητα χρήσης μιας σειράς πολυμερών προσροφητικών ουσιών, να εκχυλίσουν ένα διθειοκαρβαμιδικό σύμπλοκο του χαλκού από το νερό, εμφανίζεται στα στοιχεία του πίνακα 3.1. Τόσο στις ρητίνες πολυστυρολίου όσο και στις ρητίνες πολυακρυλικών, η ικανότητα εκχύλισης οργανικών συμπλόκων του χαλκού αυξάνεται με την αύξηση του εμβαδού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες των ρητινών XAD για την εκχύλιση του δι(υδροξυμεθυλο) θειοκαρβαμιδικού χαλκού-II.

Adsorbent	Type	m^2/g	Pore Size A	Cu/g
XAD-1	Polystyrene/DVB	100	100	0.027
XAD-2	Polystyrene/DVB	300	90	0.132
XAD-4	Polystyrene/DVB	725	40	0.474
XAD-7	Polyacrylate	450	90	0.239
XAD-8	Polyacrylate	160	225	0.132

2.2.2 Αντίστροφη προσρόφηση

Μια επιτυχημένη εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης έχει δυο κύριες απαιτήσεις: (1) υψηλό ποσοστό ανάκτησης των προς ανάλυση ουσιών από το στερεό μέσο εκχύλισης και (2) οι διαλυμένες ουσίες να μπορούν να διαχωριστούν εύκολα και πλήρως από τα στερεά σωματίδια. Ο άνθρακας είναι το πρώτο μέσο που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση των οργανικών ενώσεων από το νερό (2). Ο άνθρακας έχει το πλεονέκτημα του πολύ μεγάλου εμβαδού και συνεπώς υψηλής λήψης των οργανικών διαλυμένων ουσιών. Ωστόσο, η ετερογενής φύση των

ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης έχει προκαλέσει προβλήματα όπως η αμετάκλητη προσρόφηση, διαφορετικές αλληλεπιδράσεις διαφορετικών κατηγοριών ενώσεων και καταλυτική δραστηριότητα της επιφάνειας, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις. Άλλα ευρέως χρησιμοποιημένα υλικά εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης όπως το διασυνδεδεμένο οξειδίο του πυριτίου και τα πορώδη πολυμερή σώματα, δεν δημιουργούν γενικά κανένα πρόβλημα όσον αφορά την αντίστροφη προσρόφηση. Διάφοροι οργανικοί διαλύτες είναι διαθέσιμοι που μπορούν αποτελεσματικά να εκλούσουν τις προσροφημένες διαλυμένες ουσίες από τα στερεά σωματίδια.

2.2.4 Καλή χημική σταθερότητα

Πολλές φορές απαιτείται σε ορισμένες εφαρμογές ένα όξινο ή βασικό δείγμα ή διάλυμα να διαχωριστεί με εκχύλιση. Τα προσροφητικά που βασίζονται στο πυρίτιο δεν είναι πολύ σταθερά για pH μεγαλύτερο του 8, ή στα ιδιαίτερα όξινα διαλύματα. Ωστόσο, οι περισσότερες ρητίνες είναι αρκετά σταθερές και στα βασικά και στα όξινα μέσα.

Αντί της έκλουσης των προσροφημένων ουσιών του δείγματος, με έναν οργανικό διαλύτη, είναι συχνά προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί η θερμική εκρόφηση. Οι μικροστήλες της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα θερμοθάλαμο που είναι συνδεδεμένος με έναν αέριο χρωματογράφο και οι ουσίες εκροφώνται θερμικά κατευθείαν στον αέριο χρωματογράφο. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας απαιτεί τη χρήση στερεών σωματιδίων με καλή θερμική σταθερότητα.

Τα στερεά σωματίδια πρέπει να είναι σταθερά στους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στο βήμα της εκλεκτικής προσρόφησης, καθώς και στο υδατικό δείγμα. Οι πολυμερείς ρητίνες πρέπει να διασυνδεθούν επαρκώς για να εξασφαλίσουν, ότι δεν θα διαλυθούν ή θα μαλακώσουν μέσα στους οργανικούς διαλύτες. Οι ρητίνες δεν πρέπει να υποβάλλονται σε μεγάλες αλλαγές όγκου, εξαιτίας της διόγκωσης και της συρρίκνωσης που υφίστανται όταν έρχονται σε επαφή με διαφορετικά υγρά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 Ενώσεις που διαχωρίζονται με εκχύλιση από τις C18 στήλες εκχύλισης^aΗ παύλα σημαίνει ότι δεν προσδιορίζονται θετικά στο διάλυμα.

Compounds	Eluting Solvent	
	Ethyl Acetate	Benzene
C10 alkane	x	— ^a
C19 alkane	x	—
C20 alkane	x	—
C22-C18 alkanes	X	X
C15-C17 alkenes		X
C18-C26 alkenes	x	—
Dimethyloctadecylsilanol	x	—
Methylhexadecanoate	X	X
Hexadecanoic acid		X
Methyloctadecanoate		X
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol		X
Naphthalene		X
Diethylphthalate		X
Dibutylphthalate	—	X
Bis(2-ethylhexyl)phthalate		X
Bis(2-ethylhexyl)adipate		X

2.2.5 Καλή επιφάνεια επαφής με τα υγρά δείγματα.

Το χημικά τροποποιημένο οξειδίο του πυριτίου, συνήθως με τις οργανικές ομάδες C18 ή C8, είναι το υλικό που χρησιμοποιείται πιο πολύ στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Ωστόσο, η χρήση τόσο του διασυνδεδεμένου πολυστυρολίου όσο και άλλων πορωδών πολυμερών ρητινών αυξάνεται. Οι πολυμερείς ρητίνες είναι πιο τραχιές, έχουν σταθερό pH και έχουν μεγαλύτερο εμβαδό από τα περισσότερα υλικά που έχουν πυρίτιο. Η έρευνα έχει δείξει, ότι η ανάκτηση για πολλές κατηγορίες ουσιών, είναι σημαντικά υψηλότερη με τις πολυμερείς ρητίνες απ' ό,τι με τα σωματίδια πυριτίου.

Το χημικά τροποποιημένο πυρίτιο και οι πορώδεις ρητίνες έχουν διάφορες ανεπάρκειες όσον αφορά τη χρήση τους στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Ενώ το οξειδίο του πυριτίου είναι υδρόφιλο, οι αλυσίδες των υδρογονανθράκων καθιστούν την επιφάνεια υδρόφοβη αντικαθιστώντας τις επιφανειακές υδροξυλομάδες. Κατά συνέπεια έχουμε φτωχή επιφάνεια επαφής με τα υδατικά διαλύματα. Οι πορώδεις ρητίνες πολυστυρολίου έχουν επίσης μια υδρόφοβη επιφάνεια. Η προκατεργασία των υλικών της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης με

έναν ενεργό διαλύτη (όπως η μεθανόλη, η ακετόνη ή το ακετονιτρίλιο), πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να πάρουμε την καλύτερη επιφάνεια επαφής με το υδατικό διάλυμα που εκχυλίζεται. Ωστόσο, ο ενεργός διαλύτης μπορεί να διυλιστεί βαθμιαία από τη ρητίνη, κάνοντας με τον τρόπο αυτό την εκχύλιση ατελέσφορη. Αυτό ισχύει, συγκεκριμένα, αν η στήλη της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης γίνει ακούσια ξηρή, αναγκάζοντας αέρα να απορροφηθεί μέσα στη στήλη.

Μια καλύτερη προσέγγιση είναι να καταστεί η επιφάνεια ενός στερεού μέσου εκχύλισης μόνιμα υδρόφιλη, μέσω μιας χημικής αντίδρασης. Οι Sun και Fritz εισήγαγαν ακετυλική ομάδα, ή υδροξυμέθυλο- ομάδα ή κυανομέθυλο- ομάδα, στις διασυνδεδεμένες ρητίνες πολυστυρολίου χωρητικότητας περίπου 1mmol/g. Ενώ οι ξηρές, μη επεξεργασμένες ρητίνες επιπλέουν και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του νερού, οι τροποποιημένες ρητίνες έχουν μια πιο υδρόφιλη επιφάνεια και βρέχονται εύκολα από το νερό. Οι παραγόμενες ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης χωρίς οποιαδήποτε προ- επεξεργασία από ένα διαλύτη «ενεργοποίησης» όπως είναι η μεθανόλη.

Ήπια σουλφούρωση των ρητινών αυξάνει την υδρόφιλη τάση τους και τις καθιστά διαβρέξιμες μόνο με το νερό. Η καλύτερη απόδοση για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης βρέθηκε να είναι με τις ρητίνες που περιέχουν περίπου 0.6 meq/g θειικών ενώσεων. Ο βαθμός σουλφούρωσης πρέπει να είναι ικανοποιητικός, για να καταστήσει την επιφάνεια της ρητίνης υδρόφιλη, αλλά όχι αρκετή για να ανταγωνιστεί την υδροφοβική μήτρα της ρητίνης, που είναι υπεύθυνη για την εκχύλιση των οργανικών ουσιών από το νερό.

2.2.6 Υψηλά ποσοστά ανακτήσεων.

Οι ποσοτικές αναλύσεις στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, εξαρτώνται από την ανάκτηση ενός γνωστού, σταθερού ποσοστού της κάθε ουσίας, κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και της εκλεκτικής προσρόφησης. Ιδανικά, ο προσδιορισμός της ποσότητας θα βασιστεί στην ουσιαστικά πλήρη (~100%) ανάκτηση. Χρησιμοποιώντας τα γνωστά πρότυπα, ο προσδιορισμός της ποσότητας βασιζόμενος σε ένα χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης είναι εφικτός, αλλά η ακρίβεια και η ορθότητα είναι καλύτερες όταν η γενική ανάκτηση είναι υψηλότερη.

2.3 Σωματάρια τροποποιημένου οξειδίου του πυριτίου (BP)

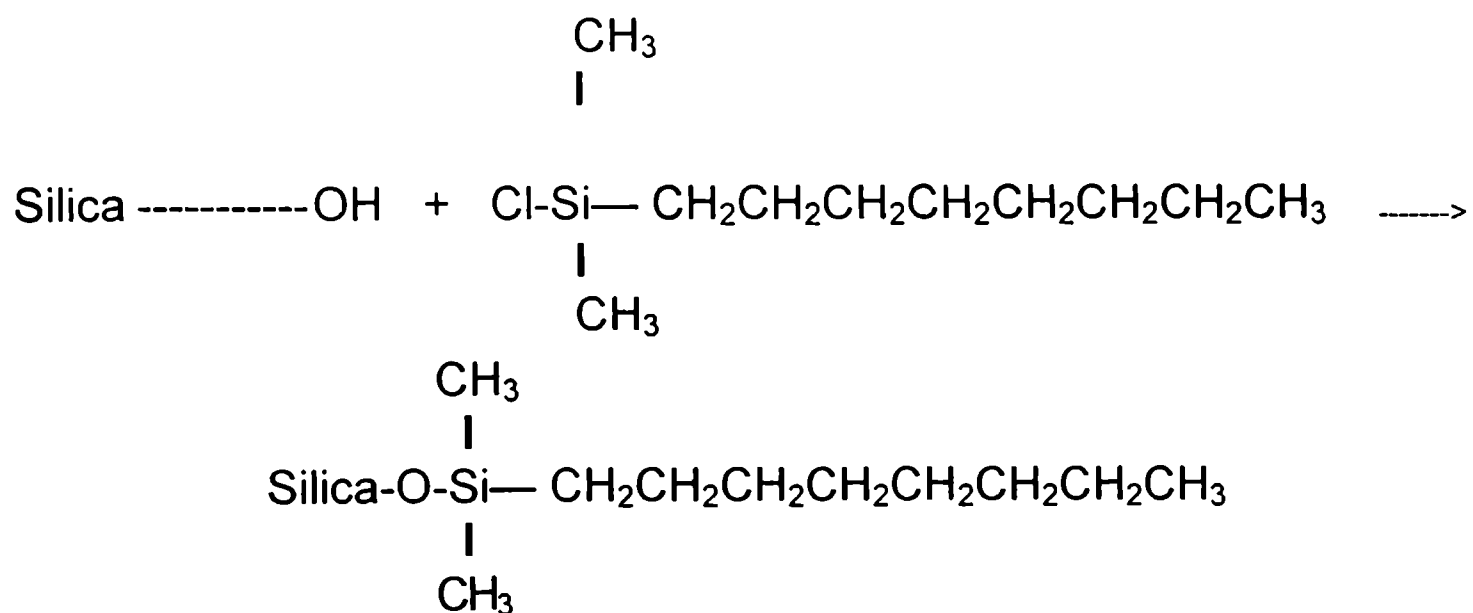
2.3.1 Διαθέσιμοι τύποι.

Σε αυτό το βιβλίο, τα υλικά της συνδεδεμένης φάσης (BP) του οξειδίου του πυριτίου είναι τα κυρίαρχα σωματίδια που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Ένας λόγος για αυτό είναι η διαδεδομένη διαθεσιμότητά τους. Όταν τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης υγρής-

στερεάς φάσης ως τεχνική προ-επεξεργασίας δειγμάτων έγιναν προφανή και η χρήση της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης άρχισε να αυξάνεται, εμπορικοί προμηθευτές έκαναν τα προϊόντα διαθέσιμα για να ικανοποιήσουν τις νέες απαιτήσεις. Δεδομένου ότι η τεχνολογία της παρασκευής τροποποιημένου οξειδίου του πυριτίου για της στήλες HPLC είχε ήδη αναπτυχθεί καλά, ήταν ένας σχετικά εύκολος στόχος να προσφερθούν παρόμοια υλικά σε μορφή κατάλληλη για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Καθώς η χρήση των υλικών οξειδίου του πυριτίου για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης αυξήθηκε, διάφορες εταιρίες πρόσφεραν όλη τη βιβλιογραφία και άλλα έντυπα στους χρήστες. Τότε έγινε εφικτό για τους χημικούς να χρησιμοποιήσουν αυτές τις πληροφορίες ως οδηγό για συγκεκριμένα αναλυτικά προβλήματα που πιθανόν να αντιμετώπιζαν.

Οι σημαντικότεροι τύποι αναφέρονται στον πίνακα 3.4. Τα υλικά στον πίνακα παρατίθενται κατά σειρά (από πάνω προς τα κάτω) αυξανόμενης πολικότητας. Η επιθυμητή ομάδα εισάγεται στα πορώδη σωματίδια οξειδίου του πυριτίου με μόνο-, δι- ή τριχλώρο σιλάνιο ή μεθοξυοργανοσιλάνιο.

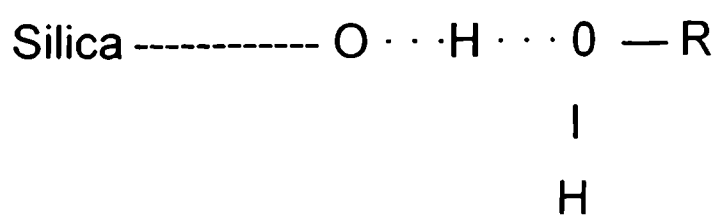
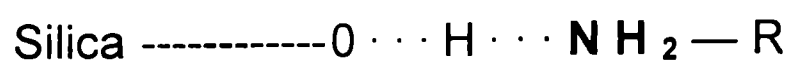
Παραδείγματος χάριν, το υλικό C8 συνδέεται με την ακόλουθη δομή:



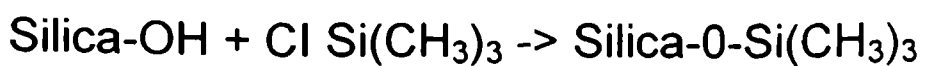
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 Τροποποιημένα υλικά πυριτίου συνδεδεμένης φάσης που χρησιμοποιούνται στην εξαγωγή στερεάς φάσης.

Phase	Polarity of Phase	Designation
Octadecyl, endcapped	Strongly apolar	C18ec
Octadecyl	Strongly apolar	C18
Octyl	Apolar	C8
Ethyl	Slightly polar	C2
Cyclohexyl	Slightly polar	CH
Phenyl	Slightly polar	PH
Cyanopropyl	Polar	CN
Diol	Polar	20H
Silica gel	Polar	SiOH
Carboxymethyl	Weak cation exchanger	CBA
Aminopropyl	Weak anion exchanger	NH ₂
Propylbenzene sulfonic acid	Strong cation exchanger	SCX
Trimethylaminopropyl	Strong anion exchanger	SAX

Η αλυσίδα του δεκαοκτυλοσιλανίου (ODS) είναι ακόμα μακρύτερη (18 άτομα άνθρακα στην αλκαλική αλυσίδα). Αυτά τα μόρια μπορούν να απεικονιστούν ως πορώδη στερεά μεγάλου εμβαδού και το αλκυλοσιλάνιο προεξέχει από την επιφάνεια όπως τα ψηλά δέντρα. Πραγματικά, οι μακριές ανθρακικές αλυσίδες έχουν ένα είδος δομής ζιγκ-ζαγκ. Θα δούμε ότι οι μακρύτερες αλυσίδες καθιστούν τα σωματίδια του πυριτίου πιο υδρόφοβα και παρέχουν επίσης μια ισχυρότερη κάλυψη στα υδρόφοβα μέρη των μορίων των ουσιών που εκχυλίζονται. Για το λόγο αυτό η ικανότητα εκχύλισης αυξάνεται γενικά με το μήκος της αλυσίδας. Ο όγκος του χλώρο-άλκυλο-σιλανίου που χρησιμοποιείται στην αντίδραση παραγωγής, αποτρέπει την αντίδραση τους με όλες τις ομάδες SiOH. Αυτές οι ελεύθερες ομάδες σιλανόλης μπορούν να ενωθούν με πολωμένες ουσίες, που πιθανόν να μην εκχυλιστούν με δεσμό υδρογόνου. Παραδείγματα αυτού είναι οι αλκοόλες και οι αμίνες:



Για να αποφευχθεί αυτή η κατάσταση, χρησιμοποιείται μια διαδικασία γνωστή ως endcapping. Οι υπόλοιπες ομάδες σιλανόλης προέρχονται από την αντίδραση με ένα μικρότερο, πιο δραστικό οργανοσιλάνιο όπως το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο.



(3.2)

Το οξείδιο του πυριτίου συνδεδεμένο με δεκαοκτυλοσιλάνιο, εν συντομία γράφεται C18, είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο οξείδιο του πυριτίου. Τα οκτυσιλάνιο (C8), αιθυλοσιλάνιο (C2) και περιστασιακά το κυκλοεξασιλάνιο (CH), βρίσκουν κάποια εφαρμογή, ειδικά στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης των περισσότερων ογκωδών ενώσεων.

Το συνδεδεμένης φάσης οξείδιο του πυριτίου είναι χημικά σταθερό, παρουσία των οργανικών διαλυτών. Το μέσο μέγεθος πόρων που είναι περίπου 60Å, το καθιστά δυνατό να εκχυλίσει οργανικές ενώσεις μέχρι μοριακό βάρος 15.000. Δείγματα διαλυμάτων με pH πολύ πάνω από το 8, μπορούν να προκαλέσουν μερική υδρόλυση των μορίων του οξειδίου του πυριτίου.

2.3.2 Δίσκοι εκχύλισης.

Η εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης με τα μόρια πυριτίου της BP μπορεί να πραγματοποιηθεί στις προ-προετοιμασμένους δίσκους εκχύλισης ή στους προσυσκευασμένους σωλήνες των ποικίλων διαστάσεων ή στις διάφορες συσκευές στις οποίες το πυρίτιο ενσωματώνεται σε έναν δίσκο. Το βασικό σχέδιο των δίσκων εκχύλισης έχει αλλάξει λίγο από την εισαγωγή του, προς το τέλος της δεκαετίας του '70. Το υλικό κρατιέται στην θέση του, από 20 μm πορώδους φίλτρου πολυαιθυλενίου σε κάθε άκρη. Το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού ποικίλει, αλλά τυπικά η διάμετρος του υπολογίζεται κατά μέσο όρο 40 ή 50 μm. Οι διαστάσεις του υποστρώματος της στερεάς φάσης, είναι αρκετά μικρές για να επιτρέψουν την εύκολη ροή του δείγματος μέσω των στηλών εκχύλισης, είτε με τη βαρύτητα, είτε με βοηθούμενη ροή αναρρόφησης. Οι μικρές διαστάσεις ελαχιστοποιούν επίσης τον όγκο του οργανικού διαλύτη που απαιτείται για να ρυθμίσει τη στήλη και να εκλούσει τις προσροφημένες ουσίες.

2.3.3 Σωλήνες (ή στήλες) εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης

Οι συσκευασμένοι από το εργοστάσιο σωλήνες (ή στήλες) εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης είναι πολύ αποδοτικοί και εύχρηστοι. Φαίνεται να προορίζονται για να αντικαταστήσουν τις παλιές στήλες εκχύλισης. Υπάρχει μια αρσενική άκρη στο κατώτατο σημείο και η συσκευασία κρατιέται στη θέση της από τα πορώδη φίλτρα πολυπροπυλενίου. Οι σωλήνες (ή στήλες) της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης είναι αρκετά χαμηλοί σε κόστος και είναι μίας χρήσης. Μια μεγάλη ποικιλία των σωλήνων εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης είναι διαθέσιμη από τις εταιρίες. Παραδείγματος χάριν, οι σωλήνες που συσκευάζονται από πυρίτιο C18 είναι διαθέσιμοι στα

ακόλουθα μεγέθη: 1,3,6,8, 12, 20, και 60 ml. Το βάρος τους είναι 0.1, 0.5, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, και 10 g, αντίστοιχα. Η διαθεσιμότητα αυτού του εξοπλισμού σημαίνει ότι η κλίμακα της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης (μέγεθος δειγμάτων, όγκος διαλύτη έκλουσης) μπορεί να ποικίλει μέσα σε μια ευρεία περιοχή.

Αν και είναι καθαρά, εύκολα στη χρήση, και γενικά δίνουν αποδεκτά αποτελέσματα, τα υλικά οξειδίου του πυριτίου που περιγράψαμε, έχουν διάφορα μειονεκτήματα. Η ανάγκη για παράδειγμα να γίνει μια προκατεργασία, εκ των προτέρων του σωλήνα ή της στήλης εκχύλισης με έναν διαλύτη όπως η μεθανόλη. Η περιοχή του pH που συνιστάται για τη χρήση των υλικών αυτών, προσδιορίζεται γενικά από pH=2 ως pH=8. Το ποσό οργανικού επιστρώματος μειώνεται από την υδρόλυση στις ιδιαίτερα υψηλές αλκαλικές τιμές pH. Αυτό κάνει τα σωματίδια να χάσουν μέρος της ικανότητας εκχύλισης και μπορεί να οδηγήσει σε απρόσμενα μικρές ανακτήσεις των ενώσεων των δειγμάτων.

Οι συνολικές ανακτήσεις που λαμβάνονται από τα σωματίδια συνδεδεμένης φάσης οξειδίου του πυριτίου ποικίλλουν αρκετά. Η ανάκτηση μερικών ενώσεων είναι κοντά στο 100%, ενώ άλλες έχουν πολύ μικρότερα ποσοστά ανάκτησης. Οι διαδικασίες που έχουν δημοσιευτεί, περιλαμβάνουν συχνά τη χρήση των εσωτερικών προτύπων για τον προσδιορισμό της ποσότητας των ενώσεων και αποτυγχάνουν να δώσουν το πραγματικό ποσοστό ανάκτησης των διάφορων ουσιών. Το κύριο σημείο εδώ είναι ότι το BP οξειδίου του πυριτίου δίνει συχνά τη μικρότερη ανάκτηση στο σύνολο, από ότι άλλα υλικά της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, όπως οι πολυμερείς προσροφητές.

2.4 Οργανικά πολυμερή

Τα πορώδη οργανικά πολυμερή σώματα έχουν διάφορα πλεονεκτήματα σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα και το συνδεδεμένης φάσης οξειδίου του πυριτίου για τη εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης. Αντίθετα από το συνδεδεμένης φάσης οξειδίου του πυριτίου, τα πολυμερή οργανικά μόρια, ουσιαστικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιοδήποτε pH, και δεν περιέχουν στοιχεία της ομάδας της σιλανόλης. Το εμβαδόν της επιφάνειας είναι σε γενικές γραμμές μεγαλύτερο από αυτό των σωματιδίων πυριτίου, και η εκχύλιση των οργανικών ενώσεων τείνει έτσι να είναι πληρέστερη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι προσροφημένες ενώσεις εκκλύονται εύκολα και πλήρως από τα πολυμερή προσροφητικά με μικρό όγκο ενός οργανικού διαλύτη.

2.4.1 Τροποποιημένα πολυμερή

Τα υλικά της συνδεδεμένης φάσης του οξειδίου του πυριτίου είναι άμεσα διαθέσιμα με ποικίλα υδρόφοβα (C18, C8, C2, κ.λπ.) και υδρόφιλα υποκατάστατα (κυανό, διόλη, άμινο, κ.λπ.). Οι προσροφητικές ιδιότητες των διασυνδεδεμένων ρητινών πολυστυρολίου έχουν τροποποιηθεί από την εισαγωγή διάφορων ομάδων:

1. Παράγωγα $-CH_2OH$
2. Παράγωγα $-COCH_2CH_2CO_2H$.
3. Παράγωγα $-COCH_3$.
4. Παράγωγα $-C(CH_3)_3$.
5. Παράγωγα $-CH_2CH$.

2.5 Άνθρακες

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι προσροφητών άνθρακα και οι ιδιότητές τους ποικίλουν αρκετά. Τα ανθρακούχα υλικά για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης κυμαίνονται από τον ενεργό άνθρακα, που ήταν δημοφιλής στη δεκαετία του '70, στο πιο σύγχρονο γραφιτωμένο προσροφητικό υλικό από άνθρακα. Το μεγάλο εμβαδό επιφάνειας και οι ισχυρές προσροφητικές ιδιότητες του άνθρακα, έχουν συμβάλει στη δημοτικότητά τους στην πάροδο του χρόνου. Αλλά η εκλεκτική προσρόφηση ουσιών από τον άνθρακα είναι συχνά αργή και ελλιπής. Η καταλυτική δραστηριότητα μιας επιφάνειας άνθρακα μπορεί να είναι ένα πρόβλημα επίσης.

Οι Chriswell και άλλοι πραγματοποίησαν εκτενείς συγκρίσεις του ενεργού άνθρακα και μιας δημοφιλούς πολυμερούς ρητίνης, για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Το ποσοστό της ανάκτησης των ενώσεων που μελετήθηκαν σε συγκέντρωση 100 $\mu\text{g/liter}$ ήταν γενικά χαμηλότερο για τον ενεργό άνθρακα. Δεδομένου ότι οι τιμές που δίνονται είναι για τις συνολικές ανακτήσεις, οι μικρότερες ανακτήσεις θα μπορούσαν να οφείλονται (1) στην ελλιπή προσρόφηση στο υδατικό δείγμα, (2) στην ελλιπή εκλεκτική προσρόφηση (3) και στα δύο που αναφέρονται παραπάνω. Συνεπώς, κάθε μια από τις ενώσεις εξετάστηκε στην εκροή από τη στήλη εκχύλισης του υδατικού δείγματος. Ο κυριότερος λόγος για τη χαμηλή ανάκτηση φάνηκε να είναι η ελλιπής εκλεκτική προσρόφηση.

Οι συγκρίσεις των ανακτήσεων των 100 ενώσεων που μελετήθηκαν στον πίνακα 3.10 μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: η χρήση της στήλης ρητίνης οδήγησε σε μια υψηλότερη ανάκτηση απ' ό, τι με τον άνθρακα για 59 από τις ενώσεις, ενώ η ανάκτηση μόνο 12 ενώσεων ήταν υψηλότερη στον ενεργό άνθρακα. Καμία στήλη δεν ήταν επαρκής για 22 ενώσεις. Οι ανακτήσεις των ενώσεων δοκιμής ανάλογα με την κατηγορία δίνονται στον πίνακα 3.10. Η ρητίνη ήταν αποτελεσματικότερη για 9 κατηγορίες, συμπεριλαμβανομένου του φθαλικού εστέρα, των περισσότερων αρωματικών ενώσεων, και των φυτοφαρμάκων. Η στήλη άνθρακα ήταν αποτελεσματικότερη για αλκάνια, ενώ καμιά δεν ήταν πολύ καλή για τις όξινες ενώσεις.

Ένα προϊόν γνωστό ως σφαιρικός άνθρακας (PSherocarb) διατέθηκε κατά τα τέλη δεκαετίας του '70. Παρέχεται με τη μορφή πλέγματος σφαιρικών μορίων με διαστάσεις 100-200 mesh και έχει εμβαδό επιφάνειας περίπου 1200 m²/g. Είναι ισχυρό μηχανικά και είναι ταξινομημένο ως μοριακό κόσκινο. Μετά από το βήμα προσρόφησης, η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, ο διεθυλικός αιθέρας, η μεθανόλη, το μεθυλενοχλωρίδιο, το πεντάνιο, και το δισουλφίδιο άνθρακα, αξιολογήθηκαν ως διαλύτες έκλυσης. Γενικά, η διαδικασία εκλεκτικής προσρόφησης βρέθηκε να είναι πολύ αργή και ένας σχετικά μεγάλος όγκος του οργανικού διαλύτη απαιτήθηκε για την πλήρη έκλυση των προσροφηθέντων ενώσεων.

TABLE 2.4 Σύγκριση των ανακτήσεων ενός συνόλου 100 ενώσεων χρησιμοποιώντας XAD-4 ρητίνη και ενεργού άνθρακα.

Τύποι ενώσεων (Αριθμός)	Συνολική	ανάκτηση,	%
	Ρητίνη	Ενεργός άνθρακας	
Alkanes(5)	5		15
Esters (4)	61		49
Alcohols (8)	73		47
Phthalate esters (3)	82		24
Phenols (10)	45		7
Chlorinated alkanes and alkenes (5)	43		55
Chlorinated aromatic compounds (13)	70		11
Aromatic compounds (7)	68		6
Aldehydes and ketones (3)	74		4
Amines (13)	54		24
Carboxylic acids (11)	1		2
Pesticides (4)	34		16
Miscellaneous (14)	33		11

2.5.1 Πορώδης γραφίτικος άνθρακας

Ο Μαύρος γραφίτικος άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την εκχύλιση των χλωροανιλίνων, των χλωροφαινολών, και των μέτρια πολικών φυτοφαρμάκων, αλλά οι φτωχές μηχανικές ιδιότητές του, εμποδίζουν τη χρήση του στις στήλες χρωματογραφίας.

Οι ιδιότητες του γραφίτικου άνθρακα που έχει πυρολυθεί, γνωστός ως Hypercarb (Shandon, Runcorn, UK), διατέθηκαν στη δεκαετία του '80. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές του, έχουν μελετηθεί λεπτομερώς. Οι συντάκτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο Hypercarb είναι ένα ισχυρό υδροφοβικό προσροφητικό. Έχει ελκυστικές φυσικές ιδιότητες και είναι διαθέσιμο με τη μορφή σφαιρικών μορίων. Λόγω των ισχυρών προσροφητικών ιδιοτήτων του, μεγαλύτερη αναλογία του οργανικού διαλύτη απαιτείται στην κινητή φάση του οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιείται στην υγρή χρωματογραφία. Χαρακτηριστικά, 95% μεθανόλη χρησιμοποιείται με Hypercarb έναντι μεθανόλης ~50% με τα υλικά συνδεδεμένης φάσης (BP) οξειδίου του πυριτίου.

2.7 Μοριακά κόσκινα

Μια κατηγορία ενώσεων γνωστή ως μοριακά κόσκινα έχει βρει πολυάριθμες χρήσεις στη χημική ανάλυση. Τα μοριακά κόσκινα είναι μόρια από πυρίτιο ή μέταλλο-πυρίτιο που περιέχουν κοιλότητες που έχουν συνήθως κατά μέσο όρο διάμετρο 5- 6 Å. Οι αρκετά μικρές ενώσεις μπορούν να εισέλθουν στις κοιλότητες και προσροφούνται από το μοριακό κόσκινο ενώ τα μεγαλύτερα μόρια αποκλείονται. Ουσιαστικά όλα τα μοριακά κόσκινα είναι υδρόφιλα.

Ένα μοριακό κόσκινο γνωστό ως Silicalite, που πρωτοδημιουργήθηκε το 1977, έχει τη μοναδική ιδιότητα του να είναι υδρόφοβο. Τα περισσότερα μοριακά κόσκινα είναι έντονα υδρόφιλα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απορροφήσουν το νερό από τους οργανικούς διαλύτες και τους υδρατμούς αερίων. Λόγω του ότι είναι υδρόφοβο, το Silicalite μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό για τις διάφορες οργανικές και ανόργανες διαλυτές ουσίες από τα υγρά και αέρια δείγματα. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για να αφαιρέσει την αιθανόλη από την μπύρα.

2.8 Προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης κανονικής φάσης.

Τα πηκτώματα πυριτίου (Silica gel), η ενεργή αλουμίνα (Al_2O_3), και άλλα ανόργανα προσροφητικά έχουν βρεθεί ότι έχουν πολλές και ποικίλες χρήσεις στη χημική ανάλυση και τη χρωματογραφία. Διατηρούν το υδρόφιλο οργανικό υλικό εντονότερα από ενώσεις που είναι πιο υδρόφοβες. Η χρωματογραφία κανονικής φάσης πραγματοποιείται με μια υδρόφιλη στατική φάση και μια κινητή φάση που αποτελείται από έναν πολύ υδρόφοβο διαλύτη όπως το εξάνιο, ως μεταφορέα με κάποια ποσότητα ενός πιο υδρόφιλου οργανικού διαλύτη ως τροποποιητή.

Τα πηκτώματα πυριτίου, και συγκεκριμένα το Florisil (ένα πήκτωμα οξειδίου του πυριτίου και μαγνησίας), χρησιμοποιούνται εκτενώς στον καθαρισμό των δειγμάτων πριν από την ανάλυση. Το Florisil μπορεί να ενεργοποιηθεί με θέρμανση στους 650°C . Χρησιμοποιείται ευρέως για να καθαρίσει τα υγρά εκχυλίσματα οργανικών διαλυτών του φυτικού και του ζωικού ιστού. Παραδείγματος χάριν, στην ανάλυση φυτικού υλικού για τα ίχνη ζιζανιοκτόνων ή φυτοφαρμάκων, ένας υδάτινος πηλός του δείγματος προετοιμάζεται σε ένα μπλέντερ. Τα φυτοφάρμακα εξάγονται από τον πηλό, από ένα μίγμα οργανικών διαλυτών που δεν είναι αναμίξιμοι με το νερό. Κατόπιν το οργανικό εκχύλισμα περνά μέσω μιας στήλης που περιέχει Florisil (ή ένα άλλο προσροφητικό) και διαχωρίζεται με εκχύλιση με έναν ή περισσότερους οργανικούς διαλύτες (ή μίγματα διαλυτών). Τα φυτοφάρμακα διαχωρίζονται με εκχύλιση ενώ το πιο υδρόφιλο φυτικό υλικό παραμένει στη στήλη.

Η αλουμίνα (Al_2O_3) ενεργοποιείται με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία για να αυξήσει τις προσροφητικές ιδιότητές της και να καταστεί αδιάλυτη στο νερό. Η αλουμίνα είναι ουδέτερη στο ισοηλεκτρικό σημείο της (με pH λίγο επάνω από 8). Σε τιμές pH μικρότερες από το ισοηλεκτρικό σημείο, η αλουμίνα παίρνει ένα πρωτόνιο. Αυτό της δίνει θετικό φορτίο και αποκτά ιδιότητες ανταλλαγής ανιόντων. Στις τιμές pH επάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο της, η αλουμίνα αποκτά αρνητικό φορτίο και γίνεται ανταλλάκτης κατιόντων. Εκτός από την ανταλλαγή ιόντων, η αλουμίνα συγκρατεί τις ενώσεις με αλληλεπίδραση διπόλου - διπόλου.

Κεφάλαιο 3^ο: Εξοπλισμός και τεχνικές

3.1 Τα τέσσερα βήματα της εκχύλισης υγρής - στερεάς φάσης.

Η διαδικασία εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερα κύρια βήματα: (1) προετοιμασία, (2) προσρόφηση, (3) έκπλυση, και (4) έκλυση. Αυτά διευκρινίζονται στο σχήμα 3.1.

Ένα πρόσθετο βήμα είναι, φυσικά, απαραίτητο για να ολοκληρωθεί η αναλυτική διαδικασία. Το τελευταίο βήμα ανάλυσης εκτελείται με την έγχυση, μιας ποσότητας του διαλύματος που εκλύεται σε ένα αέριο ή υγρό χρωματογράφο, για το διαχωρισμό και τη μέτρηση των επιμέρους συστατικών των δειγμάτων.

3.1.1 Προετοιμασία

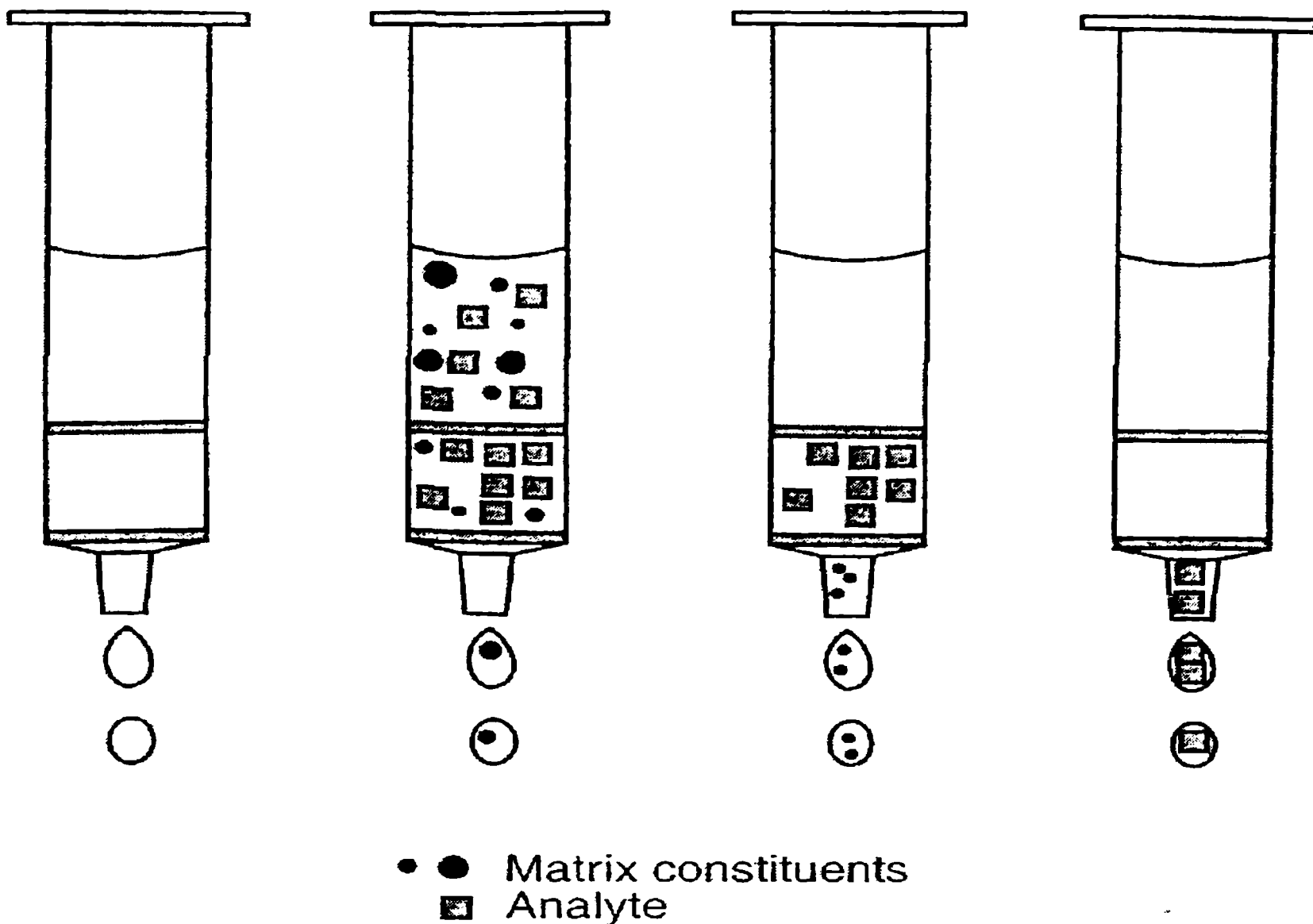
Πριν αρχίσει η προσρόφηση των ουσιών στη στατική φάση, το υπόστρωμα του προσροφητικού υλικού πρέπει να προετοιμαστεί για να είναι συμβατό το σύστημα με το υδατικό διάλυμα. Παραδείγματος χάριν, στην εκχύλιση των υδροφόβων ουσιών από ένα υδατικό μέσο είναι σαφές ότι πρέπει να υπάρξει στενή επαφή μεταξύ της μη πολικής φάσης (όπως το πυρίτιο C18) και του πολικού διαλύματος. Χωρίς κάποια προ-κατεργασία το πολικό διάλυμα ρέει στους μικρούς δίαυλους, διαμέσω της στερεάς φάσης χωρίς να είναι απαραίτητο να υπάρξει στενή επαφή. Η απαραίτητη προ-κατεργασία περιλαμβάνει τη χρήση ενός ενδιάμεσου διαλύτη, που θα καταστήσει καλύτερη την επιφάνεια επαφής μεταξύ των φάσεων.

Conditioning

Adsorption

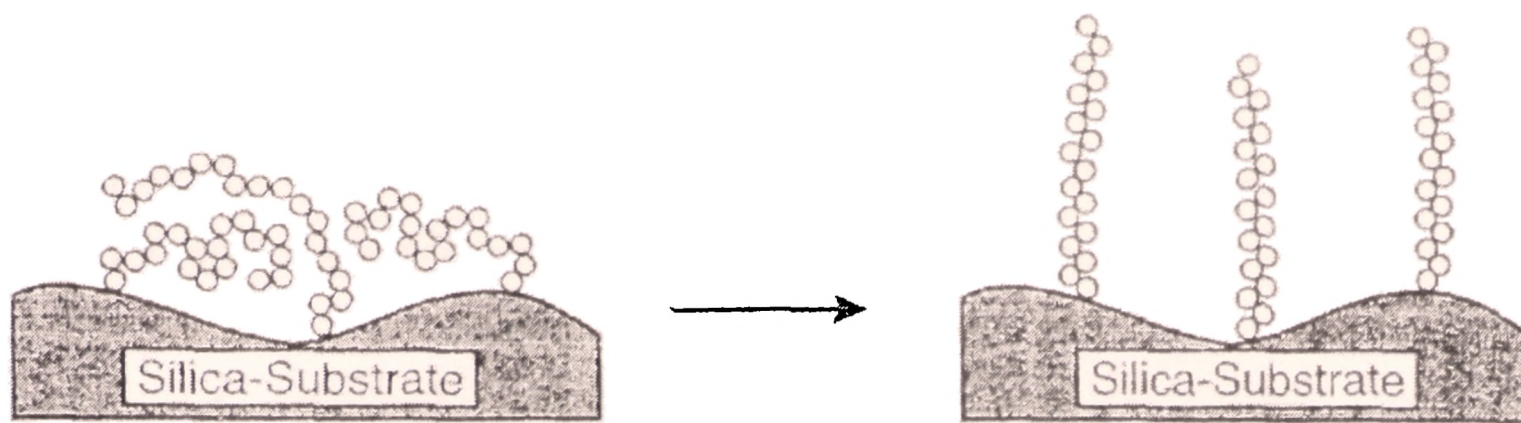
Washing

Elution



Σχήμα 3.1 Τα τέσσερα βήματα της εκχύλισης στερεάς φάσης (1).

Στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης των φυτοφαρμάκων με το πυρίτιο C18, είναι σύνηθες να ενεργοποιείται αρχικά η στερεά φάση με προσθήκη νιτροεξάνιου στη στήλη. Στην ξηρά μορφή οι C18 αλυσίδες τείνουν να κουλουριάζονται. Η επεξεργασία με το νιτροεξάνιο αναγκάζει αυτές τις αλυσίδες να ξετυλίγονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Όταν η στατική φάση ενεργοποιείται, γίνεται σχεδόν διαφανής. Μετά από την προσθήκη της μεθανόλης, για να μετατοπιστεί το νιτροεξάνιο και να γεμίσει τους επάνω πόρους, ακολουθείται μια έκπλυση με νερό και η επιθυμητή προετοιμασία έχει επιτευχθεί. Υπάρχει καλή επιφάνεια επαφής μεταξύ του νερού και των στερεών φάσεων όταν οι αλυσίδες C18 προεξέχουν για την καλύτερη προσρόφηση των υδρόφοβων ενώσεων.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Ενεργοποίηση της φάσης του C18 με *n*-εξάνιο.

3.1.2 Προσρόφηση

Το υγρό δείγμα που εκχυλίζεται περνά μέσω της στήλης, με την βοήθεια της αναρρόφησης (ήπιο κενό), ή μιας αντλίας. Η ροή μέσω της μικροστήλης πρέπει να διατηρεί μια εύλογη σταθερή ταχύτητα. Η ταχύτητα ροής που χρησιμοποιούμε, εξαρτάται από τις διαστάσεις των στηλών και το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού μέσου εκχύλισης. Τα μικρότερα σωματίδια (π.χ., $-10\ \mu\text{m}$), είναι αποδοτικότερα από τις στήλες που συσκευάζονται με μεγαλύτερα μόρια (π.χ., $-50\ \mu\text{m}$) και επιτρέπουν έτσι γρηγορότερη ταχύτητα ροής. Ένα μικρότερο υπόστρωμα προσροφητικού υλικού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης με τα σωματίδια μικρότερης διαμέτρου. Στην πραγματικότητα, μια στήλη μήκος $< 10\ \text{mm}$, είναι συνήθως κατάλληλη για σωματίδια $-10\ \mu\text{m}$ προκειμένου να αποφευχθεί υψηλή πίεση στο πίσω μέρος της στήλης, που θα εμπόδιζε την ροή μέσω της στήλης. Οι στήλες που συσκευάζονται με σωματίδια $50-100\ \mu\text{m}$ απαιτούν γενικά τη χρήση ενός υποστρώματος ρητίνης, μήκους $50\ \text{mm}$ ή μεγαλύτερο και μια πιο αργή ταχύτητα ροής.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το προσροφητικό υπόστρωμα δεν πρέπει να ξηραθεί, σε οποιοδήποτε σημείο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης. Η παρουσία αέρα στη στήλη, αποτρέπει την αποδοτική επαφή μεταξύ των υγρών και στερεών φάσεων.

3.1.3 Έκπλυση

Ένα προσεκτικά επιλεγμένο υγρό έκπλυσης, παρέχει την ευκαιρία να αφαιρέσει τα υλικά των μητρών από τη στήλη εκχύλισης. (Δείτε στο σχέδιο το βήμα 3 του σχήματος 4.1.) Αυτό που κάνει την επιλογή του διαλύματος, που χρησιμοποιείται για έκπλυση, σωστή, είναι τα προβλήματα που επιλύονται. Παραδείγματος χάριν, το νερό οφείλει να εκπλένει τα ανόργανα ιόντα από ένα στερεό προσροφητικό μέσο, αλλά μπορεί να μην είναι επαρκές για να αφαιρεθούν άλλα τμήματα των μητρών των δειγμάτων, που έχουν ασθενή προσρόφηση. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το νερό που περιέχει 5-10 ή 20% ενός οργανικού διαλύτη, είναι καταλληλότερο υγρό έκπλυσης. Φυσικά, το διάλυμα που χρησιμοποιείται στο βήμα έκπλυσης, δεν πρέπει να περιέχει αρκετά υψηλό ποσοστό του οργανικού διαλύτη, έτσι ώστε να μην εκκλούσει εν μέρει τις ενώσεις που εκχυλίζονται από το δείγμα.

3.1.4. Έκλουση

Στο βήμα της έκλουσης, οι προσροφημένες ενώσεις αφαιρούνται από το στερεό μέσο εκχύλισης και επιστρέφουν στην υγρή φάση, που είναι η κατάλληλη για την αναλυτική μέτρηση. Κατά κύριο λόγο, η έκλουση πραγματοποιείται με ένα οργανικό διαλύτη, αν και είναι συχνά δυνατό να γίνει θερμική εκρόφηση των ενώσεων με την βοήθεια ενός ρεύματος αερίου.

Για αυτούς τους λόγους είναι συνήθης πρακτική, η άμεση αφαίρεση του νερού, από τη στήλη αμέσως πριν από το βήμα της έκλουσης. Αυτό μπορεί να ολοκληρωθεί με την εφαρμογή του ήπιου κενού για μερικά λεπτά ή με τη διάβιβαση συμπιεσμένου αέρα ή αζώτου, μέσω της στήλης. Η φυγοκέντριση χρησιμοποιείται σπάνια για να αφαιρέσει το νερό από τη στήλη.

Ο διαλύτης έκλουσης, πρέπει αρχικά να προστεθεί αργά και προσεκτικά στο ξηρό υπόστρωμα ρητίνης. Επίσης πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά. Το σημαντικότερο πράγμα είναι να επιλεγεί ένα υγρό, που θα εκλούσει πλήρως τις ενώσεις από τη στερεά φάση, χρησιμοποιώντας έναν όσο το δυνατόν μικρότερο όγκο διαλύτη.

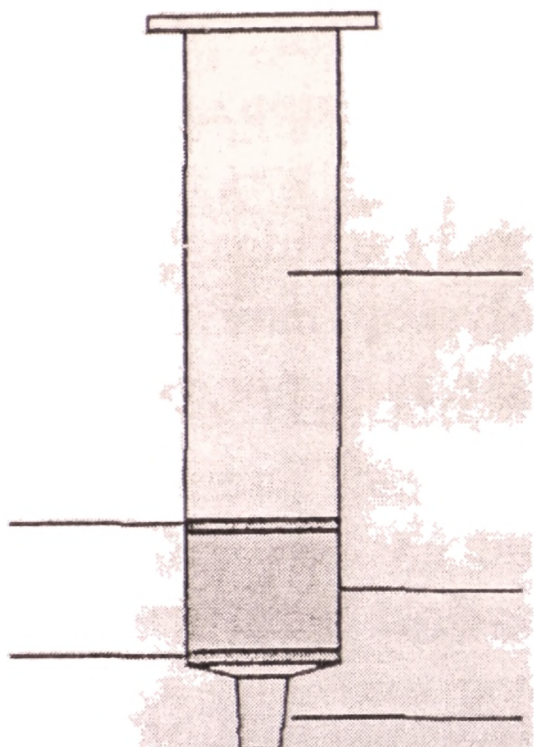
Υπάρχουν επίσης διάφοροι άλλοι σημαντικοί παράγοντες. Ο διαλύτης έκλουσης, πρέπει να είναι συμβατός με τις αναλυτικές μεθόδους μέτρησης που χρησιμοποιούνται. Παραδείγματος χάριν, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί η αέρια χρωματογραφία, ο διαλύτης έκλουσης πρέπει να έχει ένα αρκετά χαμηλό σημείο βρασμού, έτσι ώστε η μεγάλη κορυφή του διαλύτη να μην καλύπτει τις κορυφές των ενώσεων στο χρωματογράφημα που θα προκύψει. Επίσης, ο διαλύτης έκλουσης πρέπει να είναι απαλλαγμένος από ακαθαρσίες, που ίσως δώσουν ενοχλητικές χρωματογραφικές κορυφές. Τέλος, πρέπει να έχει χαμηλό κόστος και να μην είναι τοξικός. Η σωστή διαχείριση των τοξικών οργανικών αποβλήτων, είναι μια δαπανηρή υπόθεση.

3.2 Συσσκευές

3.2.1 Στήλες εκχύλισης και συσκευασμένοι σωλήνες

Μια ευρεία ποικιλία των προσσκευασμένων στηλών εκχύλισης είναι διαθέσιμη από τις εταιρίες ανεφοδιασμού για χρήση στην εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Αυτές οι στήλες εκχύλισης είναι κατασκευασμένες από πολυπροπυλένιο, ανθεκτικό στο διαλύτη με πολύ χαμηλά επίπεδα προσμίξεων. Στο τέλος του στομίου της στήλης, υπάρχει μια θηλυκή άκρη για εύκολη σύνδεση με μια μεγάλη σύριγγα (ή άλλη δεξαμενή) που περιέχει το δείγμα (δείτε Σχ. 3.3). Η έξοδος έχει μια αρσενική άκρη, που μπορεί να συνδεθεί με μια βελόνα εξόδου εάν απαιτείται. Η συσκευασία κρατιέται στη θέση της, από τα πορώδη φίλτρα πολυαιθυλενίου 20- μm .

Οι χαρακτηριστικές στήλες εκχύλισης περιέχουν 300, 600, ή 900 mg του υποστρώματος. Η διαθέσιμη συσκευασία αντίστροφης φάσης, περιλαμβάνει C18, C8, C2, και τα φαινυλικά μόρια συνδεδεμένης φάσης οξειδίου του πυριτίου. Η συσκευασία κανονικής φάσης περιλαμβάνει διόλες, το κυανοπρότυλο, και το αμινοπρότυλο πυρίτιο καθώς επίσης και το πυρίτιο και Florisil (πυριτικά άλατα του μαγνησίου). Οι στήλες εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης είναι δημοφιλείς, εύχρηστες, και λειτουργούν κατά ικανοποιητικό τρόπο για πολλούς λόγους. Ωστόσο, ο συνηθισμένος σχεδιασμός και η αποδοτικότητα της συσκευασίας τους, δεν είναι πάντα ότι το καλύτερο. Οι μικροστήλες είναι εύκολο να συσκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν, και μπορούν να είναι αποδοτικότερες από τις στήλες εκχύλισης.



ΣΧΗΜΑ 3.3 Στήλη εκχύλισης.

3.2.3 Συσκευές διήθησης

Εάν το μέγεθος μορίων του υλικού συσκευασίας δεν είναι πολύ μικρό, είναι δυνατό να περάσει το υγρό δείγμα μέσω του δίσκου εκχύλισης ή της στήλης με απλή ροή λόγω βαρύτητας. Ωστόσο, ίσως είναι δύσκολο να διατηρηθεί η απαραίτητη ταχύτητα ροής με αυτούς τους πολύ απλούς όρους. Μπορεί να ασκηθεί πίεση για γρηγορότερη ροή.

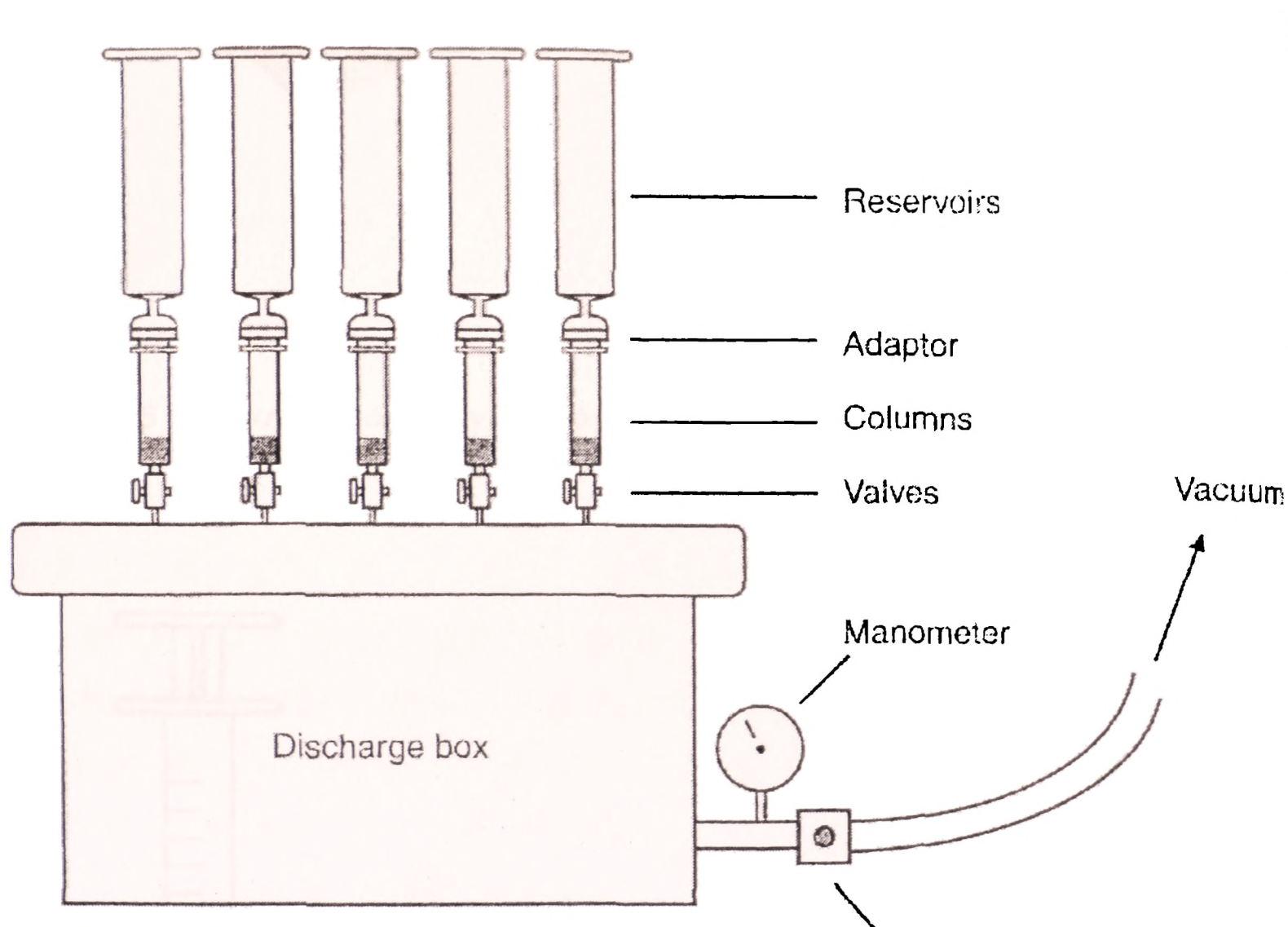
Ένας άλλος απλός τρόπος να υπερνικηθεί η αντίσταση του συσκευασμένου σωλήνα στην ροή, είναι να εφαρμοστεί πίεση αέρα ή αζώτου στο υγρό δείγμα στη δεξαμενή. Μια εφαρμοσμένη πίεση 1 ή 2 bars είναι συνήθως επαρκής, για να επιτύχει την επιθυμητή ταχύτητα ροής.

Η πίεση μπορεί να παρέχει καλύτερη επαφή μεταξύ της υγρής και στερεάς φάσης και με αυτόν τον τρόπο να βελτιώσει την απόδοση της διαδικασίας εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης.

Το σύστημα κενού με πολλαπλές σωληνώσεις της εκχύλισης υγρής - στερεάς φάσης, που επιτρέπουν ταυτόχρονα εκχύλιση 12 ή 24 δειγμάτων, είναι διαθέσιμο. Ένα διάγραμμα μιας απλής συσκευής αυτού του τύπου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4. Το κενό που απαιτείται για τη διήθηση μπορεί να ληφθεί από μια απλή υδραντλία ή από μια αντλία κενού, με τις κατάλληλες προδιαγραφές.

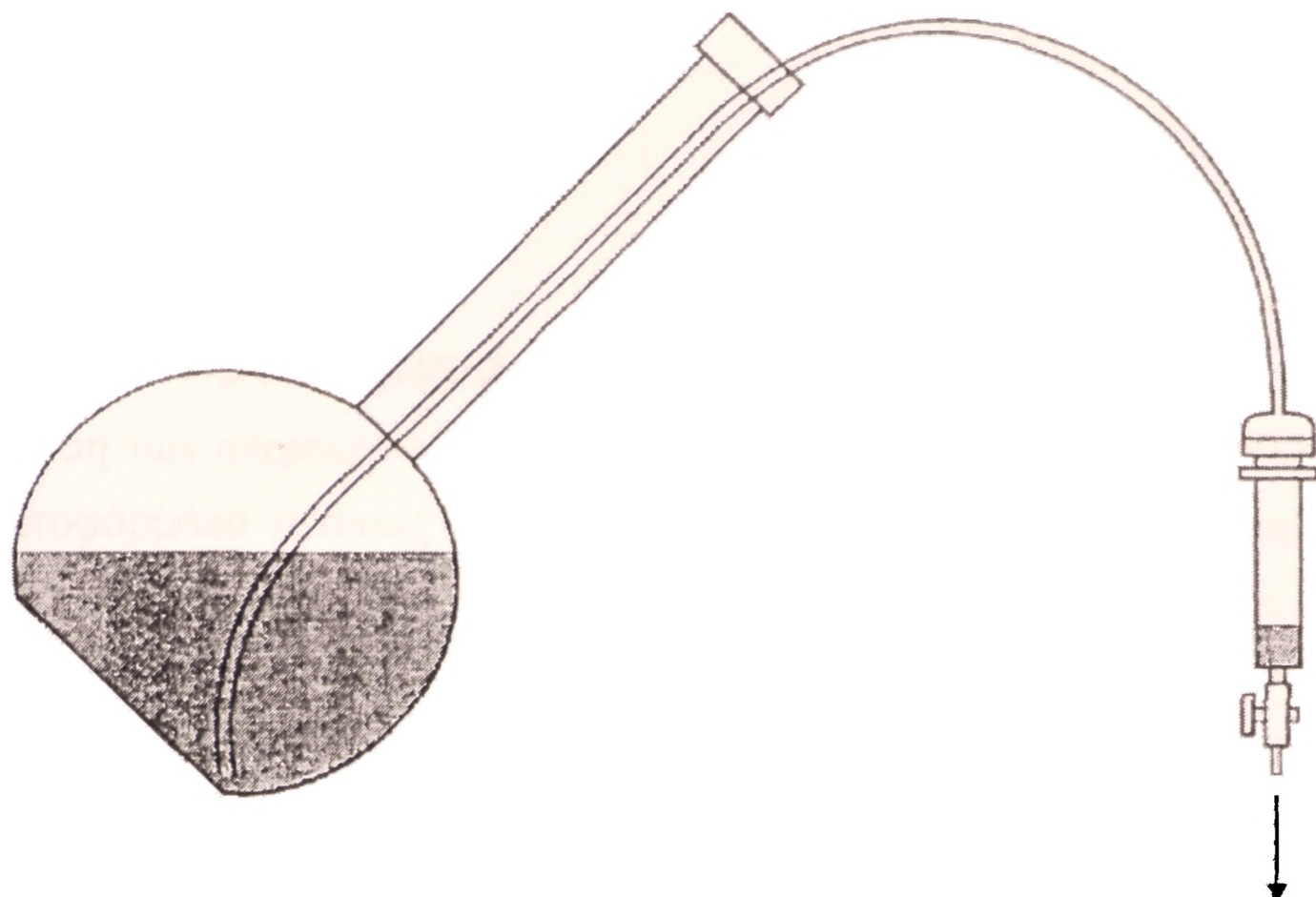
Όταν ένα δείγμα ενός μεγαλύτερου όγκου πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, το ξαναγέμισμα των σχετικά μικρών δεξαμενών απαιτεί πολύ προσοχή. Αυτός ο χειρισμός μπορεί να μειωθεί απλά με την τοποθέτηση ενός σωλήνα αναρρόφησης, στο κατώτατο σημείο ενός μεγαλύτερου δοχείου δειγμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5.

Όταν μόνο μερικά χιλιοστά του λίτρου του δείγματος πρόκειται να περάσουν μέσω ενός σωλήνα εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης, η απαραίτητη πίεση μπορεί να επιτευχθεί πολύ απλά από τη χρήση μιας σύριγγας όγκου 25 ml. Τα διαλύματα των δειγμάτων προστίθενται άμεσα στη δεξαμενή των στηλών. Η σύριγγα είναι γεμάτη με αέρα και συνδέεται με τη στήλη εκχύλισης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6. Το δείγμα ωθείται έπειτα μέσω του σωλήνα εκχύλισης στο επιθυμητό ποσοστό, για να εφαρμοστεί η πίεση με το χέρι στο έμβολο της σύριγγας.



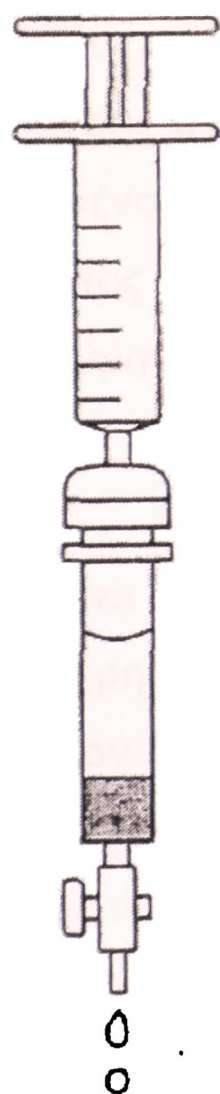
Vacuum Regulator

ΣΧΗΜΑΤΟΣ 3.4 Εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης με την τεχνική του κενού.



Vacuum

ΣΧΗΜΑ 3.5 Τεχνική κενού με μεγάλου όγκου δείγματα.



ΣΧΗΜΑ 3.6 Τεχνική πίεσης με τη σύριγγα.

3.5 Στερεά δείγματα.

3.5.1 Μέθοδοι προεπεξεργασίας.

Στην ανάλυση των στερεών δειγμάτων όπως η φυτική ύλη, τα τρόφιμα, και ο ζωικός ιστός για τα φυτοφάρμακα ή άλλες οργανικές χημικές ουσίες, απαιτείται προφανώς μια προεπεξεργασία δηλαδή ένα βήμα προκατεργασίας των δειγμάτων. Συχνά, το δείγμα αλέθεται σε ένα μπλέντερ με ένα υγρό, για να παράγει έναν λεπτό πηλό. Αυτός ο πηλός ή το στερεό δείγμα, εξάγονται τότε με έναν οργανικό διαλύτη ή ένα μίγμα οργανικών διαλυτών. Το υδατικό διάλυμα ακετόνης ή το υδατικό διάλυμα ακετονιτριλίου, που περιέχουν σε κάθε περίπτωση 60-90 %v/v οργανικού διαλύτη, χρησιμοποιούνται ευρέως. Ο σκοπός αυτής της εκχύλισης είναι να αφαιρεθεί η οργανική ουσία από το στερεό δείγμα. Μετά από αυτήν την εκχύλιση, το στερεό θα καταβυθιστεί και έτσι μια ποσότητα του καθαρού υγρού, μπορεί να διαχωριστεί. Διαφορετικά γίνεται απαραίτητα διήθηση.

Το επόμενο βήμα είναι να διαχωριστούν και να συμπυκνωθούν οι οργανικές ουσίες από το υγρό δείγμα με τη βοήθεια της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, που χρησιμοποιεί μια μη πολική στερεά φάση. Αυτό απαιτεί τη διάλυση του υγρού σε νερό μεγάλης ποσότητας, διαφορετικά οι ενώσεις που βρίσκονται στο δείγμα δεν θα συγκρατηθούν από τη στήλη της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης. Για την ανάλυση φυτοφαρμάκων συνιστάται το υγρό να είναι αραιωμένο, έως ότου δεν περιέχει περισσότερο από το 3-10% του οργανικού διαλύτη. Παραδείγματος χάριν, εάν 100 ml ακετόνης 80% χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση του στερεού δείγματος, ο τελικός όγκος μετά από τη διάλυση στο νερό να είναι γύρω από 2 λίτρα.

Είναι εφικτό να υποβληθεί ένα δείγμα ~ 2 λίτρα στο εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης, υπό τον όρο ότι χρησιμοποιείται μια αρκετά μεγάλη δεξαμενή. Ο χρόνος που απαιτείται για να περάσει αυτόν τον μεγάλο όγκο του δείγματος μέσω της συσκευής εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης, θα είναι μεγαλύτερος απ'ό, τι για τα μικρότερα δείγματα. Η μεγάλη αραιώση της ακετόνης ή του ακετονιτριλίου με το νερό, μειώνει τη διαλυτική ικανότητα για τις κάπως υδρόφοβες ουσίες. Αυτό εισάγει τον κίνδυνο ότι μερικές από τις ουσίες, θα προσροφηθούν στις μεγάλες περιοχές επιφάνειας της δεξαμενής και στα πορώδη φίλτρα και τα υλικά

σύνδεσης. Οποιαδήποτε προσρόφηση στις επιφάνειες, είναι πιθανό να αυξηθεί καθώς ο χρόνος επαφής είναι παρατεταμένος.

3.6.1 Αυτοματοποίηση

Στα εργαστήρια που έχουν έναν μεγάλο αριθμό δειγμάτων προς ανάλυση, η αυτοματοποίηση είναι απαραίτητη. Οι διάφοροι βαθμοί αυτοματοποίησης μπορούν τώρα να εφαρμοστούν στη εκχύλιση υγρής - στερεάς φάσης, καθώς επίσης και σε άλλες αναλυτικές διαδικασίες. Η αυτοματοποιημένη της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης οδηγεί σε μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα λάθη χειριστών μειώνονται με την εξάλειψη των επαναλαμβανόμενων κινήσεων, που προκαλούν κούραση και έλλειψη προσοχής. Η αυτοματοποιημένη εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης προστατεύει επίσης τους χειριστές, από το θόρυβο και τη συσσώρευση στις μονάδες παραγωγής και από τους κινδύνους που μπορούν να είναι παρόντες σε άλλα περιβάλλοντα.

Οι ακόλουθες προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για να καταστήσουν τη εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης γρηγορότερη και καταλληλότερη:

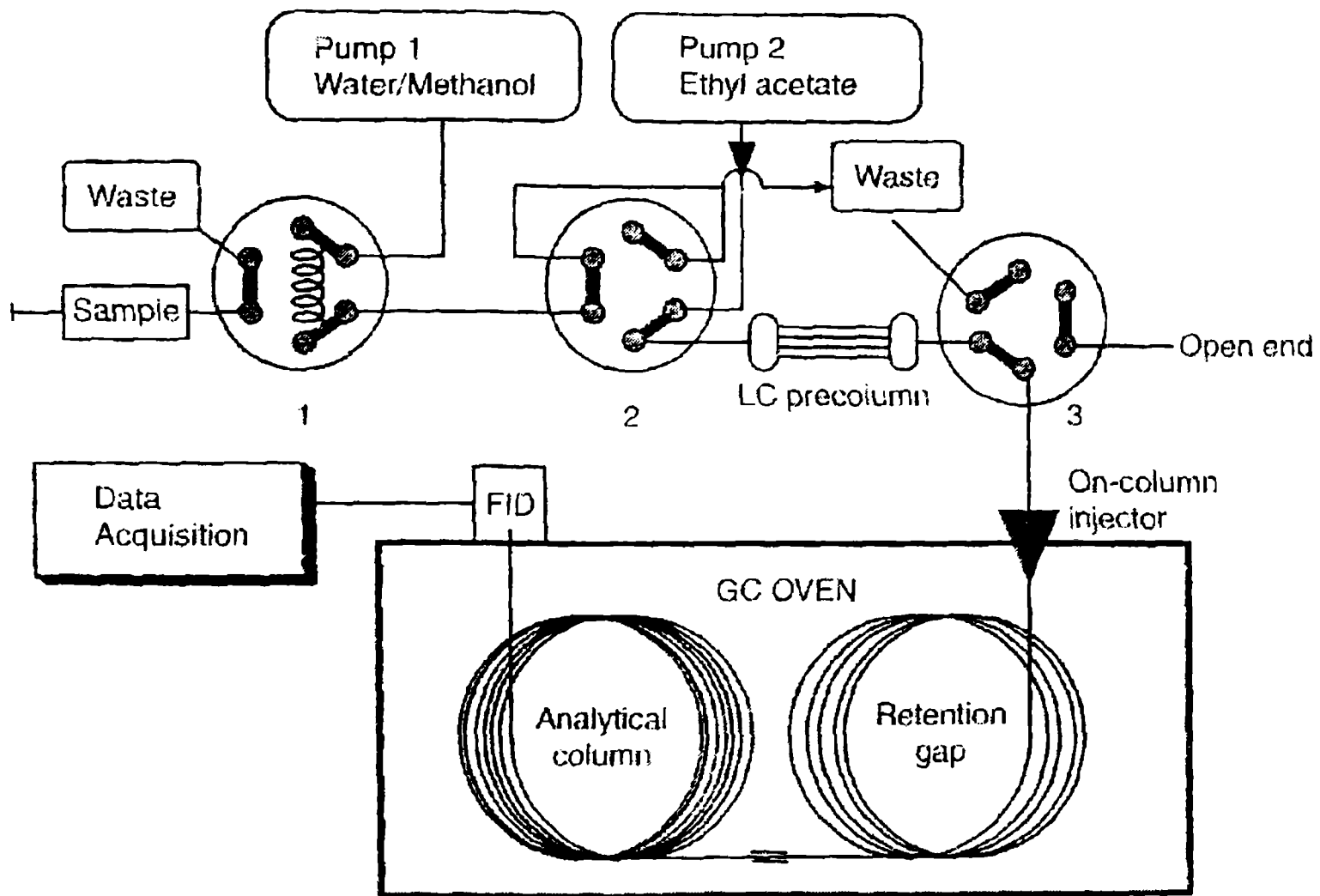
1. Ημιαυτόματη εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης.
2. Τερματικοί σταθμοί.
3. Συστήματα ανοικτής γραμμής.

3.6.3 Σύζευξη της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης σε απευθείας σύνδεση με αέρια χρωματογραφία

Η τεχνική της εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης είναι ευκολότερη να χρησιμοποιηθεί από την υγρή εκχύλιση και απαιτεί πολύ λιγότερο οργανικό διαλύτη (1-5 ml) για την έκλουση. Ωστόσο, συχνά μόνο 0.1- 1% του τελικού όγκου του δείγματος, εισάγεται σε έναν αέριο χρωματογράφο. Κατά συνέπεια, ο όγκος του υδατικού δείγματος μπορεί να είναι σχετικά μεγάλος.

Η ερευνητική ομάδα Brinkman στο Άμστερνταμ, δραστηριοποιείται στην σύζευξη της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης, σε απευθείας σύνδεση με αέρια χρωματογραφία που χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει τα συστατικά που περιέχονται στα δείγματα (14-18). Αυτό μειώνει σημαντικά το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την προετοιμασία δειγμάτων.

Δεδομένου ότι ο συνολικός όγκος εκρόφησης εισάγεται τώρα στον αέριο χρωματογράφο, ο όγκος του υδατικού δείγματος μπορεί να γίνει 10-100 φορές μικρότερος. Η μεταφορά του διαλύτη εκρόφησης στον αέριο χρωματογράφο, πραγματοποιείται κατά προτίμηση με μερική εξάτμιση του διαλύματος. Το σχέδιο των συσκευών που χρησιμοποιείται δίνεται στο σχήμα 3.11.



ΣΧΗΜΑ 3.11 Σχέδιο του συστήματος για την εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης και την ανάλυση σε απευθείας σύνδεση με GC.

Κεφάλαιο 4^ο : Αέρια χρωματογραφία

4.1 Χρωματογραφικές μέθοδοι

4.1.1.Εισαγωγή

Η χρωματογραφική ανάλυση περιλαμβάνει μια σειρά μεθόδων διαχωρισμού μιγμάτων ανόργανων ή οργανικών ουσιών στις επιμερούς ενώσεις που αποτελούν το μίγμα. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με την κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ δυο φάσεων, μιας *κινητής* και μιας *στατικής*.

Το προς διαχωρισμό μίγμα εισάγεται με τη βοήθεια μιας ρευστής (κινητή) φάσης σε μια προσροφητική φάση με μεγάλη ειδική επιφάνεια, και τα συστατικά του διαπερνούν με διαφορετική ταχύτητα την προσροφητική φάση λόγω της διαφορετικής κατανομής τους μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Το σήμα καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου από την έναρξη της ροής του δείγματος στη χρωματογραφική στήλη.

Οι διάφορες χρωματογραφικές μέθοδοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την φύση της κινητής φάσης (υγρή ή αέρια) ή της στατικής (στερεό ή υγρό πάνω στο στέρεο υπόστρωμα), ως προς μηχανισμό τον οποίο οφείλεται ο διαχωρισμός (προσρόφηση, ιονανταλλαγή, κατανομή, μέγεθος μορίων) και ως προς το μέσο στο οποίο έχει τοποθετηθεί η στατική φάση (στήλη, λεπτή στοιβάδα πάνω σε γυάλινη πλάκα, χαρτί).

4.1.2. Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που βρίσκει εφαρμογή στην ανάλυση του συνόλου των οργανικών ρύπων, π.χ. φυτοφάρμακα, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, διοξίνες, κ.α.

Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινούς κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερες ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο (injector) που βρίσκεται η αρχή της στήλης είτε σε μία σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα με το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του

δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δυο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

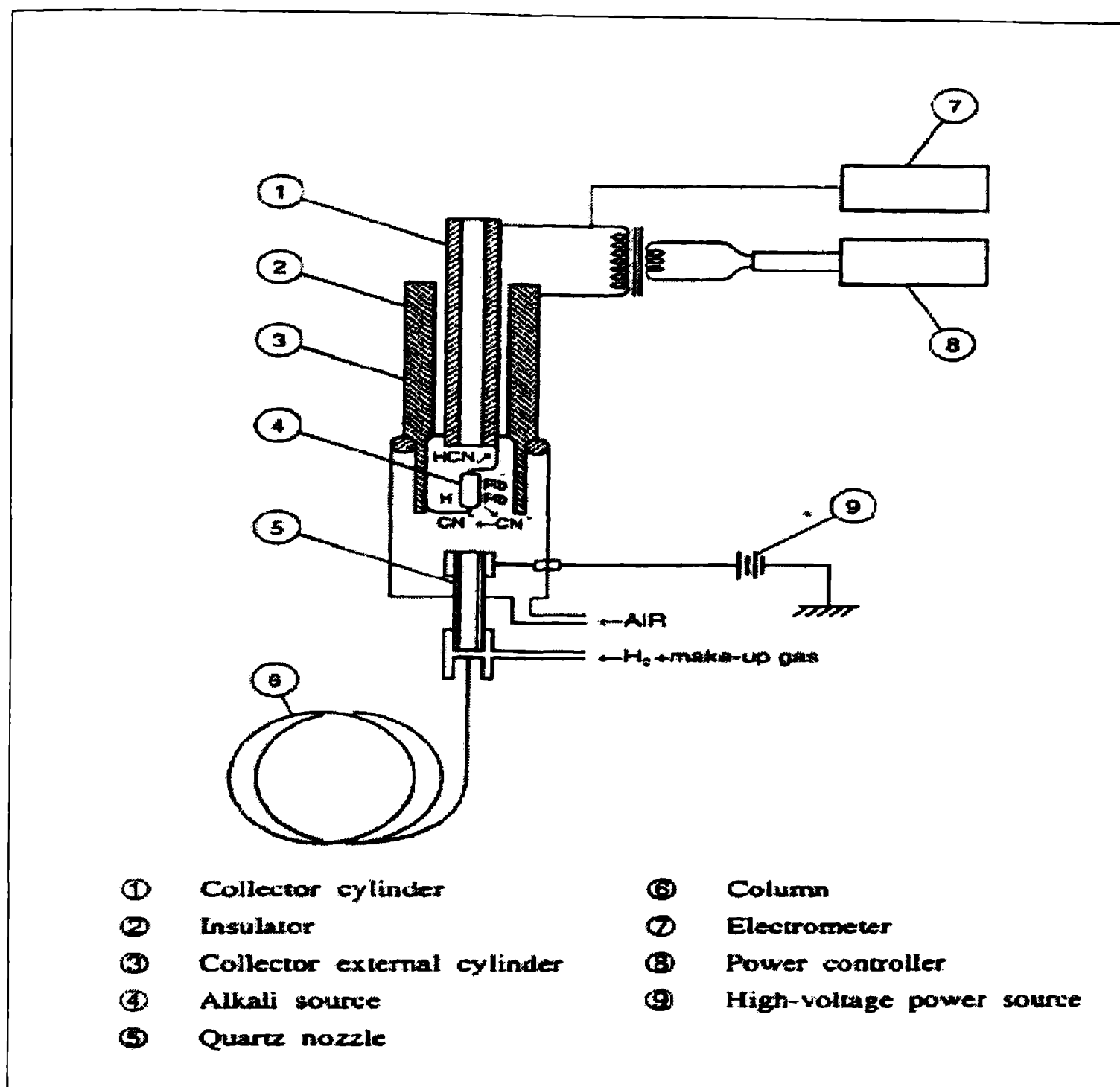
4.2 Ανιχνευτής αζώτου- φωσφόρου (FTD)

Ο ανιχνευτής αυτός έχει ένα άλας αλκαλιμετάλλου προσαρμόζεται μεταξύ του ακροφύσιου και του ηλεκτρόδιου σύλληψης των σχηματιζόμενων ιόντων. Ένα πολύ μικρό ρεύμα υδρογόνου αναμιγνύεται με το φέρον αέριο και καίγεται ως φλόγα πλάσματος καθώς έρχεται σε επαφή με το πυρακτωμένο άλας. Το ηλεκτρόδιο σύλληψης είναι θετικά φορτισμένο σε σχέση με το ακροφύσιο και το άλας. Ο μηχανισμός παραγωγής του σήματος δεν είναι απολύτως διευκρινισμένος αλλά η πιθανότερη θεωρία είναι η ακόλουθη:

Στη θερμοκρασία λειτουργίας του ανιχνευτή το υπόστρωμα του άλατος είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και κάποια από τα ιόντα του αλκαλιμετάλλου είναι δυνατό να προσλάβουν ένα ηλεκτρόνιο και να μετατραπούν σε ουδέτερα άτομα. Αυτά τα άτομα είναι σχετικά πτητικά και εκπέμπονται μέσα στο πλάσμα όπου αντιδρούν ταχύτατα με τα προϊόντα της καύσης των ενώσεων που εκλύονται από τη στήλη, ιονίζονται και πάλι συλλέγονται από το αρνητικό άκρο. Αν μια ένωση που περιέχει άζωτο ή φώσφορο εκλουστεί από τη στήλη, μόλις εισέλθει στο πλάσμα καίγεται και τα μόρια αυτής αντιδρούν με τα ιονισμένα άτομα του αλκαλιμετάλλου στο πλάσμα, ενισχύοντας την απελευθέρωση νέων ατόμων και επομένως ενισχύοντας το σήμα καταγραφής.

4.2.1. Αρχή λειτουργίας του FTD (Flame Thermonic Detector)

Ο FTD είναι υψηλά εκλεκτικός για την ανάλυση ενώσεων που περιέχουν άζωτο και φώσφορο ανάλογα με τις συνθήκες ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση μεταβολιτών φαρμάκων, ρύπους από χημικά αγροκαλλιεργειών και γενικότερα ενώσεις φωσφόρου και αζώτου όπως νιτροξαμίνες, τριμεθυλαμίνες, ακρυλονιτρίλια.



Σχήμα 4.1: Ανιχνευτής αζώτου- φωσφόρου (FTD)

Παρόλο που ο μηχανισμός λειτουργίας του ανιχνευτή δεν είναι πλήρως γνωστός ένα παράδειγμα του προτεινόμενου μηχανισμού αντίδρασης για αζωτούχες ενώσεις περιγράφεται παρακάτω: οι αζωτούχες οργανικές ενώσεις που διαχωρίζονται στη στήλη μετατρέπονται σε ρίζα κυανίου (CN^*) μετά από τη θερμική τους διάσπαση στην επιφάνεια του πυρακτωμένου άλατος του αλκαλιμετάλλου (Rb_2SO_4) του ανιχνευτή. Η ρίζα του κυανίου ανταλλάσσει ηλεκτρόνια με το πυρακτωμένο αλάτι του αλκαλιμετάλλου (Rb) και μετατρέπεται σε ιόν (CN^-).

Αυτά τα ιόντα ενώνονται με άτομα υδρογόνου, ενώ το αλκαλιμέταλλο μετατρέπεται σε κατιόν μετά την αποβολή ηλεκτρονίων οπότε δημιουργείται ένα ρεύμα το οποίο ανιχνεύεται ως σήμα.

4.3 Αέρια χρωματογραφία με φασματογράφο μάζας (GC-MS)

Πολλές έρευνες που γίνονται αυτή την περίοδο επικεντρώνονται σε ειδικές τεχνικές σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία (GC). Η πιο σημαντική από όλες είναι η GC – MS, το πιο γνωστό ακρωνύμιο για την τεχνική κατά την οποία η χρωματογραφία αέριας φάσης είναι άμεσα συνδεδεμένη με ένα φασματογράφο μαζών. Ο φασματογράφος μαζών είναι ένας ιδιαίτερος ανιχνευτής GC, ο MSD.

4.3.1 GC-MS

Σήμερα, εκτιμάται ότι υπάρχουν πάνω από 25.000 GC – MS συστήματα παγκοσμίως και οι ετήσιες πωλήσεις υπερβαίνουν τις 2.000 μονάδες ανά έτος. Τι κάνει αυτό το συνδυασμό τόσο ισχυρό και δημοφιλή;

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η GC είναι από τις πρώτες αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό των πτητικών ουσιών. Συνδυάζει ταχύτητα ανάλυσης, διακριτική ικανότητα, ευκολία λειτουργίας, εξαιρετικά ποιοτικά αποτελέσματα και λογικό κόστος. Δυστυχώς, τα συστήματα GC δεν μπορούν να επιβεβαιώσουν την ταυτότητα καμίας κορυφής. Οι χρόνοι κατακράτησης σχετίζονται με τους συντελεστές κατανομής και παρόλο που είναι χαρακτηριστικοί για ένα καλοσχεδιασμένο σύστημα δεν είναι μοναδικοί. Τα δεδομένα της GC από μόνα τους, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναγνωρίσουν μια κορυφή.

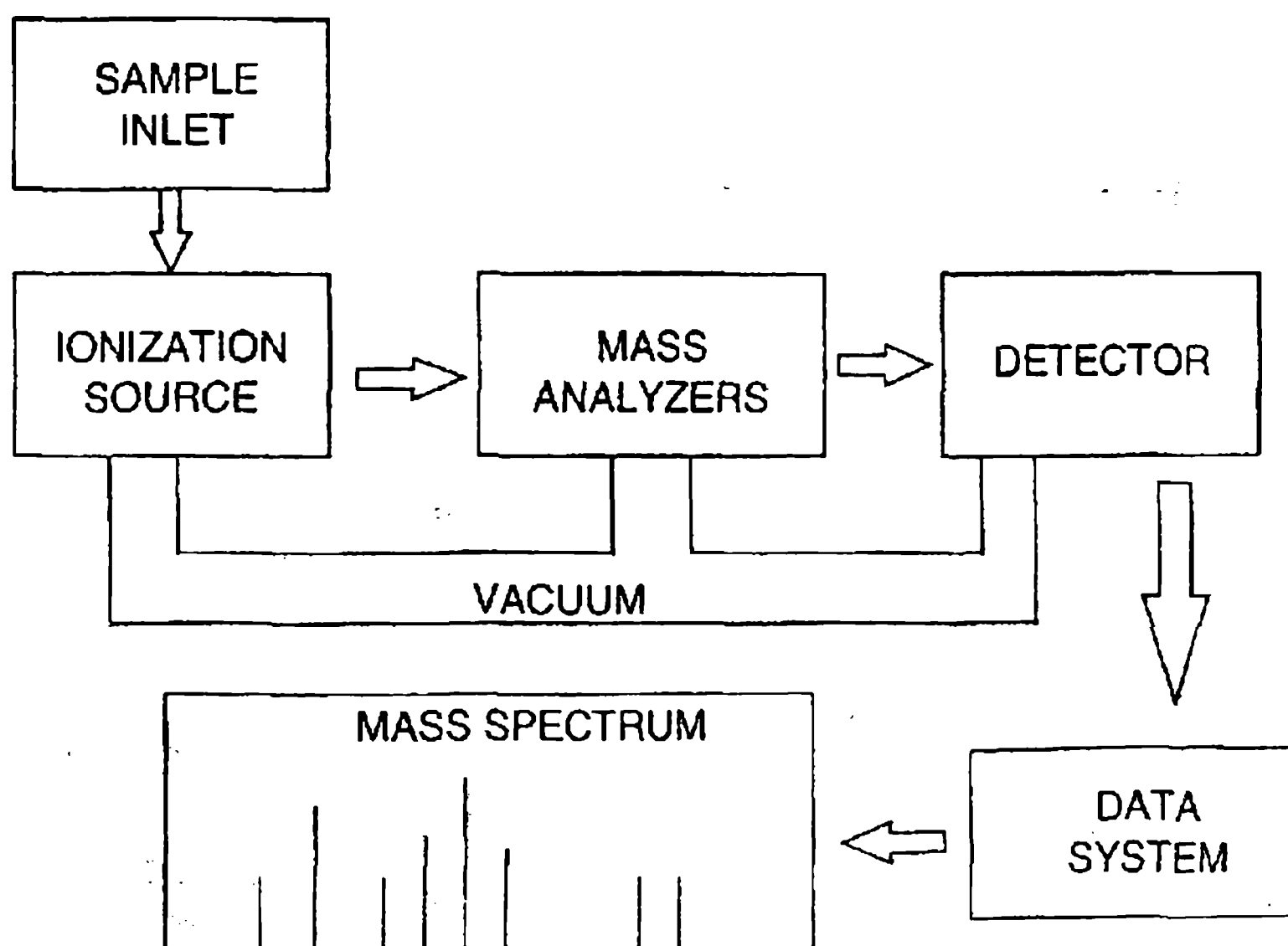
Ο φασματογράφος μάζας, από την άλλη, είναι ένας από τους ανιχνευτές που δίνουν τις περισσότερες πληροφορίες. Απαιτεί μόνο μερικά μικρογραμμάρια δείγματος, αλλά παρέχει στοιχεία τόσο για την ποιοτική αναγνώριση των ενώσεων (δομή, στοιχειακή σύνθεση, και μοριακό βάρος), καθώς και την ποσοτικοποίηση τους. Επιπλέον, είναι εύκολο να συνδεθεί με τα συστήματα GC.

4.3.2 Όργανα

Το σχήμα 4.2 είναι ένα χαρακτηριστικό τυπικό σχήμα φασματογράφου μάζας, εφάμιλλο του τύπου που χρησιμοποιείται συνήθως με GC. Λόγω του μικρού μεγέθους του, συχνά αναφέρεται ως bench-top MS.

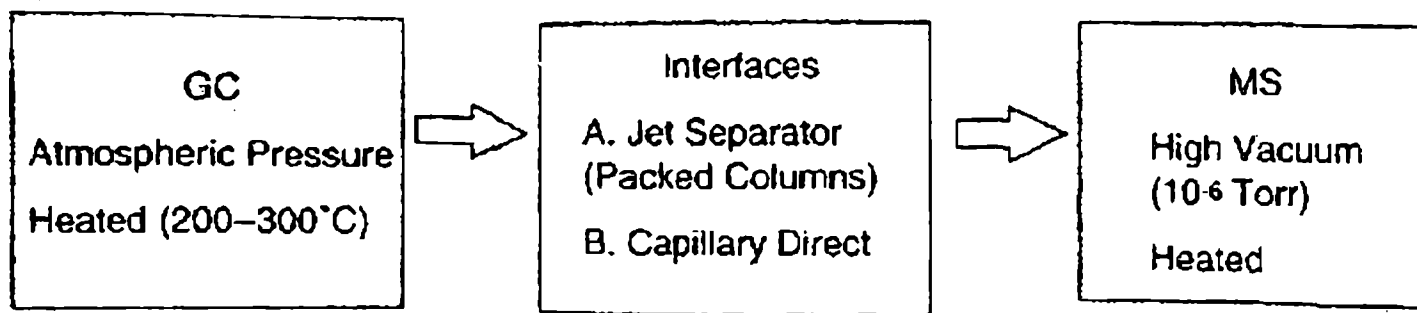
4.3.3 Εισαγωγή του δείγματος.

Ένα στόμιο εισόδου δείγματος επιτρέπει την εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας του δείγματος από διάφορες πηγές. Ένας μεγάλος όγκος αερίων χρησιμοποιείται για να εισαγάγει αέρια δείγματα μέσω μιας μικρής οπής στην πηγή ιοντισμού. Ένα στόμιο εισόδου (septum) επιτρέπει την εύκολη είσοδο των υγρών ή των διαλυμάτων των στερεών.



m/z

ΣΧΗΜΑ 4.2. Σχέδιο ενός φασματογράφου μάζας.

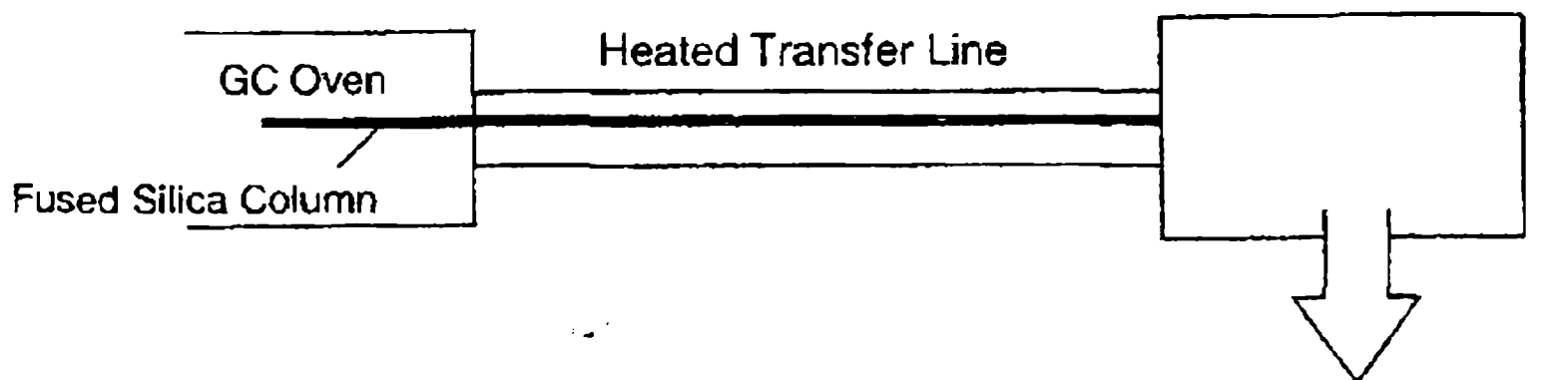


ΣΧΗΜΑ 4.3. Σύζευξη της GC με το MS.

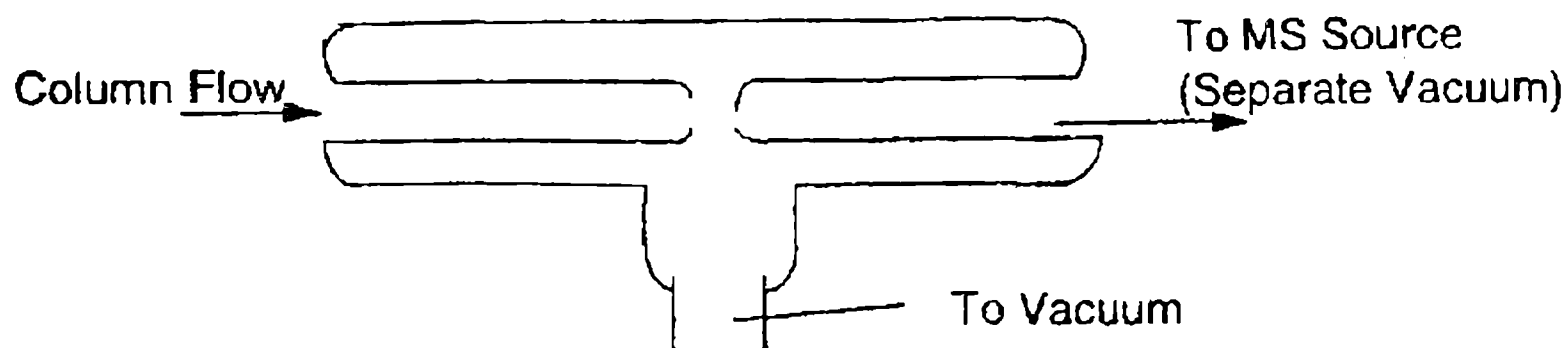
Το σχήμα 4.3 δείχνει σχηματικά τη σύζευξη του συστήματος GC και του συστήματος MS. Και τα δυο συστήματα θερμαίνονται (200°C - 300°C), και τα δυο ασχολούνται με τις ενώσεις στην αέρια φάση, και τα δυο απαιτούν μικρά δείγματα (της τάξεως των μικρο- ή νανογραμμάρων). Τα συστήματα GC και MS είναι πολύ συμβατά μεταξύ τους. Το μόνο πρόβλημα είναι ότι η ατμοσφαιρική πίεση εξόδου από την GC πρέπει να μειωθεί μέσω κενού από 10⁻⁵ ως 10⁻⁶ Torr πριν την είσοδο στην MS. Η σύζευξη των δυο πρέπει να γίνει με μείωση της πίεσης και αυτό επιτυγχάνεται σε μια ενδιάμεση επιφάνεια επαφής.

Το σχήμα 4.4A δείχνει μια κοινή ενδιάμεση επιφάνεια επαφής που είναι σε χρήση σήμερα. Τα περισσότερα συστήματα GC – MS χρησιμοποιούν τριχοειδής στήλες.

A) Τριχοειδής επιφάνεια άμεσης επαφής



B) Διαχωριστικός Πίδακας (Packed Columns)



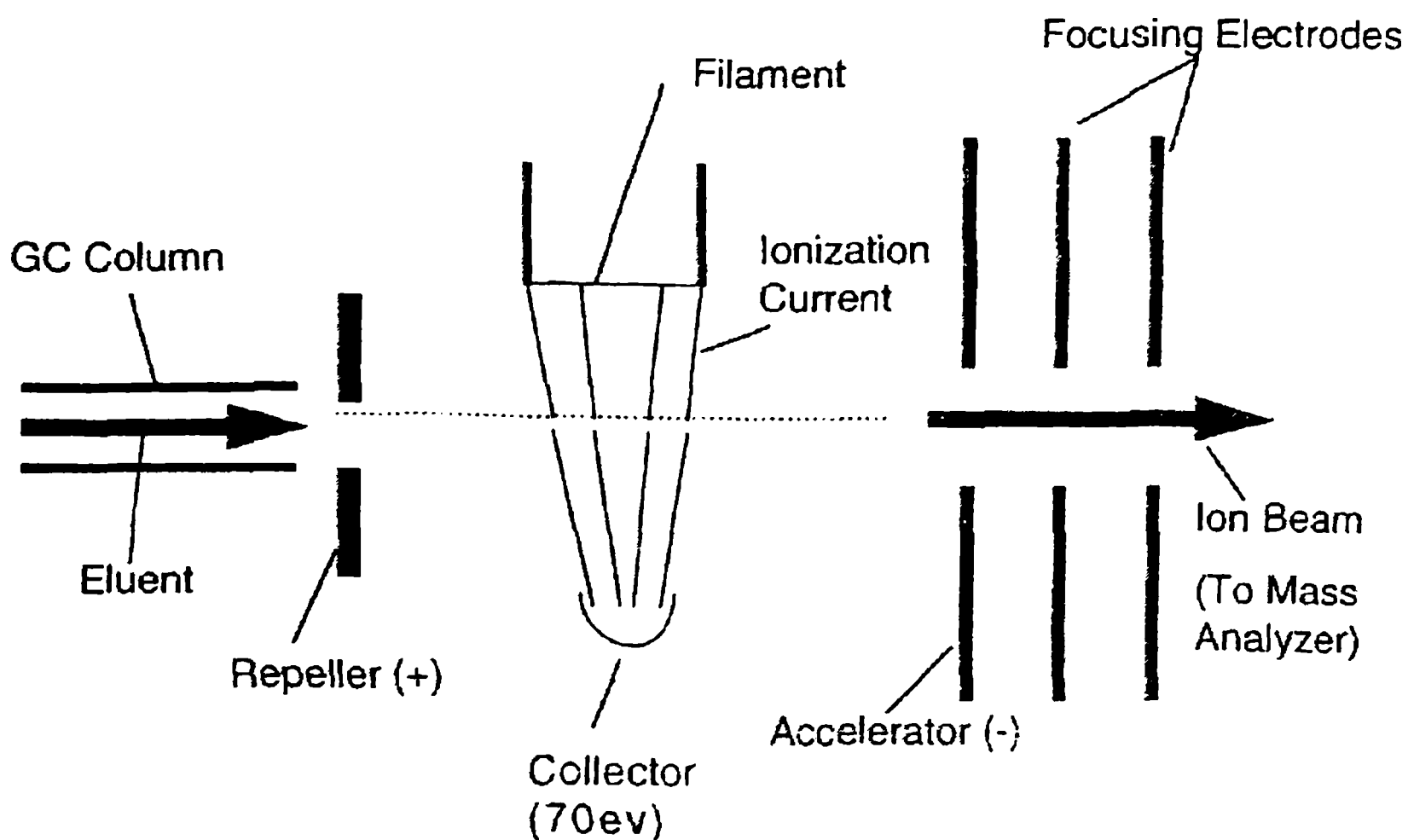
ΣΧΗΜΑ 4.4. GC-MS επιφάνειες επαφής.

Παλαιότερα συστήματα GC – MS χρησιμοποιούσαν στήλες, 2mm i.d συνήθως με ταχύτητα ροής 30ml/min. Αυτές οι στήλες απαιτούν μια ενδιάμεση επιφάνεια επαφής, όπως ο διαχωριστικός πίδακας του σχήματος 4.4B. Αυτός ο διαχωριστής αποτελείται από δυο γυάλινους σωλήνες που έχουν ευθυγραμμιστεί σε μικρή απόσταση (~1mm) μεταξύ τους. Το μεγαλύτερο μέρος του φέροντος αερίου (συνήθως He) που εισέρχεται από τη στήλη GC αντλείται μακριά από αυτή με ένα άλλο σύστημα κενού. Το μεγαλύτερο μέρος των μορίων διατηρούν την δυναμική τους, και περνούν κατά προτίμηση στον δεύτερο τριχοειδή και μετά στην πηγή MS. Εμπλουτισμός του δείγματος λαμβάνει χώρα και η ατμοσφαιρική πίεση μειώνεται σημαντικά.

4.3.4 Πηγές ιονισμού.

Τα μόρια της προς ανάλυση ένωσης πρέπει πρώτα να ιονιστούν έτσι ώστε, είτε να έλκονται (ή να απωθούνται) από τα κατάλληλα μαγνητικά και ηλεκτρικά πεδία. Υπάρχουν πολλές τεχνικές ιονισμού, αλλά η τεχνική ιονισμού (μορίου) με σύγκρουση με ηλεκτρόνιο (EI) είναι η παλαιότερη, η πιο συχνή και η πιο απλή. Η πηγή ιονισμού θερμαίνεται υπό κενό και έτσι τα περισσότερα δείγματα εύκολα εξατμίζονται και μετά ιονίζονται. Ο ιοντισμός συνήθως επιτυγχάνεται με σύγκρουση με ιδιαίτερα μεγάλη ενεργειακά (70 eV) δέσμη ηλεκτρονίων.

Μια τυπική πηγή είναι αυτή του σχήματος 4.5. Οι ενώσεις από τη στήλη του αέριου χρωματογράφου περνάνε σε μια θερμαινόμενη χαμηλού κενού πηγή ιονισμού. Τα ηλεκτρόνια έχουν αποσπαστεί από νήμα βολφραμίου με τάση 70 eV. Η τάση που εφαρμόζεται στο νήμα ορίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων.

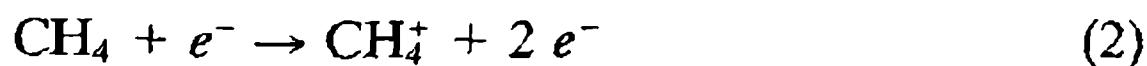


ΣΧΗΜΑ 4.5. Πηγή ιονισμού ηλεκτρονίων (EI).

Αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας χτυπούν τα μόρια της ένωσης, προκαλώντας ιονισμό (συνήθως χάσιμο ηλεκτρονίου) και κατακερματισμό. Αυτή η τεχνική ιονισμού παράγει σχεδόν αποκλειστικά θετικά φορτία:



Εναλλακτικοί τρόποι για να πετύχουμε ιονισμό περιλαμβάνουν χημικό ιονισμό (CI), αρνητικό χημικό ιονισμό (NCI), και γρήγορο βομβαρδισμό ατόμων (FAB). Στην τεχνική CI, ένα αέριο αντιδραστήριο, όπως το μεθάνιο, εισάγεται στο θάλαμο των ιόντων όπου και ιονίζεται, παράγοντας ένα κατιόν που υφίσταται περαιτέρω αντιδράσεις για να παράγει δευτερογενή ιόντα. Για παράδειγμα:

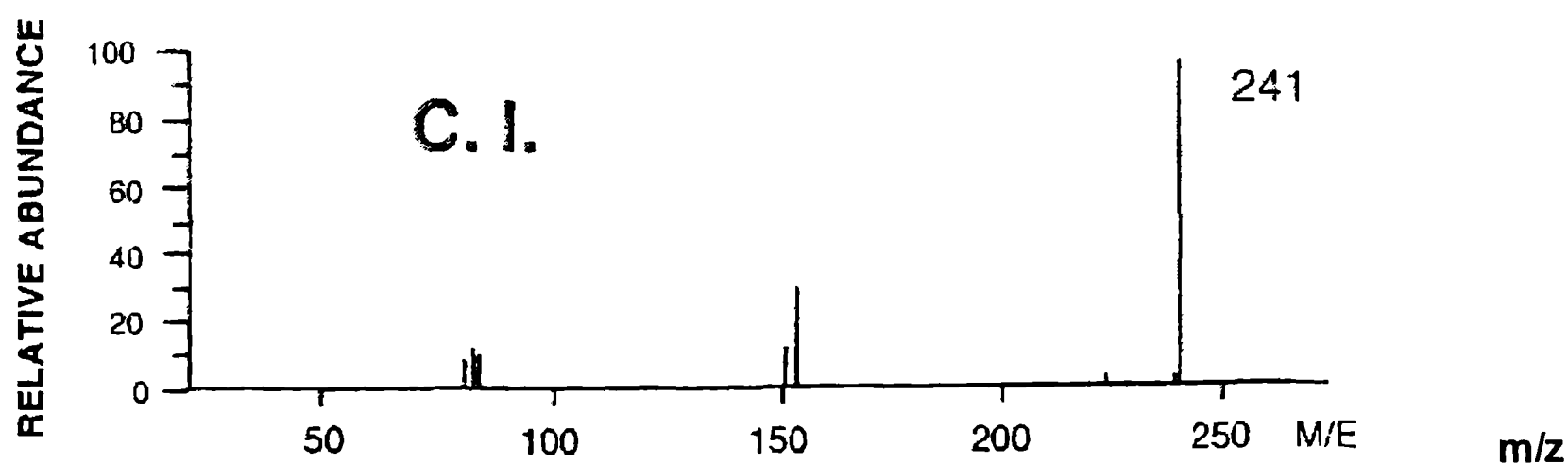


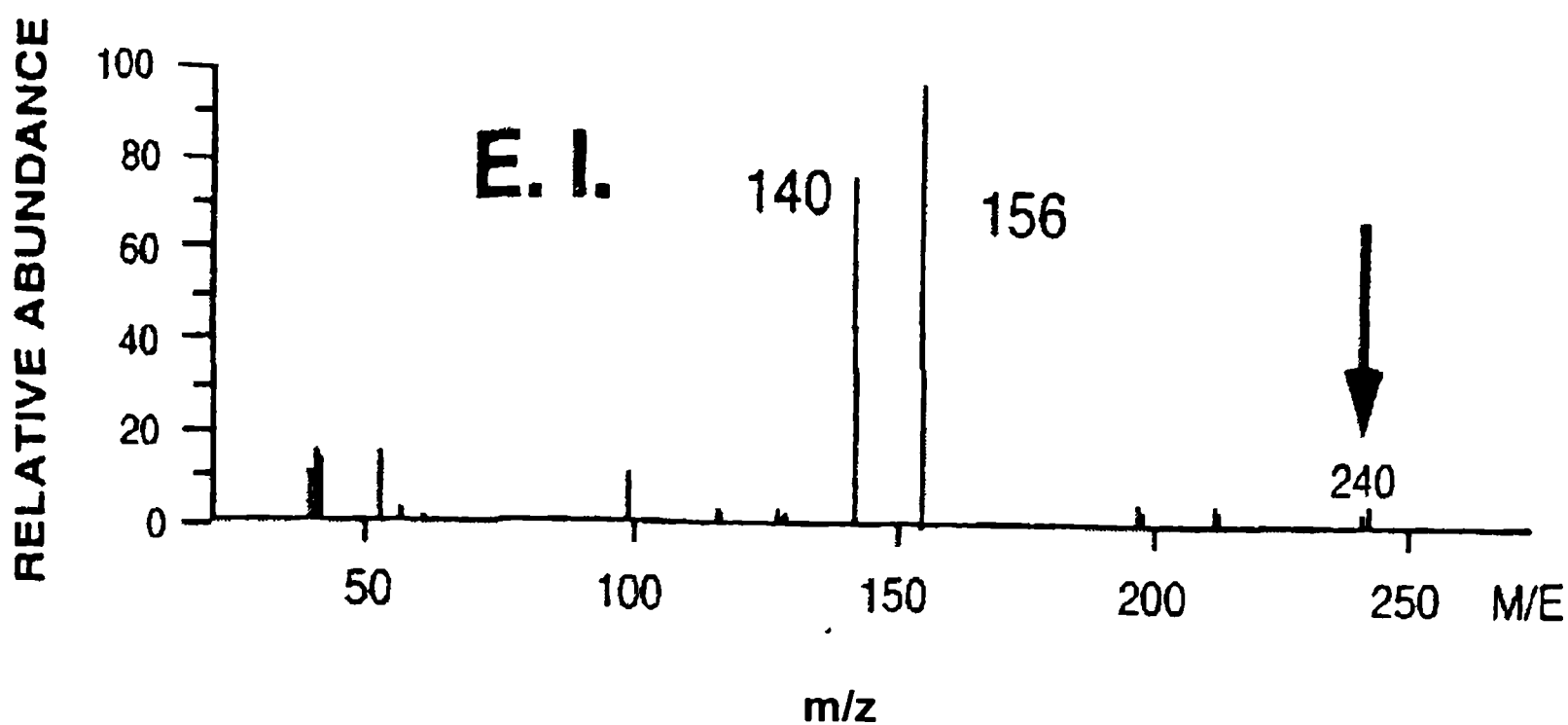
Το δευτερογενές ιόν (CH_5^{+} σε αυτό το παράδειγμα) χρησιμεύει ως αντιδραστήριο για να ιονίσει το δείγμα ήπια. Η διαδικασία αυτή, συνήθως, οδηγεί σε μικρότερο κατακερματισμό

και πιο απλά φάσματα μαζών. Οι κυριότερες κορυφές του MS που κανονικά απορρέουν από αυτά είναι (M+1), (M), (M-1), και (M+29), όπου το M είναι η μάζα της ένωσης που μελετάμε.

Για την διενέργεια χημικού ιονισμού, ο όγκος ιόντων του φασματογράφου είναι συνήθως διαφορετικός από εκείνον που χρησιμοποιείται για την EI, η πίεση λειτουργίας είναι υψηλότερη και η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. Ορισμένοι τύποι μορίων έχουν καλή απόδοση αρνητικών ιονικών φασμάτων μέσω της NCL, παρέχοντας μια άλλη εναλλακτική επιλογή για ανάλυση. Ωστόσο, τα περισσότερα συστήματα bench – top GC – MS δεν είναι ικανά για να λειτουργήσουν με την τεχνική CI.

Η σύγκριση των φασμάτων CI και EI παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6 με ένα βαρβιτουρικό με μοριακό βάρος 240. Η βασική κορυφή στο φάσμα CI είναι 241, η αναμενόμενη κορυφή (M+1). Υπάρχουν και κάποιες άλλες μικρές κορυφές, αλλά αυτό το φάσμα παρουσιάζει το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου CI, που είναι η εμφάνιση του μοριακού βάρους της ένωσης. Το φάσμα EI, από την άλλη πλευρά, παρουσιάζει πολύ μικρή ένταση για το μητρικό ιόν (Μοριακό Βάρος), με κορυφές από 140 ως 156. Αυτά τα θραύσματα ιόντων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την λήψη πληροφοριών σχετικά με τη δομή και δεν παρέχονται από το χημικό ιονισμό.



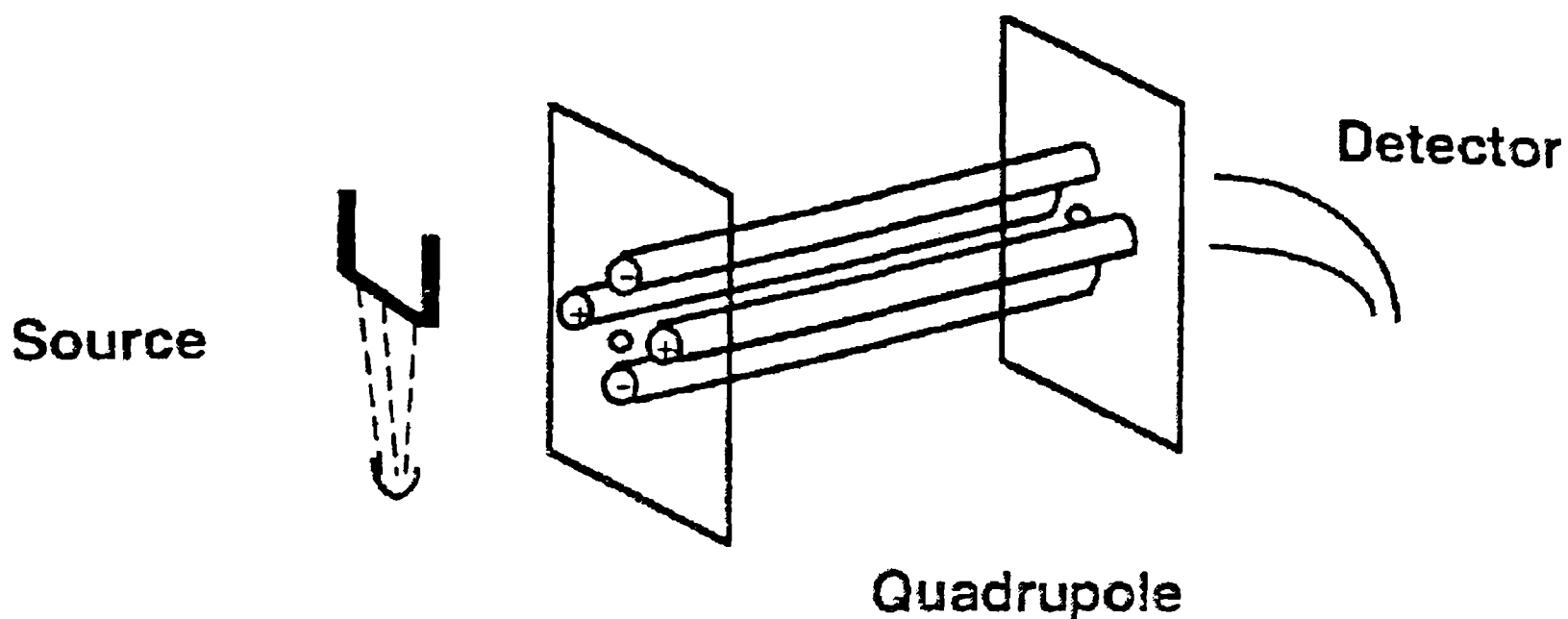


Σχήμα 4.6. Σύγκριση χημικού ιονισμού και ιονισμού με σύγκρουση με ηλεκτρόνιο ενός βαρβιτουρικού με μοριακό βάρος ίσο με 240($MW = 240$).

4.3.5 Αναλυτές και Ανιχνευτές

Μετά τον ιονισμό, τα φορτισμένα σωματίδια απωθούνται και έλκονται από φορτισμένους φακούς μέσα στον αναλυτή μάζας. Εδώ τα είδη των ιόντων διαχωρίζονται βάση της αναλογίας μάζα – φορτίο (m/z), είτε από μαγνητικά είτε από ηλεκτρικά πεδία. Οι χαρακτηριστικές συσκευές ανάλυσης μάζας για την GC – MS είναι τετράπολες ή ιονικές παγίδες.

Η τετράπολη συσκευή ανάλυσης μάζας, αποτελείται από τέσσερις ράβδους που είναι κάθετες η μια στην άλλη (βλέπε σχήμα 4.7). Μια συνεχής τάση εφαρμόζεται σε όλες τις ράβδους (οι προσκείμενες ράβδοι έχουν αντίθετες ενδείξεις) και η πολικότητα της τάσης αντιστρέφεται γρήγορα. Μια ραδιοσυχνότητα εφαρμόζεται επίσης στις τέσσερις ράβδους. Ανάλογα με το συνδυασμό της ραδιοσυχνότητας, τα ιόντα μόνο μιας αναλογίας μάζας – φορτίου θα περάσουν μέσω των ράβδων και θα φτάσουν στον ανιχνευτή. Τα ιόντα με άλλες αναλογίες m/z θα χτυπήσουν τις ράβδους και θα εκφορτιστούν.



ΣΧΗΜΑ 4.7. Τετράπολος αναλυτής μαζών.

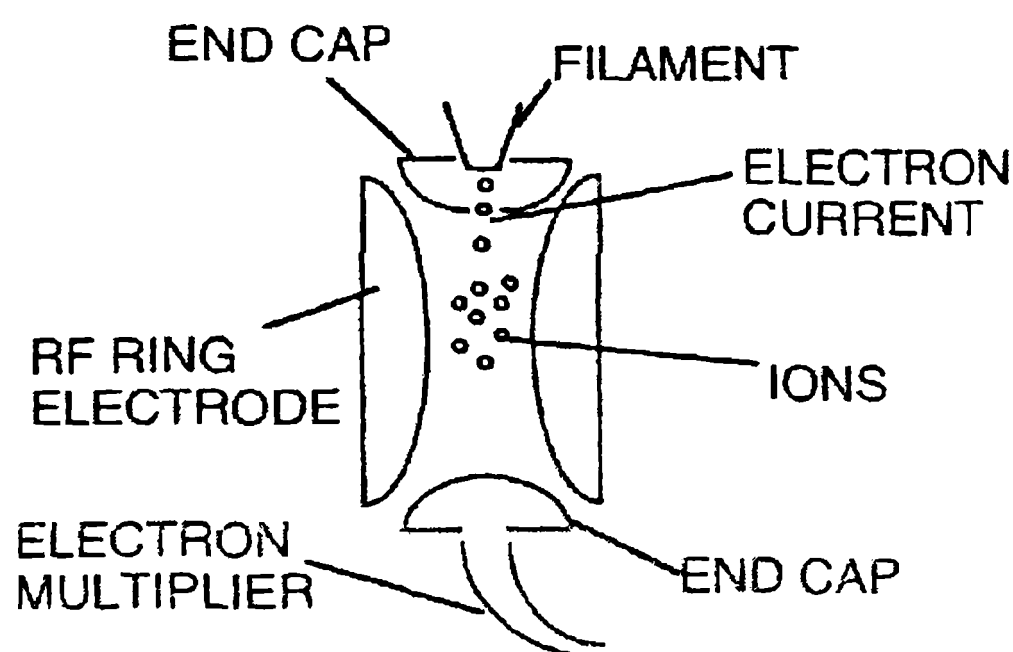
Η τετράπολη συσκευή ανάλυσης έχει τα πλεονεκτήματα της απλότητας, του μικρού μεγέθους, του μέτριου κόστους και της γρήγορης ανίχνευσης, τα οποία την καθιστούν ιδανική για τα συστήματα GC – MS. Έχει χαμηλή διαχωριστική ικανότητα, όταν συγκρίνεται με φασματογράφους μάζας διπλής εστίασης.

Το σχήμα 4.8 παρουσιάζει ένα αναλυτή μάζας, παγίδευσης ιόντων που αναπτύχθηκε συγκεκριμένα για το GC – MS. Είναι μια απλούστερη έκδοση τετράπολου στο οποίο το δακτυλιοειδές ηλεκτρόδιο, έχει μόνο μια ραδιοσυχνότητα εφαρμοσμένη σε αυτό και χρησιμεύει ουσιαστικά ως μονόπολο για να καθορίσει μια σταθερή περιοχή για φορτισμένα σωματίδια μέσα στο κυκλικό διάστημα των ηλεκτροδίων. Υπάρχουν δυο πλαστικά καπάκια στην κορυφή και στο κάτω μέρος του κυκλικού δακτυλιοειδούς ηλεκτροδίου. Το δείγμα από το GC εισέρχεται στο καπάκι της κορυφής· μερικές ενώσεις ιοντίζονται και παγιδεύονται έπειτα στις σταθερές τροχιές του δακτυλιοειδούς ηλεκτροδίου. Η ραδιοσυχνότητα μπορεί να αλλάξει έτσι ώστε να αποβάλλει τα ιόντα με τις επιλεγμένες αναλογίες m/z από την ιονική παγίδα και να περάσουν μέσα από το τελευταίο καπάκι του ανιχνευτή.

Οι ιονικές παγίδες είναι επίσης απλές στο σχέδιο, μέτριες στο κόστος και ικανές για γρήγορη ανίχνευση για τις εφαρμογές GC – MS. Τα φάσματα που παράγονται συχνά διαφέρουν από τα κλασσικά τετράπολα, και μερικά ιόντα μπορούν να υποβληθούν στις συγκρούσεις διαχωρισμού ιόντων/μορίων μέσα στην ιονική παγίδα.

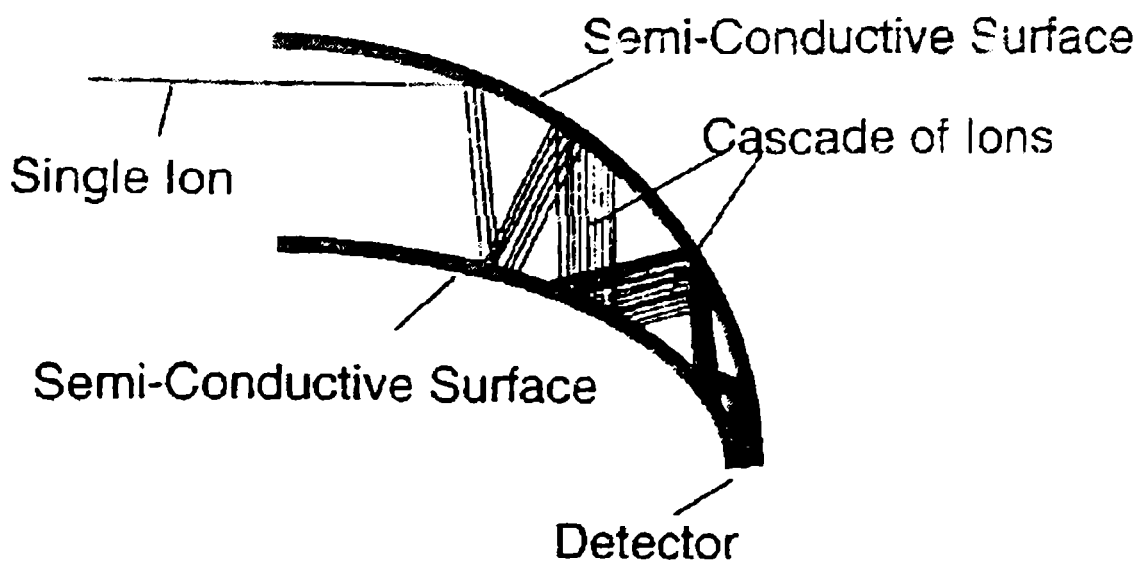
Μετά από τον χωρισμό των ιόντων που παράγονται, ένας ανιχνευτής, συνήθως ένας πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων, χρησιμοποιείται για να μετρήσει τα ιόντα και να δημιουργήσει ένα φάσμα μάζας. Ένας τέτοιος ανιχνευτής απεικονίζεται στο σχήμα 4.9, τα ιόντα από τον αναλυτή μάζας χτυπούν την ημι-αγώγιμη επιφάνεια και απελευθερώνουν διαδοχικές δέσμες ηλεκτρονίων. Αυτά επιταχύνονται από μια διαφορά δυναμικού σε άλλο τμήμα της ημιαγώγιμης επιφάνειας, όπου οδηγεί σε μία μεγαλύτερη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές ως ότου η ενίσχυση του σήματος εισόδου της αρχικής κορυφής, μεγαθύνεται για περίπου 1 εκατομμύριο φορές.

Ας σημειωθεί ότι ολόκληρο το σύστημα MS είναι υπό υψηλό κενό. Αυτό αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την αποφυγή απώλειας των φορτισμένων σωματιδίων κατά την σύγκρουση με άλλα ιόντα, μόρια, ή άλλες επιφάνειες.



Σχήμα 4.8. Παγίδα ιόντων – αναλυτής μαζών.

Το φάσμα της μάζας είναι απλά ένα διάγραμμα της έντασης των ιόντων ως συνάρτηση του m/z . Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, οι αναλογίες της έντασης ιόντων και του συγκεκριμένου m/z των παρόντων ειδών είναι μοναδικές για κάθε ένωση. Μπορούν να χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό του μοριακού βάρους και της χημικής σύνθεσης της κάθε ένωσης.



ΣΧΗΜΑ 4.9. Πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων.

4.4 Ιστορία

Αφότου ο J.J. Thompson χρησιμοποίησε έναν φασματογράφο μάζας για να χωρίσει ατομικά ισότοπα το 1913, το σύστημα MS αναπτύχθηκε αργά και βελτιώθηκε ως αναλυτικό εργαλείο. Αποδείχθηκε ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό των άγνωστων ενώσεων, καθώς επίσης και τη διευκρίνιση των δομών και των ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιήθηκε ευρέως για το χαρακτηρισμό των πετρελαιοειδών, και πιθανώς δεν θα είχε αυξηθεί εντυπωσιακά αν η αέρια χρωματογραφία δεν είχε εισαχθεί το 1952.

Η MS συνδέθηκε αρχικά με την αέρια χρωματογραφία το 1959 από τον Gohlke [6]. Τα πρώτα όργανα ήταν ακριβά, δυσκίνητα και σύνθετα, απαιτώντας ιδιαίτερη πείρα και συντήρηση για τη σωστή λειτουργία τους. Τα όργανα μαγνητικού τομέα ήταν ο δημοφιλέστερος τύπος συσκευής ανάλυσης.

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960, ήταν προφανές ότι η αέρια χρωματογραφία ήταν μια τεράστια αγορά αναλυτών και αναπτυσσόταν γρήγορα, αλλά κανένας ανιχνευτής αέριας χρωματογραφίας δεν παρείχε τόσες πολλές πληροφορίες όπως αυτές που ήταν διαθέσιμες από την MS. Έτσι δημιουργήθηκε το αποκλειστικό σύστημα GC – MS, όπου ένα καινούριο MS σχεδιάστηκε σαν ανιχνευτής για την αέρια χρωματογραφία.

Με τη διευκρίνιση ότι το στόμιο εισόδου θα ήταν ένας αέριος χρωματογράφος, οι απαιτήσεις της MS θα μπορούσαν να απλοποιηθούν. Το φάσμα μάζας θα μπορούσε να

περιοριστεί σε περίπου 600 Daltons· η χαμηλή ευκρίνεια ήταν ικανοποιητική διότι η αέρια χρωματογραφία διαθέτει δυνατότητες υψηλής ευκρίνειας, ώστε η κορυφή έκλουσης θα ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις «καθαρή». Το δύσκολο μέρος ήταν η ανάπτυξη των γρήγορων συσκευών ανίχνευσης (ενδεχομένως: 40 – 400 Daltons αρκετές φορές ανά δευτερόλεπτο). Τα τετράπολα, και αργότερα, τα συστήματα ιονικών παγίδων, ικανοποίησαν την ανάγκη αυτή.

4.5 Δυνατότητες GC – MS

Τα συστήματα GC – MS και τα πλεονεκτήματα των τεχνικών: η ικανότητα υψηλής ευκρίνειας και η ταχύτητα ανάλυσης της αέριας χρωματογραφίας διατηρούνται, ενώ η MS παρέχει τόσο τη θετική αναγνώριση όσο και την ποσοτική ανάλυση σε ppb.

4.5.1 Περιορισμοί των συστημάτων GC – MS

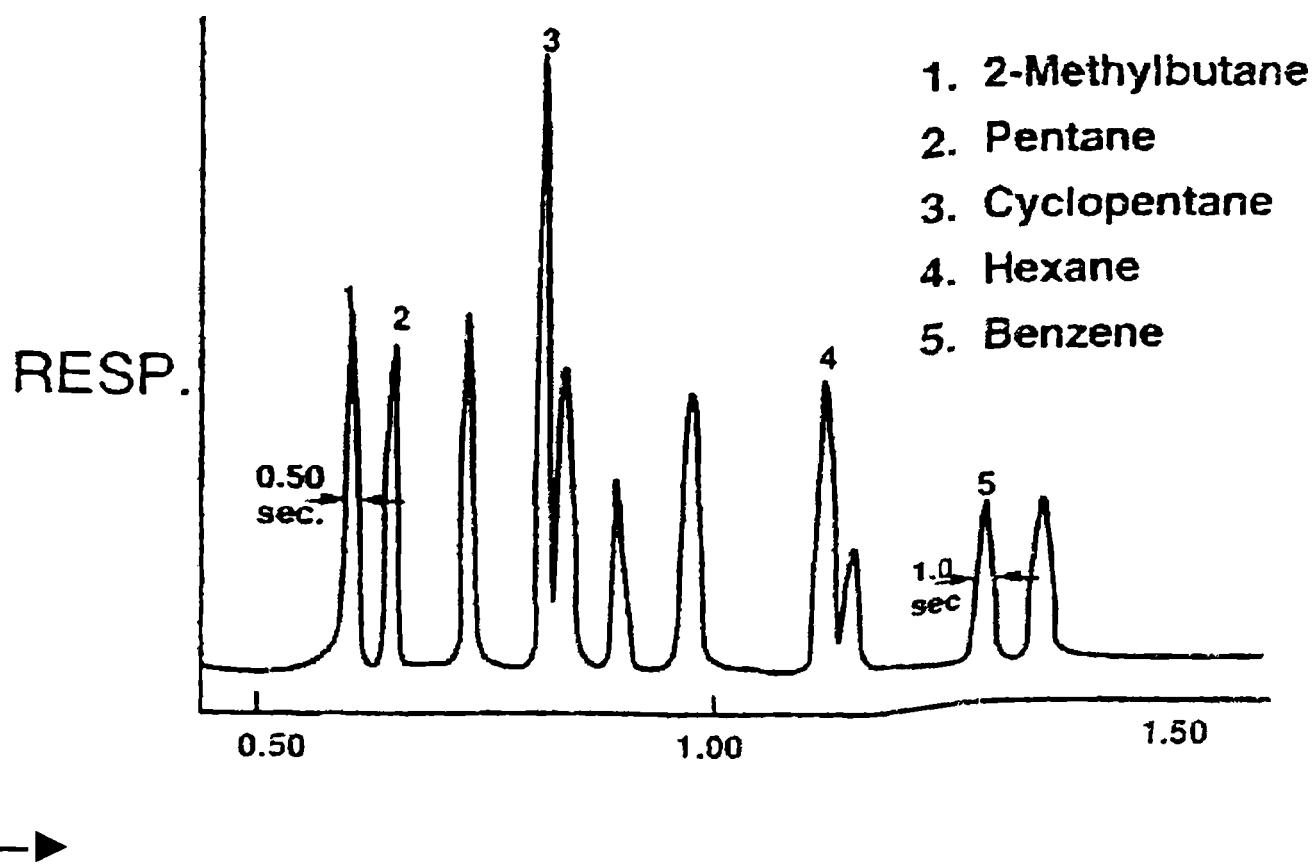
Τα όργανα GC – MS έχουν αρκετά μεγάλο κόστος είναι πολύπλοκα στη λειτουργία τους, και υπάρχει έλλειψη ειδικευμένων χειριστών GC – MS. Λίγα κολλέγια εκπαιδεύουν τους φοιτητές τους, στα συστήματα GC – MS, λόγω της έλλειψης συστημάτων για λόγους διδασκαλίας αλλά και έλλειψης πείρας των καθηγητών .

4.5.2 Ανάλυση στοιχείων

Ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα, ενός δείγματος υδατανθράκων που παίρνουμε με GC – MS, έχει την ίδια εμφάνιση όπως θα είχε και με τον FID (ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας) (δείτε σχ. 4.9). Σημειώνεται η μικρού πλάτους κορυφή, συνήθως περίπου 1 δεύτερο ή λιγότερο στο μισό ύψος. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα MS πρέπει να ανιχνεύσει την κορυφή του αέριου χρωματογράφου 10 φορές, προκειμένου να αποκτηθεί ένα καλό φάσμα ανά δευτερόλεπτο.

Το σχήμα 4.11 παρουσιάζει ένα προτεινόμενο σχηματισμό για τον τεμαχισμό του κανονικού εξανίου (κορυφή 4 στο σχ. 4.10), στην ιονική πηγή ενός συστήματος GC – MS. Ένα ηλεκτρόνιο χτυπά το μητρικό μόριο, εκτινάσσει ένα ηλεκτρόνιο και παράγει το μοριακό ιόν

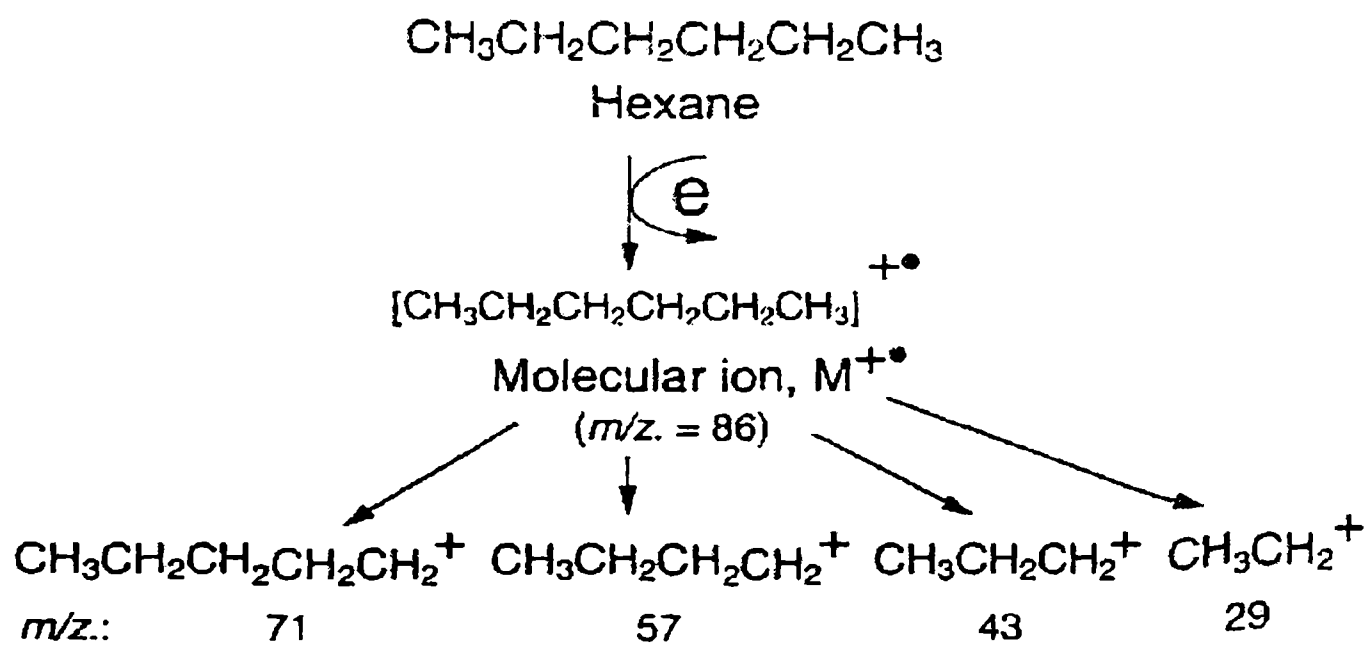
($m/z=86$). Αυτό το είδος δεν είναι



σταθερό, ωστόσο,

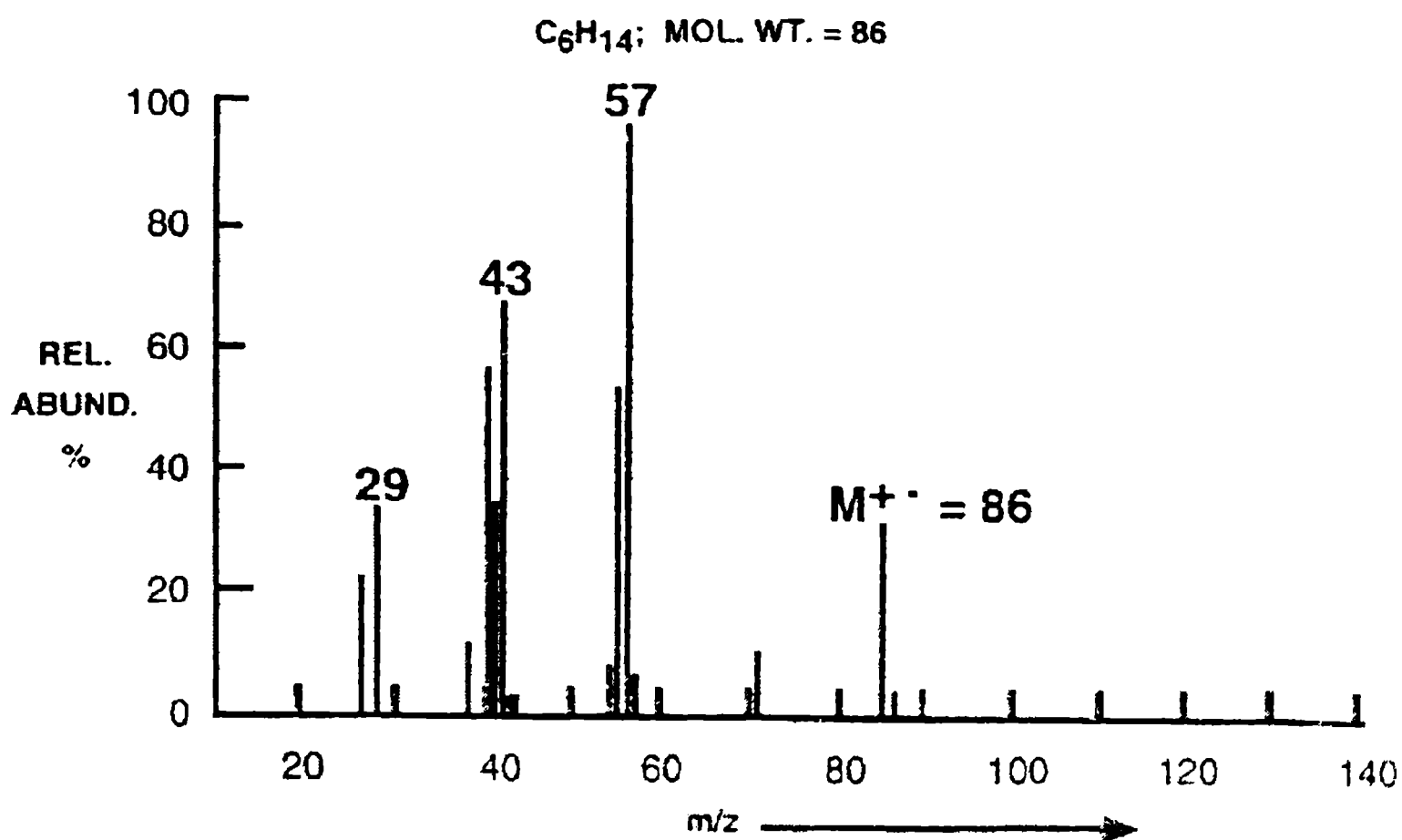
TIME (min) →

Σχήμα 4.10. Total ion chromatogram (TIC) of a hydrocarbon mixture.



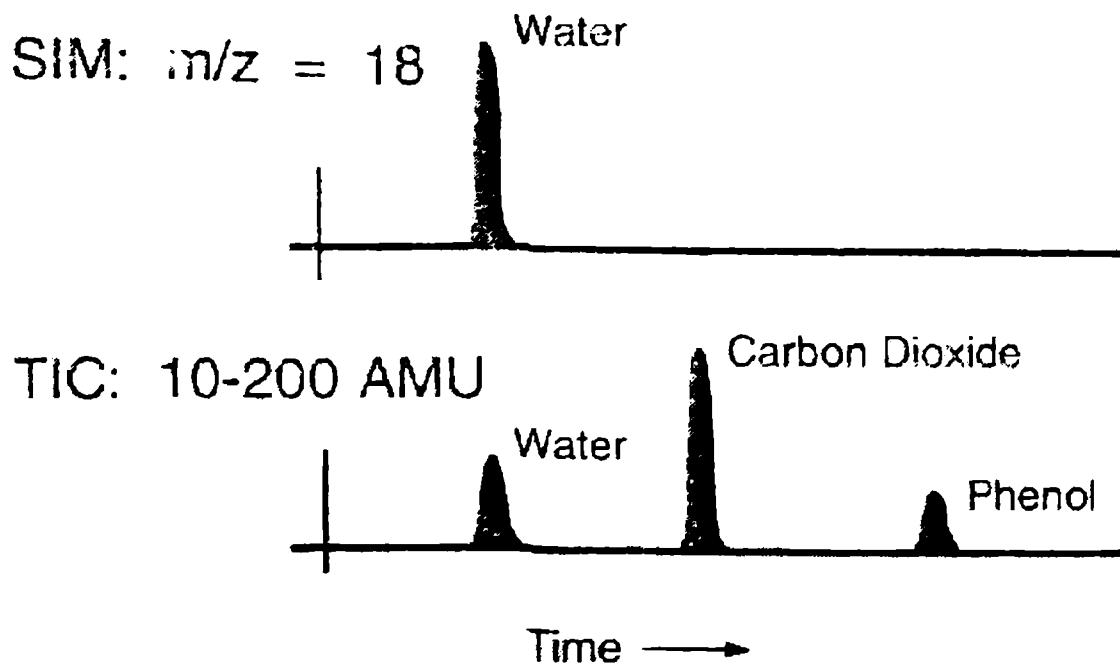
ΣΧΗΜΑ 4.11. Θραύση εξανίου σε φασματογράφο μάζας (EI).

αποσυντίθεται γρήγορα σε πιο σταθερά θραύσματα· στην περίπτωση αυτή m/z είναι 71, 57, 43, και 29 Daltons. Εκείνα τα θραύσματα με την υψηλότερη ένταση, $m/z=57$, σχηματίζουν την βασική κορυφή και έτσι αυτή η κορυφή σχεδιάζεται ως το 100% της κλίμακας του φάσματος. Οι άλλες κορυφές σχεδιάζονται σε σύγκριση με την βασική κορυφή, και το αποτέλεσμα είναι ένα χαρακτηριστικό φάσμα μάζας του κανονικού εξανίου. (δείτε σχ. 4.12)



ΣΧΗΜΑ 4.12. Φάσμα μάζας του εξανίου (EI).

Τα δεδομένα στο φάσμα μπορούν να σχεδιαστούν με δύο τρόπους, είτε ως συνολική ανίχνευση (TIC – συνολικό ιονικό χρωματογράφημα) είτε ως μικρός αριθμός μεμονωμένων ιόντων (SIM – Επιλεκτικός έλεγχος ιόντων) χαρακτηριστικός για συγκεκριμένες ενώσεις (δείτε σχ. 4.13). Ένα συνολικό ιονικό χρωματογράφημα χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τις άγνωστες ενώσεις. Μια συγκεκριμένη περιοχή μάζας ανιχνεύεται, για παράδειγμα από 40 ως 400 Daltons. Όλες οι κορυφές αναφέρονται, έτσι ώστε τα φάσματα μάζας να μπορούν να ανακτηθούν από τον υπολογιστή και να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν κάθε κορυφή. Η βάση δεδομένων του υπολογιστή συγκρίνει γρήγορα κάθε άγνωστο φάσμα με 150.000 φάσματα, που αναφέρονται στα αρχεία του. Το ταίριασμα των φασμάτων απαιτεί μόνο μερικά δευτερόλεπτα με τα πιο σύγχρονα συστήματα δεδομένων, επιτυγχάνοντας την επιθυμητή ποιοτική ανάλυση.



ΣΧΗΜΑ 4.13. Σύγκριση του TIC και SIM.

Στην μέθοδο παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων (SIM) ωστόσο, μόνο ένας μικρός αριθμός ιόντων ελέγχεται. Ο ρυθμός απόκτησης δεδομένων είναι ταχύτερος· έτσι τα ποσοτικά δεδομένα είναι καλύτερα και η ευαισθησία βελτιώνεται αρκετά. Η SIM δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις ποιοτικές αναλύσεις (δεν ανιχνεύονται όλες οι μάζες), αλλά είναι ο καλύτερος τρόπος για την ανίχνευση ιχνών των ενώσεων που στοχεύουμε, συχνά σε ppb.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^ο : Περιγραφή της περιοχής που μελετήθηκε

Η περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας αφορά την πόλη του Μεσολογγίου και συγκεκριμένα τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης και τον τρόπο που αυτός συγκρατεί μια κατηγορία 32 οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων που φτάνουν σε αυτόν μέσω του αποχετευτικού συστήματος και των όμβριων υδάτων. Έτσι, επιλέχθηκαν τρία σημεία μηνιαίας δειγματοληψίας για χρονικό διάστημα πέντε μηνών: η είσοδος και η έξοδος του βιολογικού καθαρισμού καθώς και ένα σημείο του τμήματος της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας που απορρέουν τα επεξεργασμένα λύματα του βιολογικού καθαρισμού.

Το Μεσολόγγι βρίσκεται Νότια στο νομό Αιτωλνίας (μεγαλύτερος σε έκταση νομός της Ελλάδας), με πληθυσμό 18.121 κατοίκων. Στην εικόνα 1 παρατηρούμε δορυφορικά τα σημεία από τα οποία πάρθηκαν τα δείγματα επί πέντε μήνες για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Δηλαδή, την είσοδο και έξοδο του βιολογικού καθαρισμού καθώς και το τμήμα εκείνο της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας που διοχετεύονται τα επεξεργασμένα λύματα του βιολογικού καθαρισμού της περιοχής του Μεσολογγίου. Εκτενέστερα στα δυτικά μας, παρατηρούμε την πόλη του Μεσολογγίου, νότια ένα κομμάτι της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας, ανατολικά και βόρεια εκτάσεις με μικρούς οικισμούς, που μακραίνουν στο άνοιγμα της πόλης.

Η λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας βρίσκεται σε γεωγραφικό πλάτος μεταξύ 38°18' και 38°22' και γεωγραφικό μήκος μεταξύ 20°26' και 21°29' και αποτελεί το νοτιο-ανατολικό άκρο του ευρύτερου οικοσυστήματος της λιμνοθάλασσας του Μεσολογγίου-Αιτωλικού, καλύπτοντας μία έκταση 2.500 he περίπου. Λόγω της κατασκευής οδικού δρόμου, το 1885 η λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας διαχωρίζεται από το υπόλοιπο οικοσύστημα. Η Κλείσοβα χαρακτηρίζεται ως μικρού βάθους λιμνοθάλασσα, με μέσο βάθος 0.5m. Στα τέλη της δεκαετίας του '60, η λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας διαχωρίζεται τεχνητά σε δύο μέρη, την Δυτική Κλείσοβα (περίπου 1.900 he) και την Ανατολική Κλείσοβα (περίπου 600 he). Ο λόγος για τον οποίο διαχωρίστηκε η ενιαία λιμνοθάλασσα ήταν για να διευκολύνει τη μεταφορά προς τη θάλασσα των εκροών των επεξεργασμένων οικιακών αποβλήτων της

πόλης του Μεσολογγίου. Η Δυτική Κλείσοβα διαχωρίζεται επίσης τεχνητά σε πέντε υπολεκάνες.

Η λιμνοθάλασσα του Μεσολογγίου-Αιτωλικού είναι ιδιαίτερως σημαντική για τους κατοίκους της περιοχής που ασχολούνται με το ψάρεμα, αλλά δυστυχώς τα τελευταία χρόνια απειλείται συνεχώς από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Ειδικότερα, η λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας, δέχεται τις εκροές του αστικού βιολογικού καθαρισμού, καθώς και τα απορρίμματα των κατοίκων (κυρίως στην Δυτική Κλείσοβα) και αρδευτικές απορροές με αποτέλεσμα να παρουσιάζει σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, το οποίο συνεχώς αυξάνεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Ο βιολογικός καθαρισμός αποβάλλει στην Ανατολική Κλείσοβα. Η κύρια αιτία επιδείνωσης του προβλήματος είναι η συνεχιζόμενη επέκταση της πόλης του Μεσολογγίου.



Εικόνα 1: Δορυφορική άποψη της περιοχής που μελετήθηκε

Στην εικόνα 2 παρατηρούμε μια δορυφορική κάτοψη του βιολογικού καθαρισμού. Νότιο-δυτικά βλέπουμε την επισήμανση με την είσοδο λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού ενώ βόρειο-ανατολικά βλέπουμε την επισήμανση με την έξοδο λυμάτων του βιολογικού καθαρισμού που μέσω ενός μικρού καναλιού οδηγούνται στη λιμνοθάλασσα .



Εικόνα 2: δορυφορική κάτοψη του βιολογικού καθαρισμού του Μεσολογγίου

Είναι άξιο να αναφερθεί εδώ και το προφίλ της Δ.Ε.Υ.Α.Μ. (Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης - Αποχέτευσης Μεσολογγίου), αντλούμενο ευγενικά από το δικτυακό ιστό της (www.deyam.gr).

Η Δ.Ε.Υ.Α.Μ. (Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης - Αποχέτευσης Μεσολογγίου) ιδρύθηκε το 1993.

Αντικείμενο της Δ.Ε.Υ.Α.Μ. είναι ο προγραμματισμός, η μελέτη - κατασκευή, η λειτουργία συντήρηση, η εκμετάλλευση και διοίκηση της ύδρευσης και αποχέτευσης. Το αντικείμενο αυτό μπορεί να διευρυνθεί και με το έργο συγκέντρωσης, μεταφοράς και διάθεσης απορριμμάτων της περιοχής αρμοδιότητας της Δ.Ε.Υ.Α.Μ. (Σήμερα λειτουργεί ο ΧΥΤΑ Μεσολογγίου).

Στην περιουσία της Δ.Ε.Υ.Α.Μ. ανήκουν:

* Τα έργα ύδρευσης και αποχέτευσης της περιοχής αρμοδιότητας της επιχείρησης, τα οποία εκτελέστηκαν ή θα εκτελεστούν με βάση εγκεκριμένες μελέτες.

* Όλοι οι υπόνομοι που υπάρχουν και οι εγκαταστάσεις ύδρευσης και αποχέτευσης ακαθάρτων και όμβριων υδάτων.

* Όλοι οι υπόνομοι ή ανοικτοί αγωγοί που εκβάλουν άμεσα ή έμμεσα στο δίκτυο.

* Οι μονάδες επεξεργασίας πόσιμου ύδατος και υγρών αποβλήτων.

Η Δ.Ε.Υ.Α.Μ. στα χρόνια λειτουργίας της μέχρι σήμερα βασικά ανταποκρίθηκε στους στόχους για τους οποίους ιδρύθηκε και τις ανάγκες που χρειάστηκε να καλύψει. Με την επέκταση και τον εκσυγχρονισμό των έργων ύδρευσης, αποχέτευσης και διάθεσης των λυμάτων (υδροδότηση από Εύηνο, κατασκευή και επέκταση δικτύων αποχέτευσης όμβριων και ακαθάρτων, αναβάθμιση του βιολογικού καθαρισμού, επεκτάσεις των δικτύων ύδρευσης για την κάλυψη αναγκών σε συνοικισμούς του Δήμου), με την κατανάλωση καλής ποιότητας πόσιμου νερού, τη σύγχρονη διαχείριση και γενικά με την παροχή ποιοτικά καλύτερων υπηρεσιών στους δημότες.

Η Δ.Ε.Υ.Α.Μ. εκτός της ιεράς πόλης του Μεσολογγίου που αναφέρεται παρακάτω, διαχειρίζεται και διάφορες άλλες τοπικές κοινωνίες της περιοχής (Ευηνοχώρι, Άγιος Γεώργιος και Άγιος Θωμάς) :

Στην εικόνα 3 βλέπουμε τα προσδιορισμένα σημεία που αναφέραμε παραπάνω εκτενέστερα. Εδώ φαίνεται καλύτερα το τμήμα της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας που απορρέουν τα επεξεργασμένα λύματα του βιολογικού καθαρισμού της πόλης του Μεσολογγίου. Από αυτήν την περιοχή, πάρθηκε ένα μέρος των δειγμάτων (ένα κάθε μήνα),

το οποίο συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα δείγματα που πάρθηκαν από τον βιολογικό καθαρισμό, μας βοήθησε στην παρακολούθηση και καταγραφή των συγκεντρώσεων κάποιων ρύπων, που σχετίζονται με τις ανθρωπογενής δραστηριότητες και που μέσω των λυμάτων, φτάνουν στο βιολογικό καθαρισμό. Ο λόγος για τον οποίον επιλέξαμε την συγκεκριμένη περιοχή για την λήψη του τρίτου δείγματος μηνιαίως (μετά την είσοδο και την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού) είναι επειδή στην περιοχή αυτή γίνεται η απόρριψη των επεξεργασμένων λυμάτων από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού .



Εικόνα 3: Δορυφορική άποψη της περιοχής που μελετήθηκε

Κεφάλαιο 2° : Αναλυτική διαδικασία

2.1 Δειγματοληψία

Κάθε μήνα και για πέντε συνεχής μήνες για το χρονικό διάστημα από τον Μάιο του 2008 έως τον Οκτώβριο του 2008 λαμβάνονταν τρία δείγματα νερού: ένα από την λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας, από το οποίο συλλέγαμε 500ml διαλύματος, στη συνέχεια από τον βιολογικό καθαρισμό της πόλης του Μεσολογγίου, από τον οποίο παίρναμε με τη βοήθεια ενός αυτοσχέδιου δειγματολήπτη, 200ml διαλύματος από την είσοδο του και 250ml από την έξοδο του. Κατά την επιστροφή, τα δείγματα φυλάσσονταν σε ψυγείο στους 4°C, στο εργαστήριο χημείας.

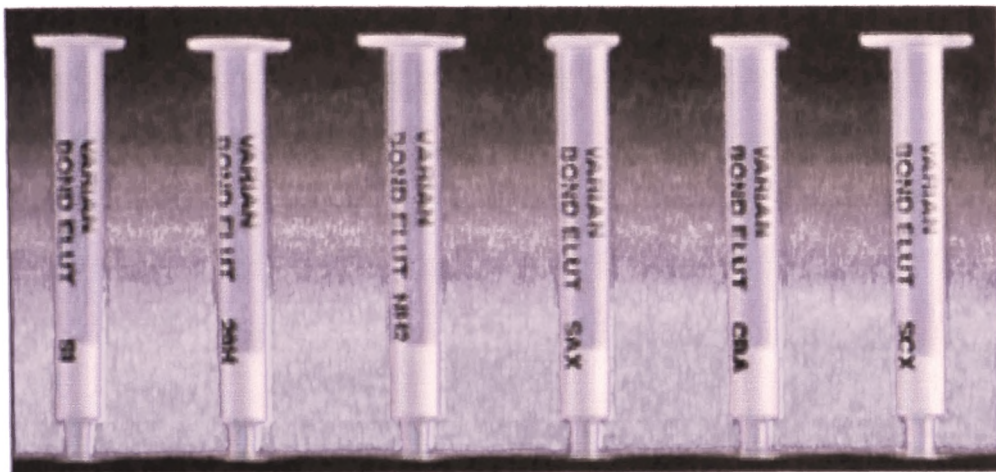
- Όγκος διαλύματος νερού από τη λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας: 500 ml
- Όγκος διαλύματος νερού από την είσοδο του βιολογικού καθαρισμού: 200 ml.
- Όγκος διαλύματος νερού από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού: 250 ml

Περιγράφοντας λοιπόν την κατασκευή που δημιουργήσαμε στα χημικά εργαστήρια για την καλύτερη απόδοση της πειραματικής μελέτης, θα αναλύσουμε την διαδικασία που ακολουθήσαμε με τους όγκους διαλυμάτων που προαναφέραμε.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΙΣΟΔΟ – ΕΞΟΔΟ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΗΣ ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑΣ ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ	
1 ^η	24-05-2007
2 ^η	23-06-2007
3 ^η	20-07-2007
4 ^η	30-08-2007
5 ^η	27-09-2007

2.2 Εκχύλιση υγρής-στερεάς φάσης

Αρχικά αφού τοποθετήθηκε η στήλη εκχύλισης στη συσκευή της εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης έγινε η προετοιμασία της στήλης. Με την βοήθεια σιφωνίου προστέθηκαν 5ml οξικού αιθυλεστέρα και με ροή 1ml/min πέρασαν μέσα από τη στήλη υπό κενό. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5ml μεθανόλης και τέλος 5ml απιονισμένου νερού, με την ίδια διαδικασία. Εν συνεχεία, και πριν στεγνώσει η στήλη εκχύλισης προστέθηκαν τα 500ml του δείγματος νερού, ενώ ταυτόχρονα ανοίξαμε την βρύση του κενού ώστε η ροή να γίνει 10ml/min. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα: της εισόδου και της εξόδου από το βιολογικό καθαρισμό και της λιμνοθάλασσας.



Εικόνα 4: Στήλες εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης.

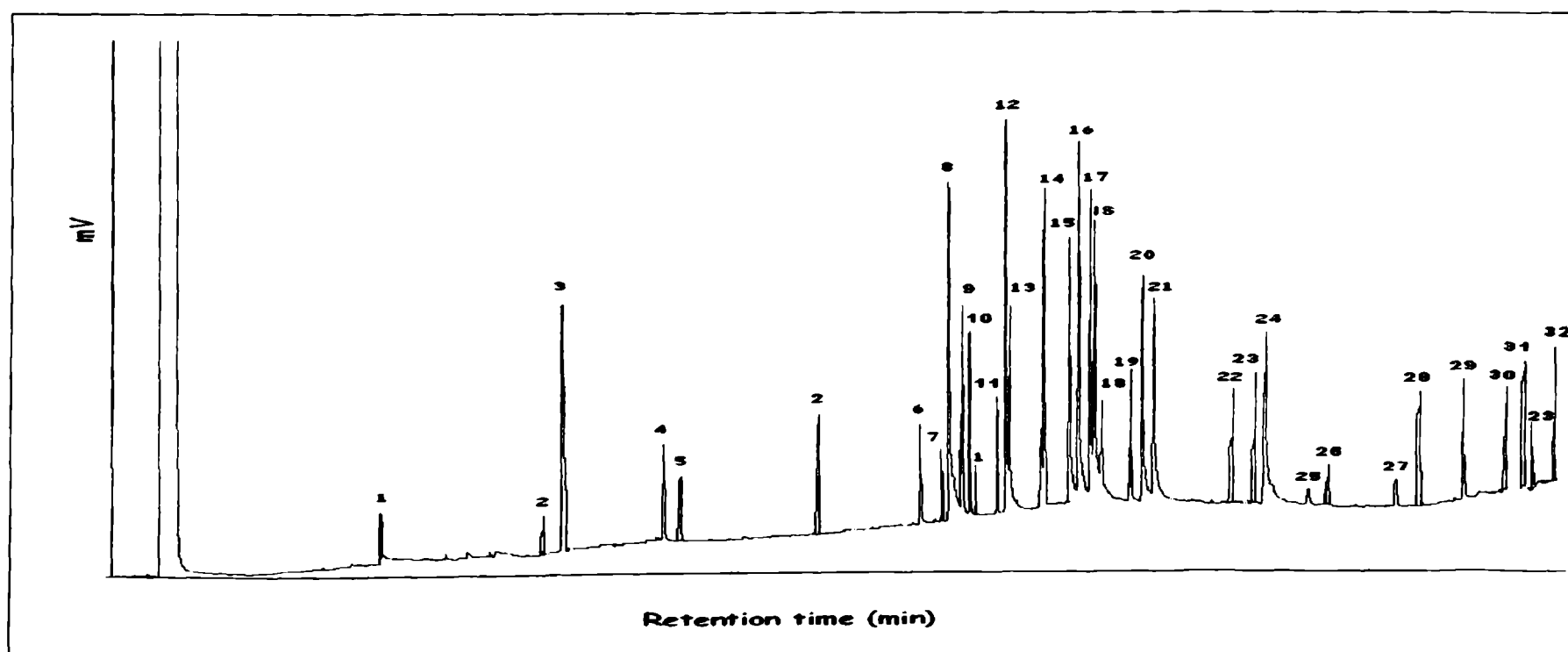
Μετά το τέλος της εκχύλισης, έγινε έκπλυση της στήλης με 6ml απιονισμένου νερού και η στήλη παρέμεινε στη συσκευή υπό κενό για αρκετό χρόνο ούτως ώστε να στεγνώσει. Τέλος, η στήλη τοποθετούνταν σε ρεύμα αζώτου (N_2) για δεκαπέντε λεπτά για την απομάκρυνση κάθε ίχνους υγρασίας και τοποθετούνταν στην κατάψυξη στους $-4^{\circ}C$ μέχρι να γίνει η έκλουση.

Αξίζει να σημειωθεί πως στις περιπτώσεις που τα στερεά σωματίδια από τα δείγματα, δεν επέτρεπαν την εύκολη ροή στη στήλη εκχύλισης(με τη μέθοδο εκχύλισης υγρής-στερεάς φάσης), γινόταν διήθηση πριν την πραγματοποίηση της εκχύλισης.

Η έκλουση των ουσιών έγινε με 5ml οξικού αιθυλεστέρα και επαναλήφθηκε δύο φορές. Το δείγμα συμπυκνώθηκε με τη βοήθεια αζώτου (N_2) σε όγκο 0,1 ml, προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο και έγινε ένεση στον αέριο χρωματογράφο.

2.3 Συνθήκες χρωματογραφικής ανάλυσης

Για τον προσδιορισμό των παρασιτοκτόνων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Shimadzu 17A, με ανιχνευτή θερμοιονιζόμενης φλόγας (FTD) και τριχοειδή στήλη Equity-1 (30m x 0.25mm x 0.25μm) που περιέχει διμέθυλπολυσιλοξάνιο με θερμοκρασιακό πρόγραμμα : 55 °C (2min) στους 210 °C (20 min) με ρυθμό ανόδου 5 °C /min και στη συνέχεια στους 270 °C (4 min) με 20 °C /min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα τύπου split/splitless ήταν 220 °C. Ήλιο (He) χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο με ροή 25cm/sec. Το ήλιο χρησιμοποιήθηκε και ως βοηθητικό αέριο (make up) με ροή 25 ml/ min. Τα αέρια του ανιχνευτή ήταν υδρογόνο (60 kPa) και αέρας (45 kPa) ενώ η θερμοκρασία του ήταν στους 290 °C. 1.5 μl του δείγματος εισάγονταν στον χρωματογράφο ενώ οι ποσοτικοί υπολογισμοί των παρασιτοκτόνων έγιναν με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου.



1.Diuron	2.Isoproturon	3.dichlorvos	4.EPTC	5.DEA
6.trifluralin	7.dimethoate	8.carbofuran	9.simazine	10.atrazine
11.pyrimethalin	12.s-metolachlor	13.diazinon	14.parathion methyl	15.chloropyrifos methyl
16.malaoxon	17.alachlor	18.pirimiphos methyl	19.fenthion	20.chloropyrifos
21.triadimefon	22.penconazole	23.chlorfenviphos	24.quinalphos	25.methidathion
26.cyproconazole	27.fenthion sulfoxide	28.triazophos t.mixt.	29.tebuconazole	30.azinphos methyl
31.phosalone	32.pyrazophos	fenitrothion (IS)		

Σχήμα 2.1: Χρωματογράφημα GC-FTD πρότυπου διαλύματος των 32 προς ανίχνευση παρασιτοκτόνων και μεταβολιτών τους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στους πίνακες 1,2 και 3, ακολουθούν οι συγκεντρώσεις σε ppt (ng/L) 34 οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων που ανιχνεύθηκαν, στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού του Μεσολογίου, στην έξοδό του, καθώς και στη λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας, για τους μήνες Μάιο, Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο και Σεπτέμβριο 2007. Παράλληλα παρατίθεται η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή για κάθε οργανοφωσφορικό παρασιτοκτόνο ξεχωριστά για κάθε ένα από τα 3 σημεία μετρήσεων.

ΕΙΣΟΔΟΣ	ΜΑΙΟΣ	ΙΟΥΝΙΟΣ	ΙΟΥΛΙΟΣ	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	MIN	MAX	AVER.
Isoproturon	2170.62	3251.33	1348.55	1212.07	1319.74	1212.07	3251.33	1860.46
dichlorvos	55.01	33.40	<LOD	<LOD	<LOD	33.40	55.01	44.21
EPTC	543.15	6369.00	8301.63	11527.00	5395.93	543.15	11527.00	6427.34
DEA	5472.78	27606.99	468.60	701.95	375.70	375.70	27606.99	6925.20
trifluralin	8538.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8538.83	1707.77
dimethoate	0.00	1461.70	166.35	224.88	376.39	0.00	1461.70	445.86
carbofuran	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
simazin	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
atrazin	461.46	18464.48	2304.83	2572.08	1117.22	461.46	18464.48	4984.01
Diuron	0.00	0.00	0.00	613.47	0.00	0.00	613.47	122.69
pyrimethalin	1379.75	8549.18	937.34	849.91	1072.32	849.91	8549.18	2557.70
S-metolachlor	0.00	0.00	1021.00	21075.99	0.00	0.00	21075.99	4419.40
diazinon	128830.40	880546.71	53307.41	1853.60	35910.45674	1853.60	880546.71	220089.71
carbofuran-3-keto	0.00	0.00	0.00	1601.14	52443.99	0.00	52443.99	10809.02
carbofuran-3-hydroxy	25353.48	51271.61	19187.06	38743.25	45344.06	19187.06	51271.61	35979.89
parathion methyl	148.18	391.02	227.86	115.46	121.44	115.46	391.02	200.79
chloropyrifos methyl	96.78	332.07	57.15	72.25	55.78	55.78	332.07	122.81
malaoxon	131.18	714.29	108.50	120.79	109.52	108.50	714.29	236.86
alachlor	249.10	4068.87	278.75	464.62	173.75	173.75	4068.87	1047.02
pirimiphos methyl	180.37	319.81	108.40	147.55	77.95	77.95	319.81	166.81
fenthion	39.53	79.41	24.73	<LOD	<LOD	24.73	79.41	47.89
chloropyrifos	0.00	0.00	229.85	<LOD	<LOD	0.00	229.85	76.62
triadimefon	0.00	3201.05	0.00	532.27	352.23	0.00	3201.05	817.11

penconazol	946.14	0.00	518.91	0.00	148.30	0.00	946.14	322.67
quinalphos	0.00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.00	0.00	0.00
methidathion	63.27	161.54	55.70	39.32	0.00	0.00	161.54	63.96
cyproconazol	371.69	4996.12	579.18	591.31	1826.66	371.69	4996.12	1672.99
fenthion sulfoxide	55.83	364.09	25.02	28.14	<LOD	25.02	364.09	118.27
triazophos t.mixt.	0.00	0.00	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00	0.00
tebuconazol	5021.42	13512.55	4477.33	3458.42	3480.21	3458.42	13512.55	5989.99
azinphos methyl	520.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	520.94	104.19
phosalone	489.91	26.66	0.00	0.00	133.30	0.00	489.91	129.97
chlorfenviphos	0.00	116.44	30.47	47.08	73.16	0.00	116.44	53.43
pyrazophos	774.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	774.86	154.97

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού για τους μήνες Μάιο έως Σεπτέμβρη 2007, ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή σε ρρτ.

ΕΞΟΔΟΣ	ΜΑΙΟΣ	ΙΟΥΝΙΟΣ	ΙΟΥΛΙΟΣ	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	MIN	MAX	AVER.
Isoproturon	1454.57	2142.32	950.55	997.22	909.67	909.67	2142.32	1290.87
dichlorvos	<LOD	<LOD	<LOD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
EPTC	300.00	3260.25	4409.115047	62.22	0.00	0.00	4409.12	1606.32
DEA	3723.99	1414.13	340.56	182.14	0.00	0.00	3723.99	1132.16
trifluralin	1580.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1580.66	316.13
dimethoate	0.00	0.00	0.00	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00
carbofuran	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
simazin	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
atrazin	86.84	461.24	1186.13	176.46	141.05	86.84	1186.13	410.34
Diuron	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
pyrimethalin	948.391998	3735.49	680.41	748.37	882.779	680.41	3735.49	1399.09
S-metolachlor	0.00	0.00	497.82	92.86	0.00	0.00	497.82	118.14
diazinon	19797.67	235302.26	21303.05	1001.86	12099.59	1001.86	235302.26	57900.89
carbofuran-3-keto	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
carbofuran-3-hydroxy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
parathion methyl	0.00	137.89	<LOD	0.00	0.00	0.00	137.89	34.47
chloropyriphos methyl	<LOD	113.83	<LOD	<LOD	<LOD	113.83	113.83	113.83
malaoxon	41.97	179.24	<LOD	0.00	0.00	0.00	179.24	55.30

alachlor	0.00	305.50	171.80	<LOD	<LOD	0.00	305.50	159.10
pirimiphos methyl	<LOD	0.00	10.13	0.00	0.00	0.00	10.13	2.53
fenthion	0.00	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.00	0.00	0.00
chloropyriphos	0.00	0.00	0.00	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00
triadimefon	0.00	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
penconazol	662.35	0.00	321.65	0.00	104.60	0.00	662.35	217.72
quinalphos	0.00	<LOD	<LOD	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00
methidathion	0.00	80.78	37.97	<LOD	0.00	0.00	80.78	29.69
cyproconazol	259.33	1835.01015	329.69	460.43	1489.59	259.33	1835.01	874.81
fenthion sulfoxide	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
triazophos t.mixt.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tebuconazol	3764.48	7084.22	3198.22	3069.30	2775.74	2775.74	7084.22	3978.39
azinphos methyl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
phosalone	53.31	0.00	0.00	0.00	75.80	0.00	75.80	25.82
chlorfenviphos	0.00	59.09	23.79	33.46	45.10	0.00	59.09	32.29
pyrazophos	70.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	70.82	14.16

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού για τους μήνες Μάιο έως Σεπτέμβρη 2007, ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή σε ppb.

ΛΙΜΝΟΘΑΛΑΣΣΑ	ΜΑΙΟΣ	ΙΟΥΝΙΟΣ	ΙΟΥΛΙΟΣ	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	MIN	MAX	AVER.
Isoproturon	1370.24	923.56	410.59	656.27	498.02	410.59	1370.24	771.74
dichlorvos	0.00	0.00	<LOD	0.00	<LOD	0.00	0.00	0.00
EPTC	137.75	0.00	0.00	36.24	4402.82	0.00	4402.82	915.36
DEA	0.00	561.12	765.41	155.44	0.00	0.00	765.41	296.39
trifluralin	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
dimethoate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
carbofuran	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
simazin	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
atrazin	0.00	0.00	106.17	25.95	27.65	0.00	106.17	31.95
Diuron	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
pyrimethalin	903.62	456.25	275.53	289.72	309.79	275.53	903.62	446.98
S-metolachlor	0.00	0.00	0.00	42.95	164.02	0.00	164.02	41.39
diazinon	9499.11	4658.52	1991.39	473.17	1125.74	473.17	9499.11	3549.59
carbofuran-3-keto	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
carbofuran-3-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

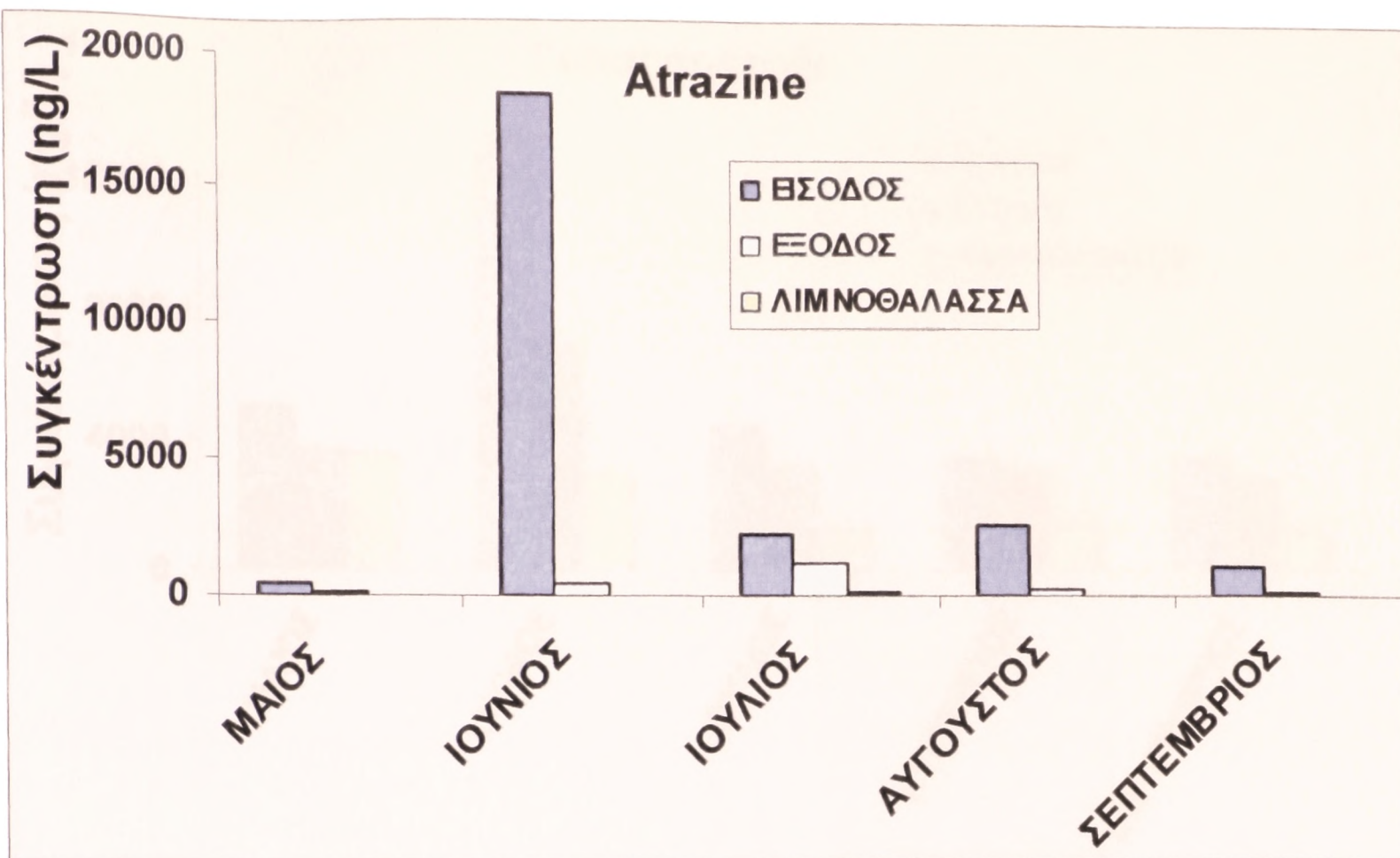
hydroxy								
parathion methyl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
chloropyriphos methyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.62	10.62	10.62	10.62
malaoxon	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
alachlor	<LOD	41.15	<LOD	<LOD	<LOD	41.15	41.15	41.15
pirimiphos methyl	<LOD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
fenthion	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.00	2.00	2.00	2.00
chloropyriphos	0.00	0.00	0.00	<LOD	<LOD	0.00	0.00	0.00
triadimefon	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
penconazol	0.00	0.00	0.00	0.00	64.62	0.00	64.62	12.92
quinalphos	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.00	0.00	0.00
methidathion	38.45	31.84	<LOD	<LOD	<LOD	31.84	38.45	35.14
cyproconazol	551.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	551.36	110.27
fenthion sulfoxide	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
triazophos t.mixt.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tebuconazol	3616.17	3048.99	1343.50	1383.52	1210.43	1210.43	3616.17	2120.52
azinphos methyl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
phosalone	<LOD	0.00	0.00	29.57	50.60	0.00	50.60	20.04
chlorfenviphos	0.00	14.94	9.44	17.44	47.84	0.00	47.84	17.93
pyrazophos	21.32	0.00	0.00	0.00	38.42	0.00	38.42	11.95

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στην λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας για τους μήνες Μάιο έως Σεπτέμβρη 2007, ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή σε ρρτ

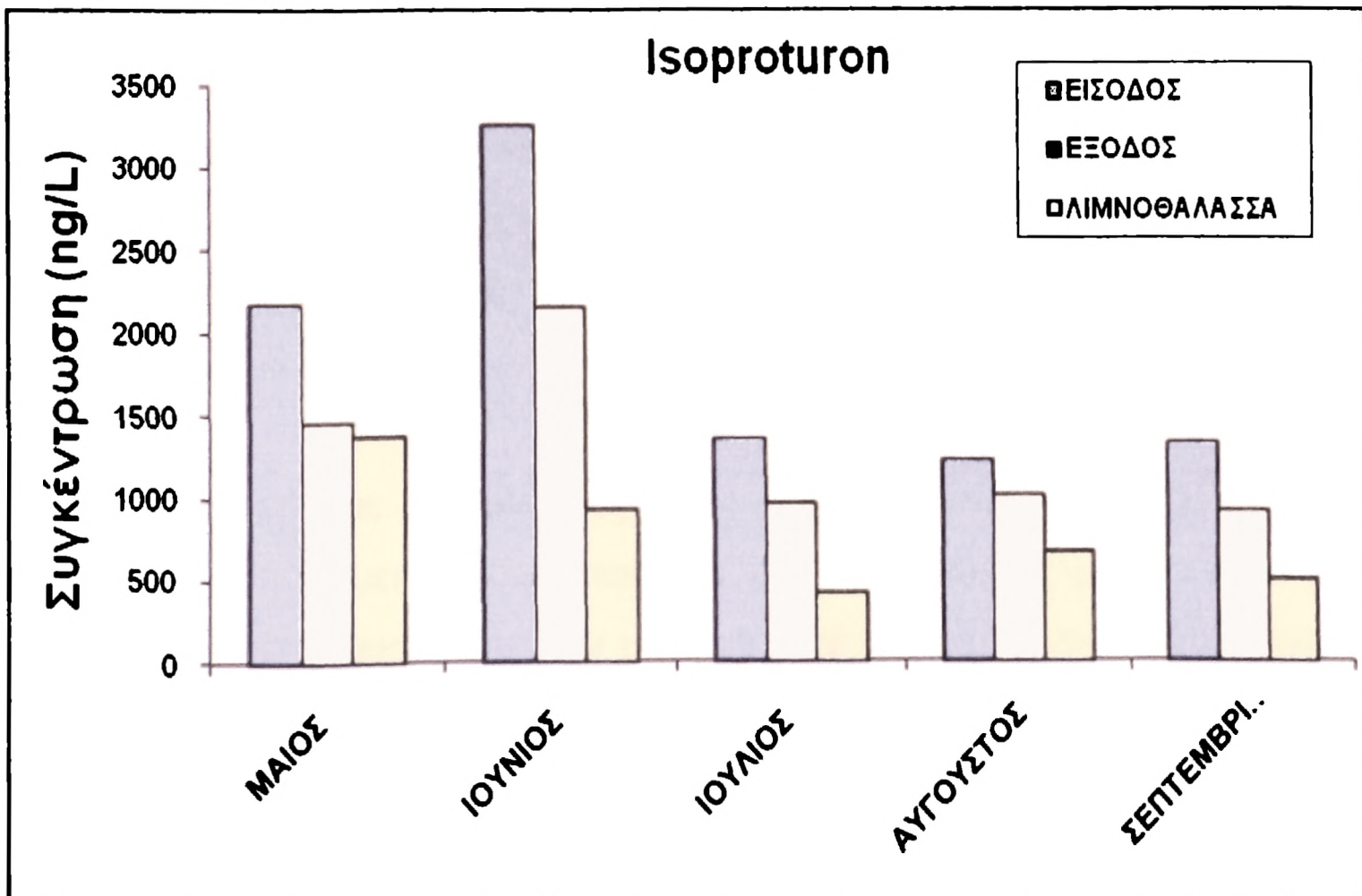
Παρατηρώντας αρχικά τον πίνακα που έχει τις συγκεντρώσεις των παρασιτοκτόνων στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού, αξίζει να σημειωθεί η μεγάλη αύξηση των τιμών των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων κατά τον μήνα Ιούνιο. Οι μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων καθ' όλη την διάρκεια των πέντε μηνών, στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού παρατηρούνται για τα επόμενα φυτοφάρμακα: Diazinon , Carbofuran-3-keto και DEA ή atrazine desethyl, που είναι μεταβολίτης του atrazine.

Στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρούνται μειωμένες τιμές των συγκεντρώσεων, σε σχέση με την είσοδο. Οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα στα οποία παρατηρούμε μεγάλες τιμές συγκέντρωσης, είναι τα ακόλουθα: diazinon, tebuconazole, EPTC. Οι συγκεντρώσεις τους είναι μικρότερες από αυτές που βρέθηκαν στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού και το ποσοστό απομάκρυνσής των συγκεκριμένων παρασιτοκτόνων είναι γενικά μεγάλο.

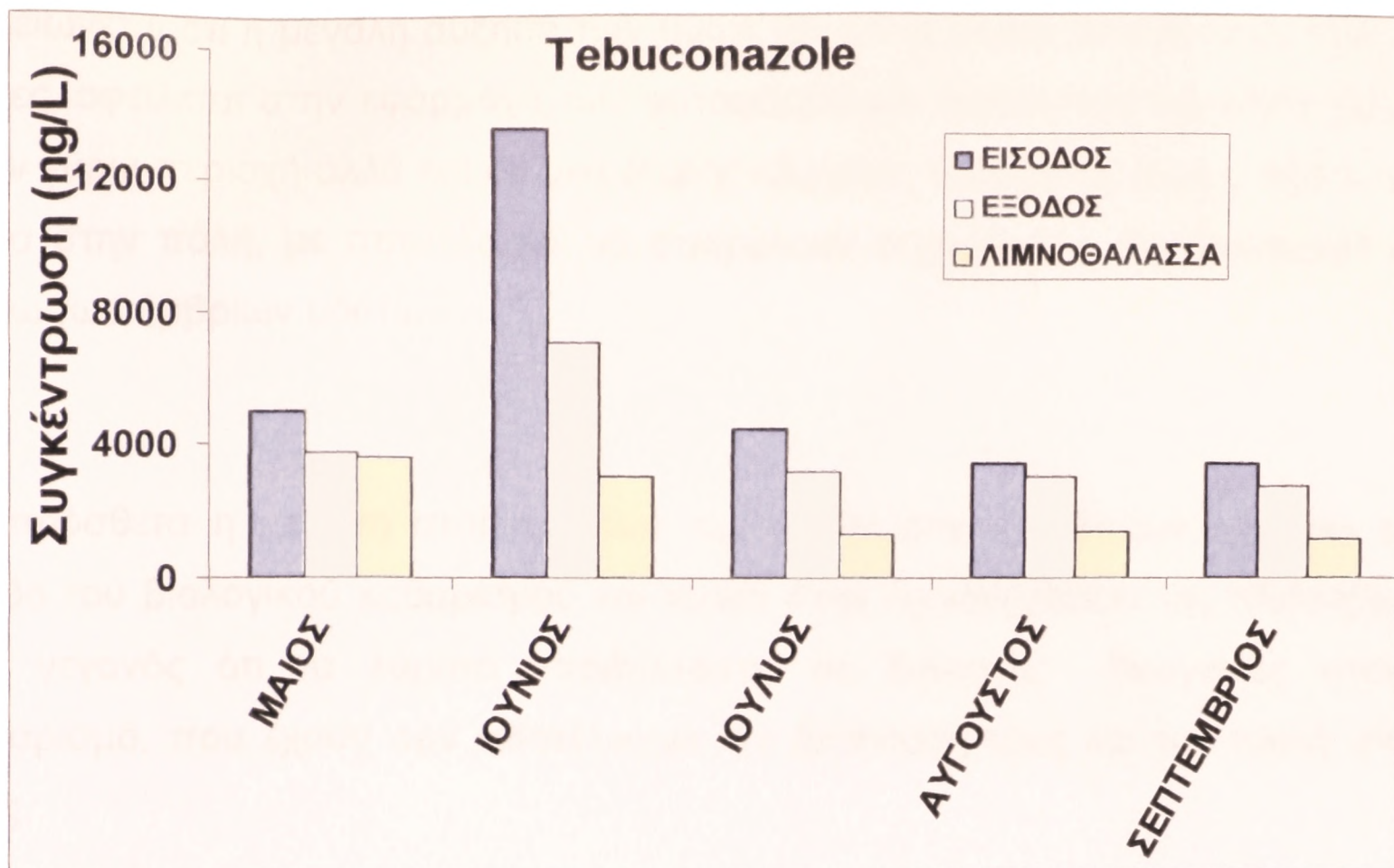
Όταν τα επεξεργασμένα λύματα καταλήξουν στη Κλείσοβα, παρατηρείται επιπλέον μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων, σε σχέση με την είσοδο και την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, λόγω και της επεξεργασίας των λυμάτων στον βιολογικό καθαρισμό αλλά και της αραιώσής τους μέσα στη λιμνοθάλασσα. Υπάρχουν δε και κάποιες εξαιρέσεις όπως το methidathion, για το οποίο στην λιμνοθάλασσα μετρήθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του απ' ότι στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, φαινόμενο που δικαιολογείται από το γεγονός ότι στην λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας καταλήγουν και απορροές από τις αγροτικές καλλιέργειες της γύρω περιοχής.



Διάγραμμα 1: Συγκεντρώσεις εισόδου – εξόδου βιολογικού καθαρισμού και λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας για το Atrazine τους 5 μήνες της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 2: Συγκεντρώσεις εισόδου – εξόδου βιολογικού καθαρισμού και λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας για το Isoproturon τους 5 μήνες της δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 3: Συγκεντρώσεις εισόδου – εξόδου βιολογικού καθαρισμού και λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας για το Tebuconazole τους 5 μήνες της δειγματοληψίας.

Στα διαγράμματα των τριών οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων που επιλέξαμε ενδεικτικά, παρατηρείται η τιμή της συγκέντρωσης καθενός, κατά την διάρκεια των πέντε μηνών του πειράματος, στην είσοδο, στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, καθώς και στην περιοχή της λιμνοθάλασσας της ανατολικής Κλείσοβας.

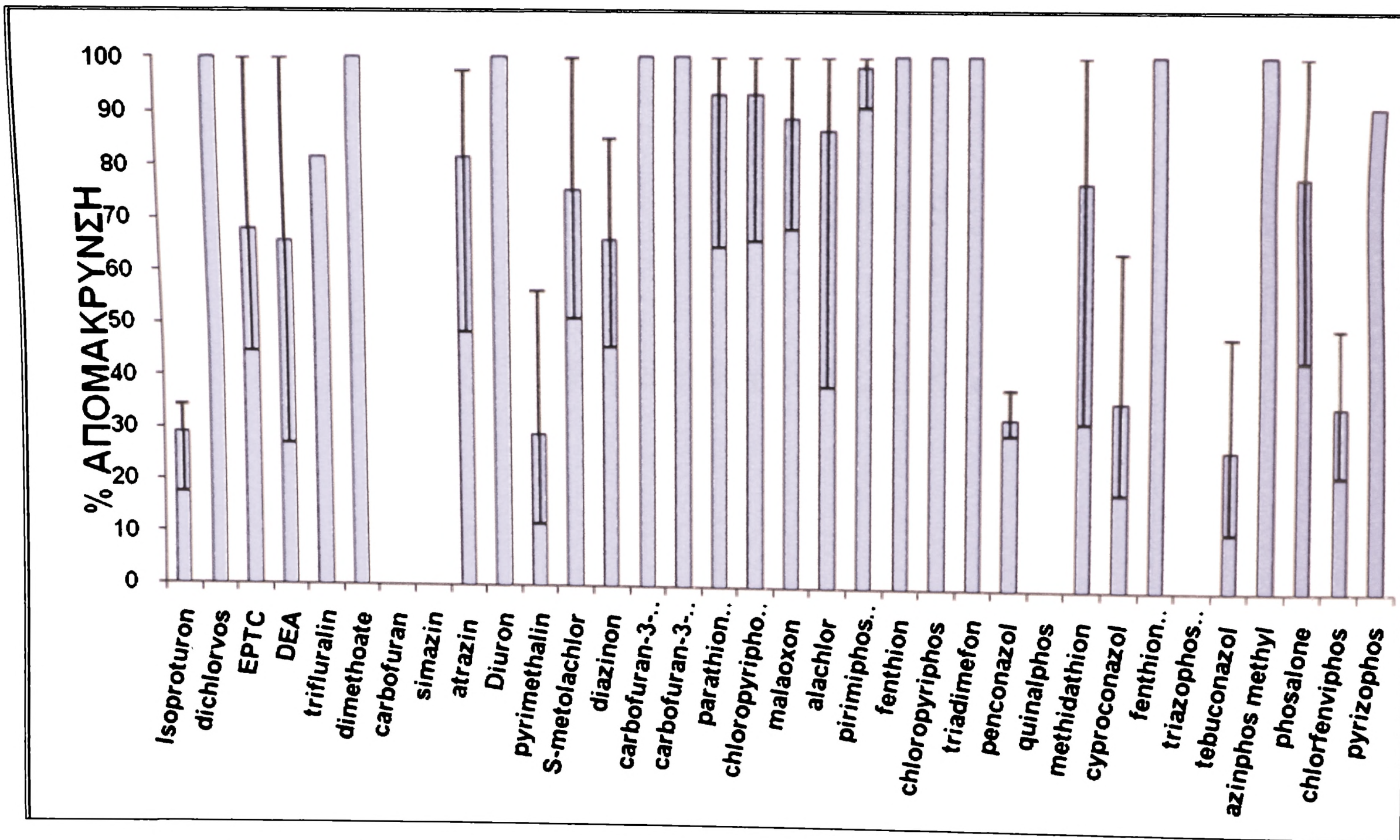
Τον μήνα Ιούνιο, έχουμε τις μέγιστες τιμές συγκέντρωσης στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού, οι οποίες μειώνονται σταδιακά τους υπόλοιπους μήνες. Επίσης οι τιμές της εισόδου (κατά την διάρκεια όλων των μηνών) είναι λογικό να είναι πολύ μεγαλύτερες, από αυτές της εξόδου του βιολογικού καθαρισμού και της λιμνοθάλασσας της Κλείσοβας.

Σημειώνεται ότι η μεγάλη αύξηση των τιμών τον μήνα Ιούνιο σε σχέση με τους υπόλοιπους μήνες, οφείλεται στην εφαρμογή των φυτοφαρμάκων αυτών στις αγροτικές δραστηριότητες στην γύρω περιοχή αλλά και σε μικρότερης κλίμακας εφαρμογές (όπως κήποι, γκαζόν, κλπ) μέσα στην πόλη, με αποτέλεσμα να απορρέουν στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού μέσω των όμβριων υδάτων.

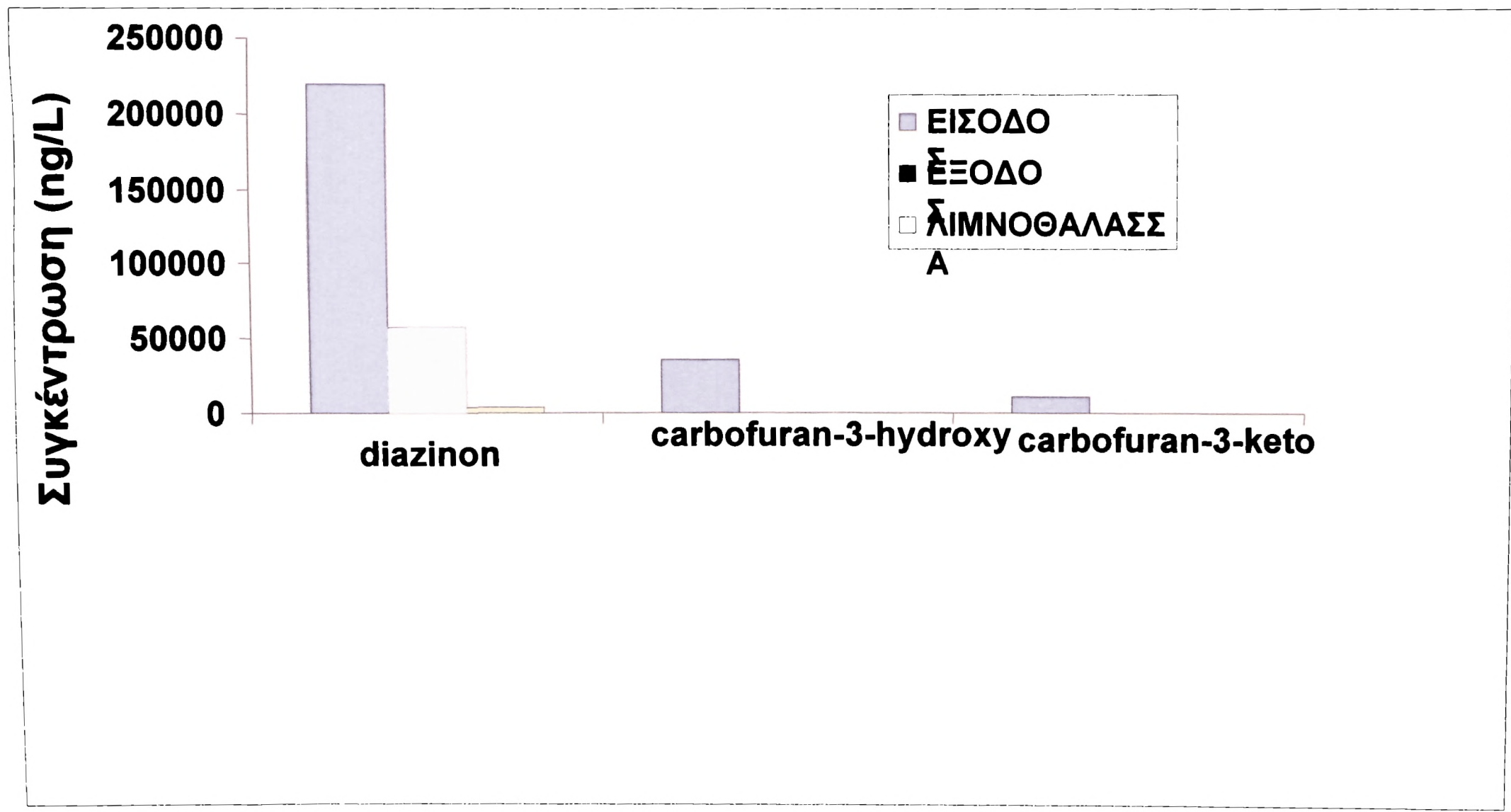
Επιπρόσθετα η μείωση σταδιακά των τιμών των συγκεντρώσεων από την είσοδο στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού και τελικά στην λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας, οφείλεται στο γεγονός ότι τα λύματα υποβάλλονται σε διάφορες διεργασίες στον βιολογικό καθαρισμό, που έχουν σαν αποτέλεσμα την διάσπασή τους και την τελική απομάκρυνσή τους.

	AVERAGE	MIN	MAX
Isoproturon	29.1	17.7	34.1
dichlorvos	100.0	100.0	100.0
EPTC	68.0	44.8	100.0
DEA	65.6	27.3	100.0
trifluralin	81.5	81.5	81.5
dimethoate	100.0	100.0	100.0
carbofuran			
simazin			
atrazin	81.5	48.5	97.5
Diuron	100.0	100.0	100.0
pyrimethalin	28.9	11.9	56.3
S-metolachlor	75.4	51.2	99.6
diazinon	66.0	46.0	84.6
carbofuran-3-keto	100.0	100.0	100.0
carbofuran-3-hydroxy	100.0	100.0	100.0
parathion methyl	92.9	64.7	100.0
chloropyriphos methyl	93.1	65.7	100.0
malaoxon	88.6	68.0	100.0
alachlor	86.2	38.4	100.0
pirimiphos methyl	98.1	90.7	100.0
fenthion	100.0	100.0	100.0
chloropyriphos	100.0	100.0	100.0
triadimefon	100.0	100.0	100.0
penconazol	32.5	29.5	38.0
quinalphos			
methidathion	76.4	31.8	100.0
cyproconazol	35.4	18.5	63.3
fenthion sulfoxide	100.0	100.0	100.0
triazophos t.mixt.			
tebuconazol	26.5	11.3	47.6
azinphos methyl	100.0	100.0	100.0
phosalone	77.4	43.1	100.0
chlorfenviphos	34.6	21.9	49.3
pyrizophos	90.9	90.9	90.9

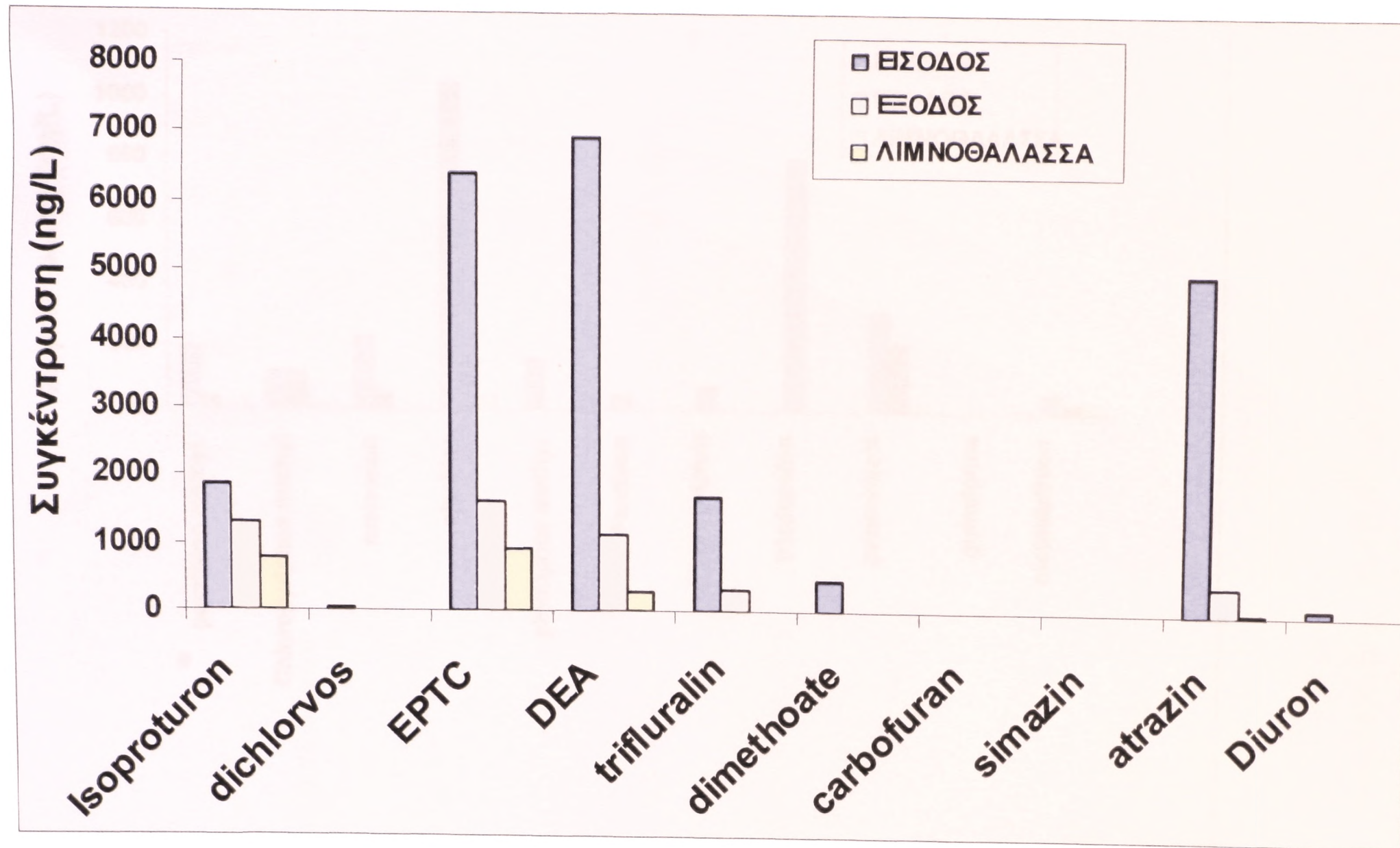
Πίνακας 4: Απομάκρυνση % Παρασιτοκτόνων (μέση, ελάχιστη και μέγιστη τιμή)



Διάγραμμα 4: Μεση % απομάκρυνση για κάθε ένα από τα παρασιτοκτόνα που μελετήθηκαν καθώς και η διακύμανσή της.

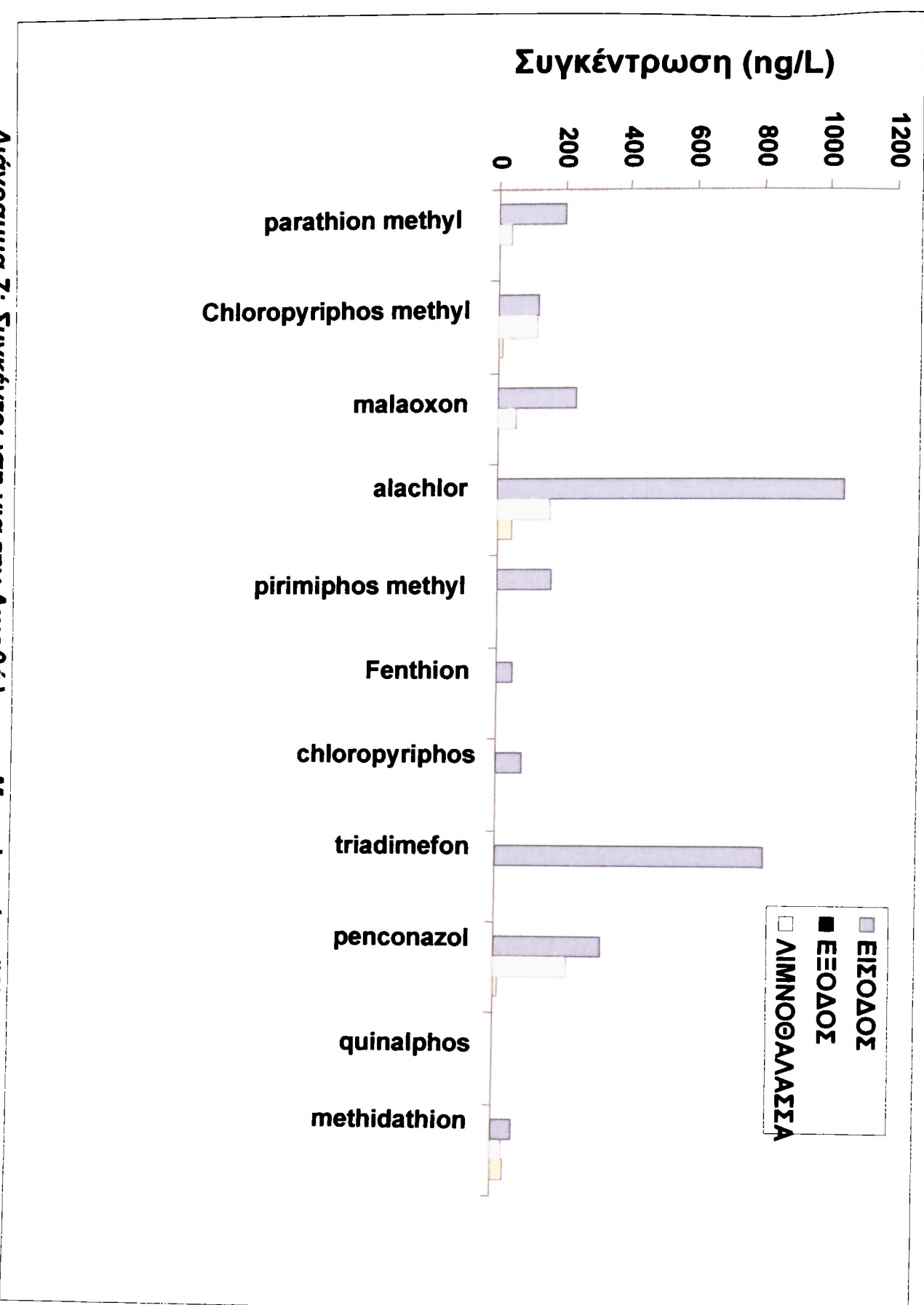


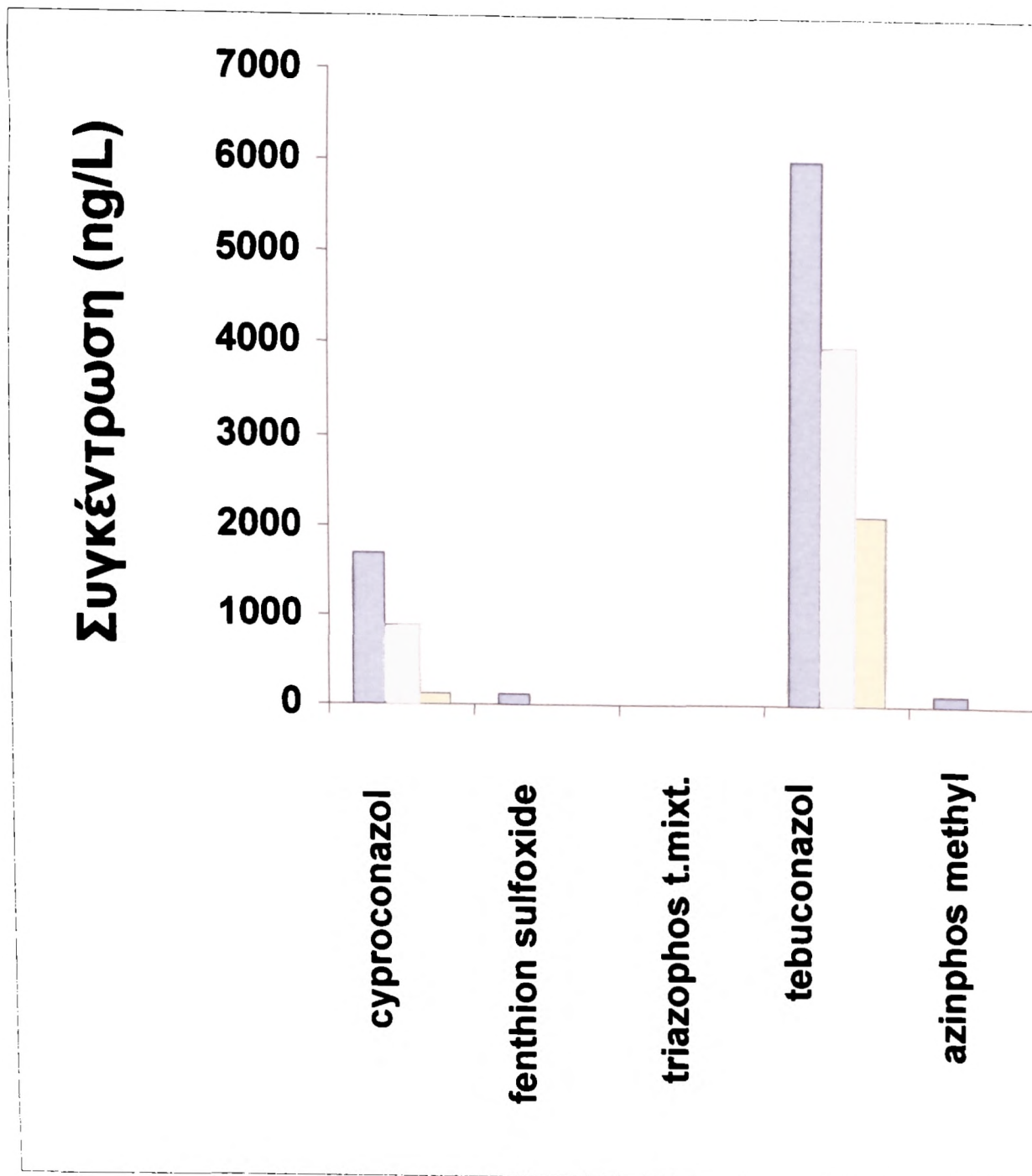
Διάγραμμα 5: Συγκέντρωση για την είσοδο Βιολογικού Καθαρισμού



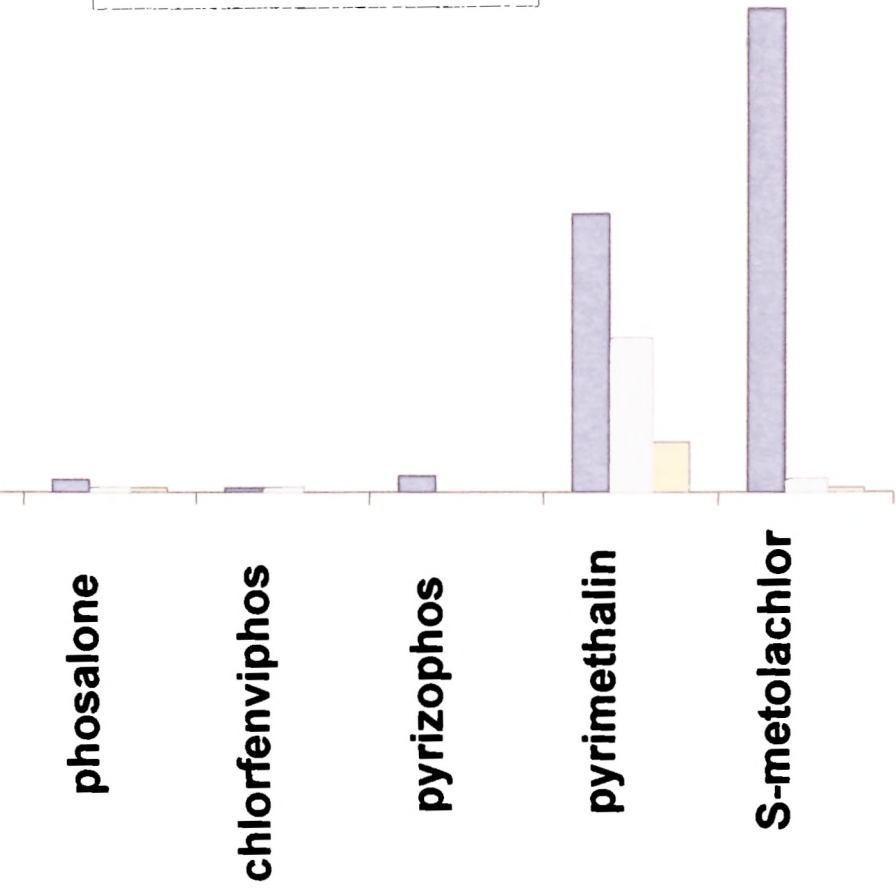
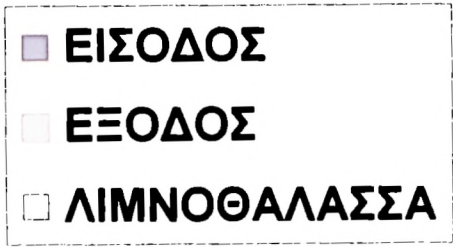
Διάγραμμα 6: Συγκέντρωση για την Έξοδο Βιολογικού Καθαρισμού

Διάγραμμα 7: Συγκέντρωση για την Λιμοθάλασσα Μεσολογίου (Κλείσβα)





Διάγραμμα 8: Συγκέντρωση % παρασιτοκτόνων επιλεκτικά



Στο διάγραμμα 4 παρατηρείται η % απομάκρυνση των 34 οργανοφωσφωρικών παρασιτοκτόνων που μελετήθηκαν. Κάποια από αυτά, απομακρύνονται σε ποσοστό 100%, όπως τα ακόλουθα: dichlorvos, dimethoate, diuron, carbofuran-3-keto, carbofuran-3-hydroxy, fenthion, chloropyrifos, triadimefon, fenthion sulfoxide και azimphos methyl. Κάποια άλλα δεν βρέθηκαν καθόλου στην ανάλυσή μας (carbofuran, simazin, quinalphos, triazophos). Πρέπει να σημειωθεί επίσης πως κάποια παρασιτοκτόνα εμφάνισαν πολύ χαμηλές τιμές απομάκρυνσης όπως: isoprotruron, cyproconazol, tebuconazol, penconazol. Ειδικότερα στη περίπτωση των αζολών (cyproconazol, tebuconazol, penconazol) είναι αξιοσημείωτο να τονιστεί, ότι τα χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης που εμφανίζουν συμφωνούν με τα δεδομένα που εμφανίζονται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Στο διάγραμμα 5 παραθέτουμε τα παρασιτοκτόνα με τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού. Αυτά, ενώ έχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στην είσοδο, διαδοχικά μειώνονται οι τιμές τους, στην έξοδο και στην λιμνοθάλασσα. Υπάρχουν και περιπτώσεις που μηδενίζονται. Αυτό συμβαίνει λόγω της επεξεργασίας των λυμάτων.

Στο διάγραμμα 6 και 8 παρατηρούμε οργανοφωσφωρικά παρασιτοκτόνα με συγκεντρώσεις στην είσοδο του βιολογικού καθαρισμού της τάξεως των 7000 - 8000 ng/l, όπως είναι τα ακόλουθα: EPTC, DEA, atrazin και tebuconazol, που έχουν μεγάλη συγκέντρωση, με το τελευταίο να έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα στην λιμνοθάλασσα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το tebuconazol είναι δύσκολο στην απομάκρυνσή του (ανήκει στην κατηγορία των Αζόλων).

Στο διάγραμμα 7 παρατηρούμε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων, δεν ξεπερνούν τα 1200 ng/l. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εισόδου, υπάρχουν για το alachlor και το triadimefon. Επικεντρώνοντας την προσοχή μας στο methidathion, παρατηρούμε ότι ενώ είναι σχετικά χαμηλές οι τιμές των συγκεντρώσεων του στην είσοδο και την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, δεν παρατηρείται η συνήθης μείωσή τους στα δείγματα που πάρθηκαν από τη λιμνοθάλασσα της Κλείσοβας, αλλά οι συγκεντρώσεις στη λιμνοθάλασσα είναι οι μεγαλύτερες. Αυτό οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο παρασιτοκτόνο μπορεί να υπάρχει ήδη στην λιμνοθάλασσα και από άλλες άγνωστες πηγές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα παραπάνω, εξάγουμε συνολικά τα εξής σημαντικά γενικά συμπεράσματα:

1. Κατά τον μήνα Ιούνιο, παρατηρούνται μέγιστες συγκεντρώσεις οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων, λόγω της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες ενώ η αραίωσή τους είναι ελάχιστη αφού είναι ελάχιστες και οι βροχοπτώσεις τους θερινούς μήνες.
2. Μέγιστες συγκεντρώσεις έχουν τα diazinon, tebuconazole, και EPTC
3. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ελάχιστη απομάκρυνση υπάρχει στις αζόλες (cyproconazol, tebuconazol, penconazol) των οποίων η διάσπαση στο υδάτινο περιβάλλον είναι εξαιρετικά δύσκολη.
4. Κατά τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων των οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση κάποιων από αυτά όπως π.χ το tebuconazol, στην λιμνοθάλασσα απ' 'οτι στην έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, γεγονός που μας οδηγεί στην υποψία ότι πιθανόν να οδηγούνται εκεί από άλλες πηγές πέραν του βιολογικού καθαρισμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. James S. Fritz, Analytical Solid-Phase Extraction, Wiley-VCH
2. S. K. Poole, T. A. Dean, J. W. Oudsema, and C.F. Poole, Anal. Chim. Acta 236 (1990)3-42
3. M.S. Mills and E. M. Thurman, J. Chromatogr. 629 (1993)1-93.
4. E. M. Thurman and M.S. Mills, Solid-Phase Extraction, Principles and Practice, Wiley, New York, 1998.
5. G. A. Junk, in Organic Pollutants in Water, I. H. Suffet and M. Malayiandi, eds, ACS Symp Series 214, Washington, DC, 1987, p. 201.
6. J. J. Sun and J. S. Fritz, J. Chromatogr. **590** (1992) 197
7. Z. Vosnáková, M. Popl, and M. Kovár, Scientific Papers of the VSCHT, Prague H19, 1984, p. 85.
8. E. M. Thurman and M.S. Mills, Solid-Phase Extraction, Principles and Practice, Wiley, New York, 1998, Chap. 10.
9. E. Noroozian, F. A. Maris, M. W. F. Nielen, R. W. Frei, G. J. de Jong, and U. A. Th. Brinkman, HRC & CC **10** (1987) 17.
10. U. A. Th. Brinkman, Environ. Sci. Technol. **29** (2) (1995) 79 A.
11. Δικτυακός ιστός: [_www.deyam.gr/](http://www.deyam.gr/)

◆ ΦΩΤΟΤΥΠΗΣ
◆ ΦΩΤΟΑΝΤΙΓΡΑΦΑ
◆ ΕΙΧΡΩΜΑ ΦΩΤΟΑΝΤΙΓΡΑΦΑ
◆ ΔΑΚΤΥΛΟΓΡΑΦΗΣΕΙΣ

ΜΗΧΑΝΕΣ ΓΡΑΦΕΙΟΥ
ΦΩΤΟΑΝΤΙΓΡΑΦΙΚΑ
ΓΡΑΦΟΜΗΧΑΝΕΣ
FAX
ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ
SERVICE

ΑΘΑΝΑΣΙΑ Β. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ
ΟΥΑΣΙΓΚΤΩΝ 4 ☎22.50.54
ΤΡΙΠΟΛΗ

Mita

