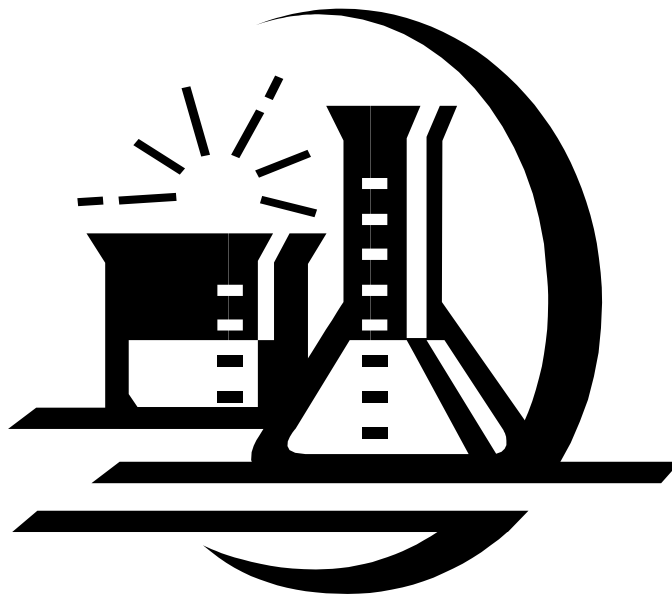




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ



ΑΡΙΑΔΝΗΣ ΑΡΓΥΡΑΚΗ
Λέκτορα Γεωχημείας

ΑΘΗΝΑ 2007

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Αναλυτική Γεωχημεία μπορεί να χαρακτηριστεί ως το “μάτι” της Γεωχημείας αφού αποτελεί το κεντρικό μέσο παρατήρησης της χημικής σύστασης της γης και το εργαλείο ποσοτικοποίησης των ουσιών που συνθέτουν τον πλανήτη. Το συγκεκριμένο μάθημα επιλογής Αναλυτική Γεωχημεία για τους προπτυχιακούς φοιτητές του Ε' εξαμήνου, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ αναφέρεται στην εφαρμογή της αναλυτικής χημείας στις γεωεπιστήμες και στοχεύει:

1. Στην απόκτηση βασικών γνώσεων μεθοδολογιών και τεχνικών δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης γεωχημικών δειγμάτων,
2. Στην εξοικείωση του φοιτητή με τη λειτουργία, τους κανόνες και γενικά την εργασία στους χώρους του «Γεωχημείου»,
3. Στην εξάσκηση του φοιτητή στον ποιοτικό έλεγχο και τη συγγραφή εκθέσεων αποτελεσμάτων γεωχημικών μετρήσεων.

Προς αποφυγή επανάληψης του περιεχομένου άλλων μαθημάτων με παραπλήσιο θέμα, το παρόν μάθημα επικεντρώνεται κυρίως στη συζήτηση θεωρητικών και πρακτικών θεμάτων που αφορούν τη χημική ανάλυση γεωχημικών δειγμάτων εδάφους, ιζήματος, υδάτων και βλάστησης, ως τα συχνότερα αναλυόμενα γήινα υλικά της σύγχρονης Αναλυτικής Γεωχημείας. Γίνεται επίσης περιγραφή επιλεγμένων ενόργανων τεχνικών ανάλυσης που έχουν συχνή χρήση στη σύγχρονη γεωχημική έρευνα και δίνονται παραδείγματα εφαρμογής τους στη λύση διαφόρων γεωχημικών προβλημάτων.

Για την επιτυχή παρακολούθηση του μαθήματος καλό θα ήταν ο φοιτητής να έχει βασικές γνώσεις χημείας. Το μάθημα περιλαμβάνει πρακτική εξάσκηση στην ύπαιθρο (συλλογή δειγμάτων εδάφους) και στο χημικό εργαστήριο, εργασίες που απαιτούν συγκέντρωση και προσοχή. Επίσης, ο ποιοτικός έλεγχος των μετρήσεων περιλαμβάνει περιορισμένη χρήση στατιστικών μεθόδων με τις οποίες καλό θα ήταν να υπάρχει κάποια βασική εξοικείωση.

Εκτός από τις παρούσες σημειώσεις των παραδόσεων του μαθήματος, οι φοιτητές, υπό την καθοδήγηση της διδάσκουσας, παροτρύνονται να αναζητούν και να μελετούν σχετική βιβλιογραφία από διαφορετικές πηγές, όπως διαθέσιμα συγγράμματα των βιβλιοθηκών του ΕΚΠΑ καθώς και σχετικές διευθύνσεις στο διαδίκτυο. Το μάθημα υποστηρίζεται επίσης από ηλεκτρονικές σελίδες του διαδικτύου ενταγμένες στην Πλατφόρμα Ασύγχρονης Τηλεκπέδευσης **η-Τάξη ΕΚΠΑ**, ένα εύχρηστο και δυναμικό περιβάλλον αλληλεπίδρασης και συνεχούς επικοινωνίας. Η ηλεκτρονική διεύθυνση πρόσβασης του μαθήματος είναι: <http://eclass.uoa.gr/courses/GEOL104/>

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|-----------|
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | |
| 1.1 Αναλυτική Χημεία και Γεωεπιστήμες | 4 |
| 1.2 Ταξινόμηση Μεθόδων Ανάλυσης | 7 |
| 1.2.1 Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων με Βάση τη Μετρούμενη Ιδιότητα του Δείγματος - Αναλυτικές Τεχνικές | 8 |
| 1.2.2 Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων με Βάση τις Εφαρμογές Ανάλυσης | 10 |
| 1.3 Επιλογή Μεθόδων Ανάλυσης | 13 |
| 1.4 Ασφάλεια στο Αναλυτικό Εργαστήριο Γεωχημείας | 17 |
| 2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΕΩΝ | |
| 2.1 Γενικά περί Δειγματοληψίας- Ορολογία | 24 |
| 2.2 Μεθοδολογίες Λήψης Γεωχημικών Δειγμάτων | 26 |
| 2.3 Συνήθη Μέσα Δειγματοληψίας Γεωχημικών Διασκοπίσεων | 28 |
| 2.3.1 Ιζήματα Ρεμάτων | 28 |
| 2.3.2 Πλημμυρικά Ιζήματα | 30 |
| 2.3.3 Έδαφος | 31 |
| 2.3.4 Πετρώματα | 32 |
| 2.3.5 Βλάστηση | 33 |
| 2.3.6 Νερό | 35 |
| 2.3.7 Αέρια και Αιωρούμενα Σωματίδια | 36 |
| 2.4 Προετοιμασία Στερεών Δειγμάτων για Διαλυτοποίηση και Χημική Ανάλυση | 38 |
| 3. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ | |
| 3.1 Εισαγωγή | 42 |
| 3.2 Διαλυτοποίηση Γεωχημικών Δειγμάτων | 45 |
| 3.2.1 Γεωλογικά Υλικά | 45 |
| 3.2.2 Βιολογικά Υλικά | 53 |
| 3.2.3 Υδατικά Δείγματα | 53 |
| 3.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) | 53 |
| 3.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES) | 57 |
| 3.5 Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγή Ιονιζόμενου Πλάσματος (ICP-MS) | 59 |
| 3.6 Σύγκριση των Φασματοσκοπικών Αναλυτικών Τεχνικών Διαλυμάτων | 61 |
| 4. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ | |
| 4.1 Εισαγωγή | 64 |
| 4.2 Φασματομετρία Φθορισμού Ακτινών X (XRF) | 64 |
| 4.3 Ανάλυση Νετρονικής Ενεργοποίησης (NNA) | 72 |
| 5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ | |
| 5.1 Εισαγωγή | 79 |
| 5.2 Αέρια Χρωματογραφία Φασματομετρίας Μαζών (GC-MS) | 79 |
| 5.2.1 Αέρια Χρωματογραφία Φασματομετρίας Μαζών Λόγου Ισοτόπων με Καύση GC/ C/ IRMS | 84 |
| 6. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ | |
| 6.1 Εισαγωγή | 87 |
| 6.2 Ορολογία και Πηγές Σφαλμάτων | 88 |
| 6.3 Επαναληψιμότητα | 90 |
| 6.4 Απόλυτη Ακρίβεια | 94 |
| 6.5 Εκθέσεις Αποτελεσμάτων Χημικών Αναλύσεων | 96 |
| ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ | 99 |

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αναλυτική Χημεία και Γεωεπιστήμες

Η Αναλυτική Χημεία είναι ένας επιστημονικός κλάδος που αναπτύσσει και εφαρμόζει μεθόδους, όργανα και στρατηγικές, για να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση και τη φύση υλικών στο χώρο και στο χρόνο. Στηρίζεται και χρησιμοποιεί της αρχές της Χημείας, π.χ. επίδραση χημικών αντιδραστηρίων στο υπό ανάλυση δείγμα κατά την ογκομέτρηση οξέος-βάσης, ή της Φυσικής, π.χ. ανάλυση με ακτίνες Χ, ή συνδυασμό των δύο επιστημών, π.χ. χρωματογραφία, με σκοπό να δώσει την αληθινή εικόνα της σύστασης της ύλης (Λιοδάκης, 2001).

Ο όρος Αναλυτική Γεωχημεία θα μπορούσε να αποδοθεί στην εφαρμογή της Αναλυτικής Χημείας της Γεωεπιστήμες. Ειδικότερα, ο εφαρμοσμένος της επιστημονικός κλάδος εξυπηρετεί τρεις βασικούς στόχους στα πλαίσια των Γεωεπιστημών:

1. την κατανόηση διεργασιών που διαμορφώνουν την γεωλογική ιστορία της γης,
2. την εκμετάλλευση ορυκτών πόρων,
3. την περιβαλλοντική έρευνα.

Η μελέτη της χημικής σύστασης των υλικών του πλανήτη της, π.χ. πετρώματα της λιθόσφαιρας (Πίνακας 1.1) είναι εφικτή χρησιμοποιώντας ολοένα εξελισσόμενες αναλυτικές μεθόδους. Η μέτρηση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων σε ποικίλα γεωλογικά δείγματα παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τα φαινόμενα που έδρασαν καθ' όλη την ιστορία της γης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανακάλυψη υψηλής σχετικά συγκέντρωσης του χημικού στοιχείου ιρίδιο (9 ppb) σε ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας Αν. Κρητιδικού – Κατ. Παλαιογενούς από τον Luis Alvarez και την ερευνητική του ομάδα (Alvarez *et al.*, 1980). Η ανακάλυψη αυτή έγινε με ανάλυση δειγμάτων πάχους 1 cm από το αργιλικό υπόλειμμα πελαγικών ασβεστολίθων με την πυρηνική αναλυτική τεχνική ενεργοποίησης με βομβαρδισμό νετρονίων (Neutron Activation Analysis- NAA). Το γεγονός ότι η υψηλή συγκέντρωση του ιριδίου συμπίπτει χρονικά με τη μαζική εξαφάνιση πολλών ειδών της πανίδας οδήγησε τους επιστήμονες στη θεωρία της μαζικής καταστροφής λόγω της πρόσκρουσης ενός μετεωρίτη στην επιφάνεια της γης.

Περαιτέρω έρευνα και ανάλυση των ίδιων δειγμάτων με την τεχνική της Φασματομετρίας Μαζών με χρήση laser και πλάσματος (Lazer Ablation, Inductively Coupled Plasma, Mass Spectrometry LA-ICP-MS), εντόπισε υψηλές συγκεντρώσεις στοιχείων της ομάδας των πλατινοειδών (1000 ppb) σε ζώνες πάχους 0.25 mm των δειγμάτων, χαρακτηριστικές για εξωγήινα σώματα. Έτσι, χάρει στη μεγάλη διακριτική ικανότητα αυτής της αναλυτικής τεχνικής ενισχύθηκε η θεωρία της πρόσκρουσης του μετεωρίτη.

Πίνακας 1.1: Σύσταση του γήινου ηπειρωτικού φλοιού.

Κύρια στοιχεία (ποσοστό κατά βάρος)

| Οξείδιο | Συγκέντρωση (R&F) | Συγκέντρωση (T&M) |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 59.1 | 57.3 |
| TiO ₂ | 0.7 | 0.9 |
| Al ₂ O ₃ | 15.8 | 15.9 |
| FeO | 6.6 | 9.1 |
| MnO | 0.1 | 0.18 |
| MgO | 4.4 | 5.3 |
| CaO | 6.4 | 7.4 |
| Na ₂ O | 3.2 | 3.1 |
| K ₂ O | 1.88 | 1.1 |
| P ₂ O ₅ | 0.2 | |

Ιχνοστοιχεία (ppm εκτός εάν σημειώνονται της μονάδες)

| Στοιχείο | Συγκέντρωση (R&F) | Συγκέντρωση (T&M) | Στοιχείο | Συγκέντρωση (R&F) | Συγκέντρωση (T & M) |
|----------|-------------------|-------------------|----------|-------------------|---------------------|
| Li | 11 | 13 | Ba | 390 | 250 |
| Be | | 1.5 | La | 18 | 16 |
| B | | 10 | Ce | 42 | 33 |
| Sc | 22 | 30 | Pr | 5 | 3.9 |
| V | 151 | 230 | Nd | 20 | 16 |
| Cr | 119 | 185 | Sm | 3.9 | 3.5 |
| Co | 25 | 29 | Eu | 1.2 | 1.1 |
| Ni | 51 | 105 | Gd | 3.6 | 3.3 |
| Cu | 24 | 75 | Tb | 0.56 | 0.6 |
| Zn | 73 | 80 | Dy | 3.5 | 3.7 |
| Ga | 16 | 18 | Ho | 0.76 | 0.78 |
| Ge | | 1.6 | Er | 2.2 | 2.2 |
| As | | 1 | Tm | | 0.32 |
| Se | | 0.05 | Yb | 2 | 2.2 |
| Rb | 58 | 32 | Lu | 0.33 | 0.3 |
| Sr | 325 | 260 | Hf | 3.7 | 3 |
| Y | 20 | 20 | Ta | 1.1 | 1 |
| Zr | 123 | 100 | W | 1 | |
| Nb | 12 | 11 | Re, ppb | 0.4 | |
| Mo | | 1 | Os, ppb | 0.005 | |
| Pd, ppb | | 1 | Ir, ppb | | 0.1 |
| Ag, ppb | | 80 | Au, ppb | 3 | |
| Cd, ppb | | 98 | Tl, ppb | | 360 |
| In, ppb | | 50 | Pb | 12.6 | 8 |
| Sn | | 2.5 | Bi, ppb | | 60 |
| Sb | | 0.2 | Th | 5.6 | 3.5 |
| Cs | 2.6 | 1 | U | 1.42 | 0.91 |

Πηγές:

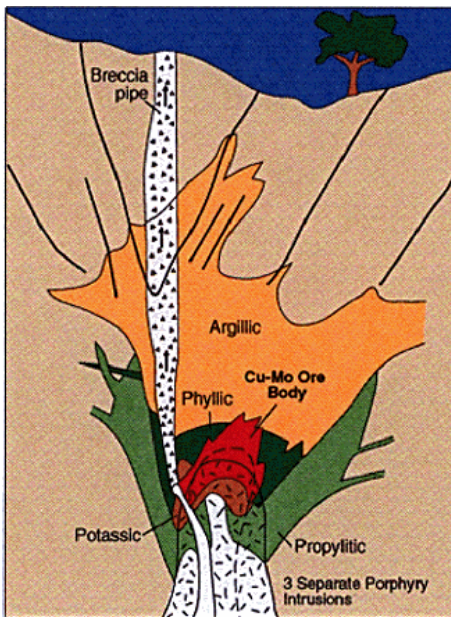
R & F: Rudnick, R. L. and D. M. Fountain. 1995. *Rev. Geophys.* 33: 267-309.

T & M: Taylor, S. R. and S. M. McLennan, 1985. *The Continental Crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publishers, Oxford;

Taylor, S. R. and S. M. McLennan. 1995. *Rev. Geophys.* 33: 241-265.

Η Αναλυτική Γεωχημεία έχει επίσης κεντρικό ρόλο στην κατανόηση των μηχανισμών μεταλλογένεσης και στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων. Η μαγματική δράση, η κυκλοφορία

υδροθερμικών διαλυμάτων, οι μηχανισμοί αποσάθρωσης και η δράση του έμβιου κόσμου μπορούν να αποτελέσουν μεταλλογενετικές διεργασίες του γήινου φλοιού και να οδηγήσουν στο σχηματισμό κοιτασμάτων. Οι γεωλόγοι χρησιμοποιώντας της αρχές της χημείας προσπαθούν να κατανοήσουν πώς οι παραπάνω διεργασίες συλλέγουν τα μεταλλικά στοιχεία από τα συνήθη πετρώματα, τα μεταφέρουν και τα συγκεντρώνουν σε ποσότητες οικονομικού ενδιαφέροντος. Για παράδειγμα, πολλά κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού και μολυβδενίου, τα οποία εκδηλώνονται σε μεγάλα βάθη, έχουν ανακαλυφθεί μέσω της χημικής ανάλυσης επιφανειακών δειγμάτων πορφύρη (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Σχηματική τομή πορφυρικού κοιτάσματος Cu-Mo. Ο εντοπισμός του κοιτάσματος γίνεται με χημική ανάλυση δειγμάτων από τα breccia pipes τα οποία εκτείνονται έως την επιφάνεια και είναι δυνατό να περιέχουν θραύσματα του μεταλλεύματος.

Πηγή: <http://minerals.cr.usgs.gov/gips/>

Ένας ακόμη τρόπος εντοπισμού κοιτασμάτων είναι μέσω του εντοπισμού της άλου διασποράς των στοιχείων που περιέχουν. Η γεωχημική ανωμαλία μιας τέτοιας άλου μπορεί να εκτείνεται σε μεγάλη απόσταση από το κοιτάσμα και είναι δυνατό να εντοπιστεί με δειγματοληψία και χημική ανάλυση δειγμάτων ιζημάτων ρεμάτων του υδρογραφικού δικτύου της περιοχής. Αναλυτικές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (ICP-AES) παρέχουν τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης για πλήθος χημικών στοιχείων μερικά από τα οποία αποτελούν ένδειξη μεταλλοφορίας διαφόρων τύπων κοιτασμάτων.

Οι τεχνικές χημικής ανάλυσης αποτελούν επίσης πολύτιμα εργαλεία της περιβαλλοντικής έρευνας. Ως παράδειγμα αναφέρεται εδώ η μελέτη της χημείας της απορροής μεταλλείων η οποία έχει βλαβερές συνέπειες για τους υδρόβιους οργανισμούς και την ποιότητα του νερού κατάντη των μεταλλείων. Ο πλήρης χαρακτηρισμός της ποιότητας του νερού που απορρέει από μεταλλεία απαιτεί τον προσδιορισμό ποικίλων παραμέτρων μέσω μετρήσεων τόσο στην ύπαιθρο, όσο και στο εργαστήριο. Αρχικά, στην ύπαιθρο, προσδιορίζεται το pH δειγμάτων νερού το οποίο σε τέτοιου

είδους περιοχές μπορεί να είναι πολύ χαμηλό (όξινο) καθώς και η ειδική αντίσταση η οποία αποτελεί ένδειξη του ποσού των διαλυμένων στερεών στο νερό και εμφανίζει υψηλές τιμές σε νερά μεταλλείων. Τρεις κυρίως ενόργανες αναλυτικές τεχνικές στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται για τον ολοκληρωμένο προσδιορισμό της χημείας τέτοιων απορροών. Η χρωματογραφία ιόντων (Ion Chromatography, IC) προσδιορίζει της συγκεντρώσεις ανιόντων φθορίου, χλωρίου, νιτρικών και θεικών στο νερό, η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) προσδιορίζει ταυτόχρονα πολλά κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία και η φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) η οποία προσδιορίζει στοιχεία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων δηλαδή κάτω από ένα μέρος στο εκατομμύριο (ppm).

Μέσω της χημικής ανάλυσης δειγμάτων απορροής μεταλλείων έγινε κατανοητή η διεργασία ελάττωσης του pH λόγω της βακτηριακώς καταλυόμενης οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Το όξινο pH ευνοεί με τη σειρά του τη διαλυτοποίηση πολλών ακόμη θειούχων ορυκτών και τον εμπλουτισμό του νερού με τοξικά μέταλλα. Η κατανόηση της διεργασίας της όξινης απορροής αποτελεί τη βάση για την εφεύρεση τρόπων αντιμετώπισης του φαινομένου. Έτσι, αν και είναι δύσκολο να σταματήσουμε την όξινη απορροή των μεταλλείων είναι δυνατό να ελαττώσουμε το ρυθμό απελευθέρωσης τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον, είτε εμποδίζοντας τη βακτηριακή δράση η οποία επιταχύνει την οξείδωση του σιδηροπυρίτη, είτε εξουδετερώνοντας την όξινη απορροή οδηγώντας τα τοξικά μέταλλα σε καθίζηση.

Πολλά ακόμη παραδείγματα εφαρμογών της Αναλυτικής Γεωχημείας στην επίλυση γεωλογικών προβλημάτων δίνονται στο δικτυακό τόπο του υπεύθυνου φορέα γεωλογικών ερευνών των ΗΠΑ, USGS, «Understanding Our Planet Through Chemistry» (διεύθυνση ιστοσελίδας: <http://minerals.cr.usgs.gov/gips/>).

1.2 Ταξινόμηση Μεθόδων Ανάλυσης

Η ταξινόμηση των αναλυτικών μεθόδων μπορεί να γίνει με βάση διαφορετικά κριτήρια. Ο παραδοσιακός τρόπος ταξινόμησης είναι σε μεθόδους **ποιοτικής ανάλυσης** με σκοπό την ταυτοποίηση των συστατικών (στοιχείων ή ενώσεων) και μεθόδους **ποσοτικής ανάλυσης** με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό και μέτρηση ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος. Πέρα από τη γενική αυτή ταξινόμηση και με γνώμονα το γεγονός της συνωνυμίας της σύγχρονης Αναλυτικής

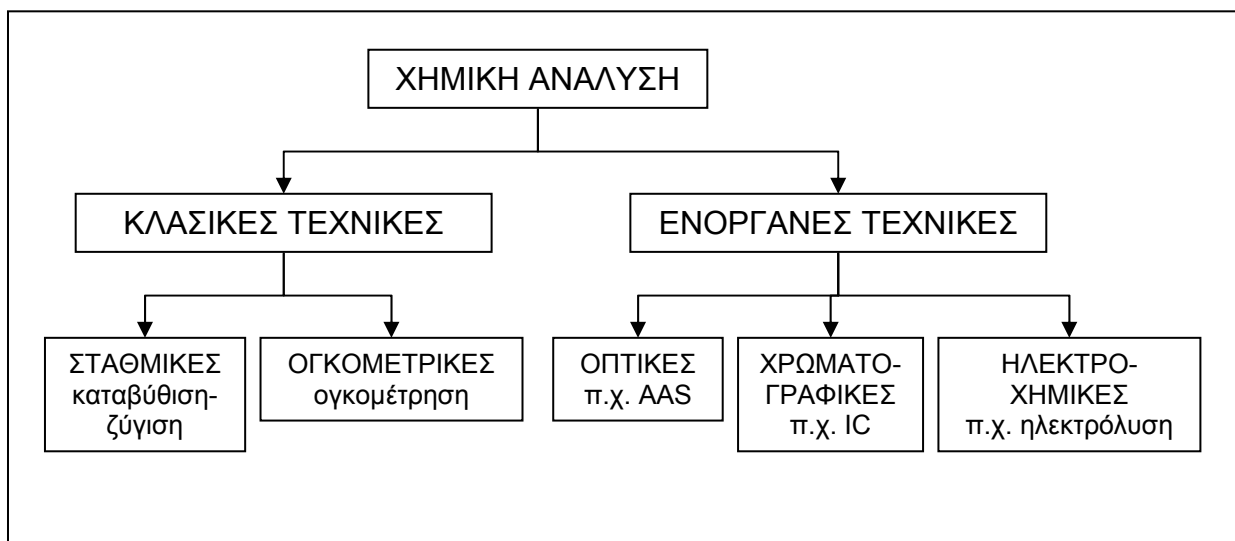
Χημείας με την ποσοτική χημική ανάλυση οι αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα εξής κριτήρια (Λιοδάκης, 2001):

- *Τη μάζα του αναλυόμενου δείγματος.* Οι μέθοδοι διακρίνονται σε:
 - **Μακρο-**, όταν $m > 100$ mg
 - **Ημιμικρο-**, όταν $m = 10-100$ mg
 - **Μικρο-**, όταν $m = 1-10$ mg
 - **Υπερμικρο-**, όταν $m < 1$ mg
- *Τις συνέπειες στην αρχική μορφή του δείγματος.* Οι αναλυτικές μέθοδοι μπορεί να είναι **καταστρεπτικές** αν απαιτούν την διαλυτοποίηση του δείγματος ή **μη καταστρεπτικές** αν αφήνουν το δείγμα στην αρχική του μορφή.
- *Τη μετρούμενη ιδιότητα του δείγματος.* Διακρίνονται σε **κλασικές** και **ενόργανες** μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στην παράγραφο 1.2.1.
- *Τον αυτοματισμό τους.* Διακρίνονται σε **συνεχείς** ή **ασυνεχείς** ανάλογα με την ανθρώπινη παρέμβαση κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Οι εξελίξεις της τεχνολογίας επιτρέπουν σήμερα τη χρήση αυτόματων αναλυτών, συνδυασμένων οργάνων και ρομποτικών συστημάτων περιορίζοντας τον χρόνο της ανάλυσης και την πιθανότητα ανθρώπινου λάθους.
- *Τις εφαρμογές τους.* Διακρίνονται διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τους συγκεκριμένους στόχους της έρευνας. Περιγραφή αυτών γίνεται στην παράγραφο 1.2.2.

1.2.1 Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων με Βάση τη Μετρούμενη Ιδιότητα του Δείγματος – Αναλυτικές Τεχνικές

Η αξιοποίηση κάποιου φυσικού ή χημικού φαινομένου στη χημική ανάλυση για παροχή ποιοτικών ή και ποσοτικών πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση ορίζεται ως **αναλυτική τεχνική** (analytical technique). Σε αντιπαράθεση, **αναλυτική μέθοδος** (analytical method) είναι η *εφαρμογή* μιας αναλυτικής τεχνικής για την επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος. Σημειώνεται ότι οι δυο όροι, παρά τη διαφορετική της σημασία, χρησιμοποιούνται πολλές φορές αδιάκριτα στην Ελληνική και ξένη βιβλιογραφία (Λιοδάκης, 2001).

Οι αναλυτικές τεχνικές ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης μιας φυσικής ή φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος η οποία σχετίζεται με τη φύση, τη μάζα ή τη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας (του αναλυτή) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση αναλυτικών τεχνικών με βάση τη μετρούμενη ιδιότητα του δείγματος. (Πηγή: Λιοδάκης, 2001).

Οι «κλασικές τεχνικές» υποδιαιρούνται σε σταθμικές και ογκομετρικές αναλυτικές τεχνικές. Στη σταθμική ανάλυση γίνεται μέτρηση της μάζας του ιζήματος που προκύπτει από τον αναλυτή με τη βοήθεια κατάλληλου αντιδραστηρίου καταβύθισης. Στην ογκομέτρηση, μετρείται ο όγκος του πρότυπου διαλύματος, που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του αναλυτή. Οι ενόργανες τεχνικές ανάλυσης χρησιμοποιούν συνήθως πολύπλοκες διατάξεις για την μέτρηση φυσικών μεγεθών, όπως την ηλεκτομαγνητική ακτινοβολία (AAS), διαφορά δυναμικού (ηλεκτρόλυση) κλπ. Οι κλασικές και ενόργανες τεχνικές ανάλυσης δε λειτουργούν ανταγωνιστικά αλλά αλληλοσυμπληρώνονται. Ο καλός αναλυτικός χημικός θα πρέπει να συνδυάζει την επιδεξιότητα που απαιτεί η κλασική ανάλυση και τη γνώση των δυνατοτήτων της ενόργανης ανάλυσης. Μερικά χαρακτηριστικά κλασικών και ενόργανων τεχνικών χημικής ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα 1.2 ενώ σύντομες πληροφορίες για την ιστορική εξέλιξη των τεχνικών ανάλυσης στις γεωεπιστήμες δίνονται στο Πλαίσιο 1.1.

Πίνακας 1.2: Συγκριτικά χαρακτηριστικά κλασικών και ενόργανων τεχνικών ανάλυσης.

| ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ | ΚΛΑΣΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ | ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|
| ΚΟΣΤΟΣ | μικρό | υψηλό |
| ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ | ικανοποιητική | ικανοποιητική-χαμηλή |
| ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ | μικρή | μεγάλη |
| ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ | μικρή | μεγάλη |
| ΤΑΧΥΤΗΤΑ | μικρή | μεγάλη |
| ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ | μεγάλη (καταστρεπτικές) | μικρή |
| ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΣ | όχι | ναι |
| ΕΠΙΔΕΞΙΟΤΗΤΑ ΧΕΙΡΙΣΤΗ | υψηλή | χαμηλή |

Πλαίσιο 1.1

Ιστορική Εξέλιξη Τεχνικών Χημικής Ανάλυσης στις Γεωεπιστήμες

Αρχικά για τη χημική ανάλυση πετρωμάτων και ορυκτών χρησιμοποιούνταν σταθμικές και ογκομετρικές υγρές μέθοδοι. Με αυτές ήταν δυνατός:

- ο προσδιορισμός μόνο κυρίων στοιχείων (major elements) με συγκεντρώσεις $>0.1\%$.
- ο προσδιορισμός και η περιγραφή ορυκτών και πετρωμάτων.
- ο προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με χρήση χρονοβόρων μεθόδων διαχωρισμού και εμπλουτισμού.

Επίτευγμα στο πεδίο της ανόργανης αναλυτικής χημείας αποτέλεσε η ανάπτυξη των ενόργανων φασματοχημικών μεθόδων, της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) και της οπτικής φασματομετρίας εκπομπής (OES). Από τη δεκαετία του 1930 μέχρι σήμερα οι φασματοχημικές μέθοδοι συνεχίζουν να εξελίσσονται, βελτιώνοντας την ποιότητα και τις δυνατότητες των χημικών αναλύσεων. Ειδικά για την ανάλυση διαλυμάτων η ανάπτυξη της φασματομετρίας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (ICP-AES) αποτέλεσε σπουδαίο επίτευγμα στο χώρο της φασματομετρίας. Το μεγαλύτερο μέρος των ανόργανων χημικών μεθόδων σήμερα γίνεται με χρήση XRF, ICP-AES ή φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

Η φασματομετρία μάζας (MS) η οποία εφαρμόστηκε αρχικά στην ανάλυση στερεών δειγμάτων, εξελίχθηκε σε φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (ICP-MS) με εφαρμογή στην ανάλυση διαλυμάτων. Σήμερα η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων με χαμηλές συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων. Ευρέως χρησιμοποιείται επίσης και η ραδιομετρική μέθοδος ανάλυσης με βομβαρδισμό νετρονίων (NAA) η χρήση της οποίας, ωστόσο, περιορίζεται επειδή απαιτεί τη λειτουργία πυρηνικού αντιδραστήρα. Για τον προσδιορισμό ανιόντων, πλέον διαδεδομένες μέθοδοι είναι η χρωματογραφία ιόντων (IC) και ο προσδιορισμός ιόντων με εκλεκτικά ηλεκτρόδια (ion selective electrodes ISE).

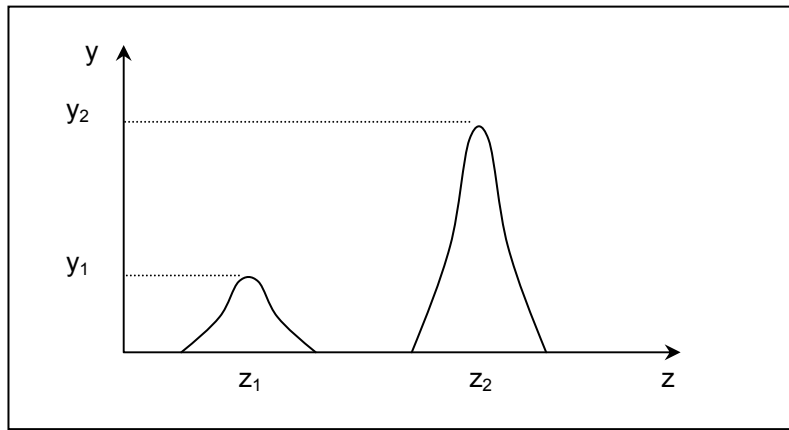
Η σύγχρονη τάση της ανόργανης ανάλυσης είναι ο συνδυασμός ποικίλων μεθόδων για την επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανιχνεσιμότητας π.χ. ο συνδυασμός χρωματογραφίας και φασματομετρίας εκπομπής ή μάζας με διέγερση πλάσματος. Σε αυτή τη μέθοδο στοιχεία ή ομάδες στοιχείων απομονώνονται και εμπλουτίζονται αρχικά με χρωματογραφία και ακολούθως μετρούνται με μια από τις δύο φασματομετρικές μεθόδους.

1.2.2 Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων με Βάση τις Εφαρμογές Ανάλυσης

Οι στόχοι της έρευνας αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για τις απαιτούμενες χημικές αναλύσεις γεωχημικών υλικών. Έτσι, ανάλογα με της εφαρμογές της χημικής ανάλυσης μπορούμε να διακρίνουμε:

Ανάλυση περιεκτικότητας

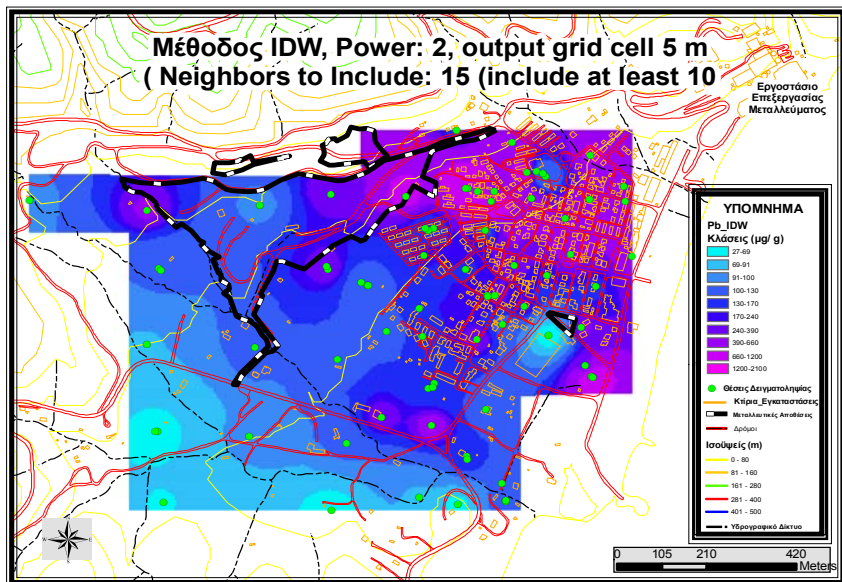
Περιλαμβάνει ποιοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό του είδους των συστατικών στο δείγμα (άτομα, ιόντα, ρίζες, μόρια) και ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αναλυτή στο υπόστρωμα του υλικού (μήτρα). Η ανάλυση περιεκτικότητας απεικονίζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Διαγραμματική απεικόνιση ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης περιεκτικότητας. Όπου, z το είδος του συστατικού και y το αντίστοιχο ποσό που περιέχεται στο δείγμα. (Πηγή: Λιοδάκης, 2001).

Ανάλυση κατανομής

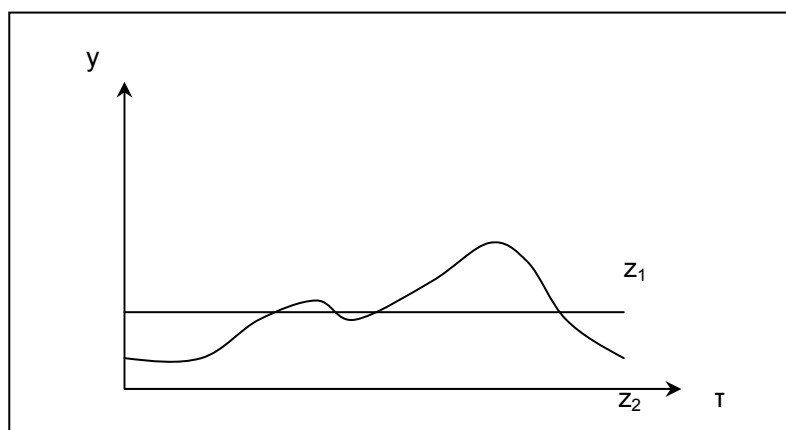
Στις αναλύσεις κατανομής, εκτός των ποιοτικών και ποσοτικών δεδομένων, υπάρχει και ο παράγοντας του **χώρου**. Οι αναλύσεις αυτού του τύπου έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα σε αναλύσεις ανομοιογενών στερεών, π.χ. υλικό στερεών απορριμμάτων. Η ανάλυση γίνεται κάνοντας σάρωση κατά επιφάνεια και τα αποτελέσματα μπορούν να απεικονιστούν σε δισδιάστατους (Εικόνα 1.2) ή τρισδιάστατους χάρτες.



Εικόνα 1.2: Χάρτης κατανομής Pb σε επιφανειακό έδαφος.

Ανάλυση χημικών διεργασιών

Σε τέτοιου είδους αναλύσεις υπεισέρχεται η μεταβλητή **χρόνος**. Μια άλλη ονομασία των αναλύσεων αυτών είναι **δυναμικές αναλύσεις**, όπου γίνεται περιγραφή δυναμικών φαινομένων και μεταβολών της ύλης οι οποίες εξελίσσονται χρονικά. Παραδείγματα εφαρμογής αποτελούν αναλύσεις για τον έλεγχο και τη ρύθμιση μιας παραγωγικής διεργασίας στη βιομηχανία ή αναλύσεις παρακολούθησης της ποιότητας νερού μιας υδάτινης δεξαμενής. Ο ρυθμός των αναλύσεων εξαρτάται από τη χρονική κλίμακα μεταβολής της διεργασίας. Η ανάλυση χημικών διεργασιών απεικονίζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Διαγραμματική απεικόνιση ανάλυσης χημικών διεργασιών. Όπου, z το είδος του συστατικού, y το αντίστοιχο ποσό που περιέχεται στο δείγμα και T ο χρόνος. (Πηγή: Λιοδάκης, 2001).

Ανάλυση δομής

Σε αυτές τις αναλύσεις προσδιορίζεται ο τρόπος και η σειρά που συνδέονται τα άτομα ή οι χαρακτηριστικές ομάδες στο μόριο μιας ένωσης. Τέτοιου είδους αναλύσεις επιτυγχάνονται με χρήση ενόργανων τεχνικών όπως η φασματοφωτομετρία υπεριώδους (UV), η φασματομετρία μάζας (MS) και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Ολική και μερική ανάλυση

Η ολική χημική ανάλυση του δείγματος στοχεύει στον προσδιορισμό του συνόλου των στοιχείων που απαντώνται στο δείγμα. Η μερική ανάλυση στοχεύει στον ποσοτικό προσδιορισμό του κλάσματος των στοιχείων του δείγματος (Odegard, 1997). Ο τελευταίος τρόπος ανάλυσης έχει ιδιαίτερη σημασία για τις γεωεπιστήμες και εφαρμόζεται κυρίως σε περιβαλλοντικές έρευνες και σε γεωχημικές διασκοπίσεις έρευνας ορυκτών και μεταλλευμάτων. Οι παραπάνω δύο κατηγορίες γεωχημικής έρευνας έχουν τρία κοινά στοιχεία:

- α. Ύπαρξη μιας πρωτογενούς πηγής χημικών στοιχείων (π.χ. μια πηγή ρύπανσης, ένας μεταλλοφόρος ορίζοντας)
- β. Ύπαρξη μηχανισμού διασποράς των χημικών στοιχείων (π.χ. όξινη απορροή, κίνηση κλαστικών κόκκων)
- γ. Ύπαρξη μέσου συλλογής των χημικών στοιχείων (π.χ. έδαφος, υπόγειο νερό)

Έτσι και στις δύο περιπτώσεις ο στόχος της χημικής ανάλυσης είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός εκείνων των συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων και ενώσεων που έχουν προκύψει δευτερογενώς στο προς ανάλυση μέσο (π.χ. έδαφος, υπόγειο νερό) λόγω της ύπαρξης της πρωτογενούς πηγής. Δύο σημαντικοί παράγοντες που σχετίζονται με τέτοιους είδους προσδιορισμούς είναι οι εξής:

- Η διαλυτοποίηση του δείγματος απαιτεί την επίδραση με οξέα τόσο ισχυρά ώστε τα δευτερογενή προς προσδιορισμό στοιχεία ή ενώσεις να περάσουν στο διάλυμα.
- Τα αντιδραστήρια δεν πρέπει να επηρεάζουν τα πρωτογενή ορυκτά του δείγματος προς αποφυγή διαλυτοποίησης «ανεπιθύμητων» στοιχείων.

Ο όρος «ανεπιθύμητα» στοιχεία σε αυτή τη περίπτωση περιλαμβάνει στοιχεία που βρίσκονται δεσμευμένα στο πλέγμα των πρωτογενών ορυκτών, η παρουσία των οποίων στο προς ανάλυση διάλυμα εμποδίζει ή επικαλύπτει τα φαινόμενα της δευτερογενούς διασποράς. Το πρόβλημα έχει ιδιαίτερη σημασία όταν εργαζόμαστε σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, «ανεπιθύμητα» είναι άλλα συνυπάρχοντα στο δείγμα στοιχεία που επηρεάζουν τον προσδιορισμό των στοιχείων ενδιαφέροντος. Το είδος του δείγματος σε συνάρτηση με την ορυκτολογική του σύσταση είναι ο καθοριστικός παράγοντας παροχής «ανεπιθύμητων» στοιχείων στην αναλυτική διαδικασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα «ανεπιθύμητα» στοιχεία προέρχονται από το πλέγμα των πυριτικών ορυκτών. Αυτή η ομάδα ορυκτών έχει χαρακτηριστεί ως πλέον ανθεκτική στην επίδραση οξέων εκτός του HF.

Σημειώνεται ότι η επιλογή ανάμεσα στην ολική ή μερική ανάλυση εξαρτάται από τους στόχους της έρευνας και καθορίζει τον τρόπο διαλυτοποίησης των δειγμάτων πριν την ανάλυση, χωρίς να επηρεάζει τους εφ' εξής προσδιορισμούς συγκεντρώσεων με ενόργανες μεθόδους.

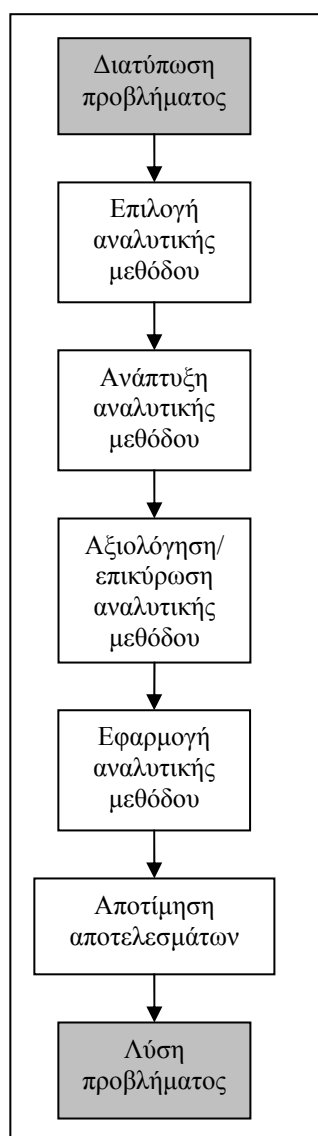
1.3 Επιλογή Μεθόδων Ανάλυσης

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η αναλυτική γεωχημεία εξυπηρετεί διάφορους στόχους των γεωεπιστημών και είναι δυνατό να επιλύει πληθώρα γεωλογικών προβλημάτων. Είναι λοιπόν επόμενο να υπάρχει μεγάλο πλήθος μεθόδων ανάλυσης από τις οποίες καλούμαστε να επιλέξουμε την πλέον δόκιμη στην επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος (fit for purpose) που εξετάζουμε κάθε φορά. Η

επιλογή της αναλυτικής μεθόδου σε κάθε περίπτωση απαιτεί τη χρήση κριτηρίων που σχετίζονται με τα ακόλουθα θέματα (Prichard et al., 1996):

- (i) ποια στοιχεία ή χημικές ενώσεις πρέπει να προσδιοριστούν
- (ii) ποιες είναι οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις αυτών και ποια όρια ανιχνευσιμότητας απαιτούνται για το προσδιορισμό τους
- (iii) ποια είναι τα συστατικά της μήτρας (υποστρώματος) και ποιες οι πιθανές παρεμβολές στον προσδιορισμό των εξεταζόμενων στοιχείων ή ενώσεων
- (iv) ποια η απαιτούμενη ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων καθώς και η μετέπειτα χρήση των αναλυτικών αποτελεσμάτων, δηλαδή ποιος είναι ο αποδεκτός βαθμός αβεβαιότητας των μετρήσεων
- (v) ποιοι οι οικονομικοί, χρονικοί, νομικοί περιορισμοί της χημικής ανάλυσης.

Η αναλυτική μεθοδολογία που θα επιλεγεί θα πρέπει να προσαρμοστεί στα μέτρα του εκάστοτε



προβλήματος. Ωστόσο ένας απλός σχηματικός τρόπος που μπορεί να αποτελέσει οδηγό στη λύση κάθε προβλήματος φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Η μεθοδολογία επίλυσης της αναλυτικού προβλήματος συνήθως περιπλέκεται λόγω διαφόρων δυσκολιών κυρίως κατά την εκτέλεση της χημική ανάλυσης. Ενδεικτικά, τέτοιου είδους δυσκολίες μπορεί να περιλαμβάνουν (Fifield and Haines, 1995):

- Ποικιλία αναλυτών. Τα προσδιοριζόμενα συστατικά σε μια ανάλυση μπορεί να είναι ένα απλό ανόργανο στοιχείο έως μια πολύπλοκη οργανική ένωση.
- Ποικιλία υλικών μήτρας (υποστρώματος). Τα συστατικά του δείγματος, πέρα από την προσδιοριζόμενη ουσία είναι συχνά πολύπλοκες και άγνωστες ενώσεις στερεής, υγρής ή αέριας φάσης.
- Χαμηλή συγκέντρωση αναλυτών. Στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στο δείγμα (π.χ. ppb) απαιτούν δυνατότητες μέτρησης με χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας.
- Μεγάλος όγκος πληροφοριών. Περιβαλλοντικά γεωχημικά προγράμματα απαιτούν τη συλλογή πολλών δειγμάτων, οπότε καθιστούν απαραίτητη την αυτοματοποίηση.
- Επιτόπου αναλύσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ανάλυση πρέπει να γίνεται στον τόπο της δειγματοληψίας με χρήση φορητού αναλυτικού εξοπλισμού.

Σχήμα 1.4.: Συστηματική προσέγγιση στην επίλυση προβλημάτων αναλυτικής γεωχημείας.

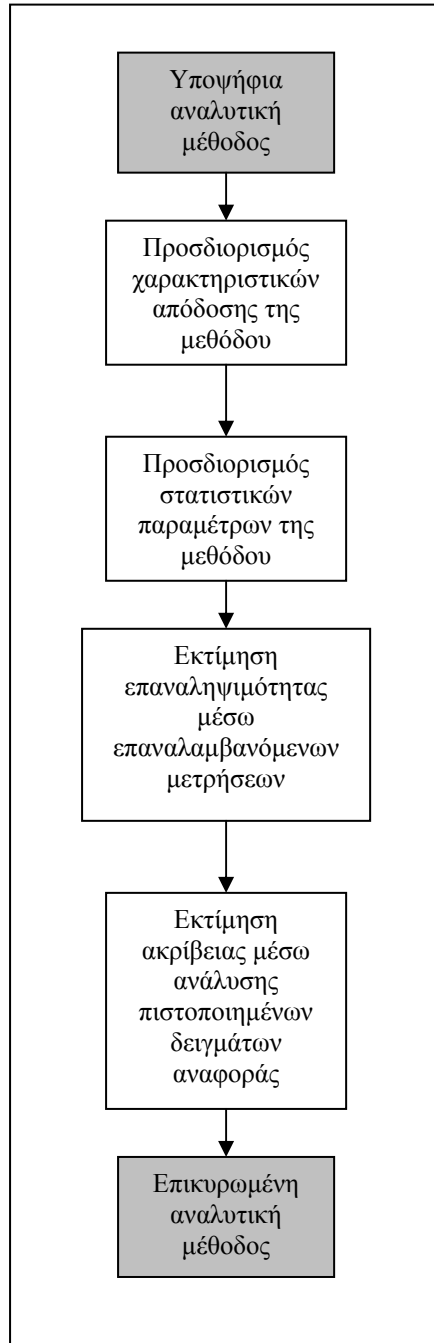
Ο σωστός προγραμματισμός των αναλυτικών εργασιών και ο εκ των προτέρων σχεδιασμός των εργαστηριακών εργασιών μπορεί να βοηθήσει στην ομαλή διεξαγωγή γεωχημικών αναλύσεων χωρίς προβλήματα και καθυστερήσεις. Πρέπει επίσης να τονισθεί εδώ ότι τα αποτελέσματα μιας χημικής ανάλυσης έχουν άμεση σχέση με τα αρχικά λαμβανόμενα χονδρικά δείγματα. Το εργαστηριακό δείγμα που φέρεται για ανάλυση πρέπει να είναι όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικό του χονδρικού δείγματος που λαμβάνεται στην ύπαιθρο για αποφυγή εξαγωγής εσφαλμένων αποτελεσμάτων και λανθασμένων συμπερασμάτων. Ωστόσο, όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο, τα σφάλματα της δειγματοληψίας είναι συνήθως αρκετά μεγαλύτερου μεγέθους από αυτά της ανάλυσης. Έτσι, ο εμπειρικός κανόνας συνιστά ότι όταν το αναλυτικό σφάλμα έχει ελαττωθεί στο ένα τρίτο του σφάλματος δειγματοληψίας δεν υπάρχει λόγος προσπάθειας για περαιτέρω βελτίωση της αναλυτικής διαδικασίας.

Υπάρχουν αρκετές πηγές πληροφοριών στη βιβλιογραφία (βιβλία και επιστημονικά περιοδικά π.χ. *Analytical Chemistry, The Analyst*) και το διαδίκτυο σχετικές με διαθέσιμες αναλυτικές μεθόδους. Οι τελευταίες μπορεί να έχουν αναπτυχθεί από ένα εργαστήριο ή από εξειδικευμένους ερευνητικούς, βιομηχανικούς και κυβερνητικούς επιστημονικούς οργανισμούς. Ο ρόλος κάποιου που πρέπει να επιλέξει τη σωστότερη μέθοδο ανάλυσης περιλαμβάνει εξαντλητική έρευνα των διαθέσιμων μεθόδων. Η επιλογή του θα βασιστεί στα απαιτούμενα **χαρακτηριστικά απόδοσης** (performance characteristics) καθώς επίσης και στη διαθεσιμότητα των αντιδραστηρίων και συσκευών, το κόστος και τον απαιτούμενο χρόνο για την εφαρμογή της μεθόδου. Τα πλέον συνήθη χαρακτηριστικά απόδοσης μιας αναλυτικής μεθόδου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3. Χαρακτηριστικά απόδοσης αναλυτικών μεθόδων (Prichard et al., 1996· Λιοδάκης, 2001· Ευσταθίου, 1998).

| <i>Χαρακτηριστικό</i> | <i>Αγγλικός όρος</i> | <i>Περιγραφή</i> |
|--------------------------------|--------------------------|---|
| Όριο ανίχνευσης | Limit of detection | Η μικρότερη συγκέντρωση της ουσίας που μπορεί να προσδιοριστεί με ορισμένη αξιοπιστία. |
| Ακρίβεια | Accuracy, bias | Μέτρο της εγγύτητας της πειραματικής τιμής της την αληθινή τιμή. |
| Επαναληψιμότητα | Precision | Χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων. |
| Εκλεκτικότητα ή επιλεκτικότητα | Specificity, selectivity | Η ικανότητα μιας αναλυτικής μεθόδου να προσδιορίζει μια ουσία (αναλυτής) παρουσία άλλων ουσιών (μήτρα). |
| Ανάκτηση ή απόδοση | Recovery | Το ποσοστό της συνολικής ποσότητας της ουσίας το οποίο προσδιορίζεται μετά από ένα ή περισσότερα στάδια της αναλυτικής μεθόδου. |
| Αναλυτική περιοχή | Range, calibration range | Η περιοχή συγκεντρώσεων όπου μπορεί να προσδιοριστεί ο αναλυτής με ορισμένη αξιοπιστία. |
| Ανθεκτικότητα | Robustness, ruggedness | Ικανότητα μεθόδου να «ανθίσταται» (δηλ. να παράγει ορθά αποτελέσματα) σε μικρές μεταβολές πειραματικών παραμέτρων. |

Η αξιολόγηση/ επικύρωση της επιλεγμένης αναλυτικής μεθόδου αποτελεί μια σημαντική διαδικασία που επιτρέπει να προσδιοριστεί πόσο δόκιμη είναι μια αναλυτική μέθοδος για την επίτευξη των στόχων της. Η διαδικασία της αξιολόγησης περιλαμβάνει συγκεκριμένα βήματα τα οποία περιγράφονται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5: Η διαδικασία αξιολόγησης/ επικύρωσης μιας αναλυτικής μεθόδου.

1.4 Ασφάλεια στο Αναλυτικό Εργαστήριο Γεωχημείας

Η υγιεινή και η ασφάλεια σε κάθε αναλυτικό εργαστήριο αποτελεί ευθύνη της διεύθυνσης του εργαστηρίου. Γενικά, απαιτείται προσεκτική επιτήρηση κάθε εργασίας ώστε να εξασφαλίζεται η σωστή λειτουργία ανά πάσα στιγμή διεξαγωγής πειραμάτων. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στον τελευταίο έλεγχο μετά το πέρας των εργασιών της ημέρας, ώστε να είναι βέβαιο ότι τηρούνται όλοι οι κανόνες της ασφαλούς λειτουργίας του εργαστηρίου. Οι πλέον συνηθισμένοι κίνδυνοι και σύντομες οδηγίες για την αντιμετώπισή της αναφέρονται στη συνέχεια (Luxon, 1992).

Φωτιά – εκρήξεις

Πρόκειται για συχνό είδος ατυχήματος σε αναλυτικά εργαστήρια. Υγρά διαλύματα με σημεία ανάφλεξης χαμηλότερα από την κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος (έως 32°C) είναι δυνατό να ελευθερώνουν ατμούς οι οποίοι όταν συγκεντρωθούν σε αρκετή ποσότητα μπορεί να δημιουργήσουν εύφλεκτα μίγματα με τον αέρα του εργαστηρίου προκαλώντας έκρηξη και πυρκαγιά. Εύφλεκτα αέρια τα οποία συμμετέχουν στο μίγμα με τον αέρα του περιβάλλοντος σε ποσοστό πάνω από 1% κατ' όγκο αποτελούν πρόβλημα. Επίσης κίνδυνο αποτελούν εύφλεκτα υλικά π.χ. οργανικοί διαλύτες που έχουν χυθεί στους πάγκους ή στο δάπεδο. Τέτοιου είδους λεκέδες πρέπει να καθαρίζονται αμέσως. Γενικά οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες εύφλεκτων υλικών πρέπει να ελαχιστοποιούνται και να διασφαλίζεται η σωστή αποθήκευσή τους μετά τη χρήση. Πυροσβεστήρες σε ετοιμότητα για λειτουργία θα πρέπει να βρίσκονται σε κάθε αίθουσα των εργαστηρίων για την εξάλειψη κάθε εστίας φωτιάς πριν αυτή πάρει μεγάλες διαστάσεις και οι έξοδοι εκτάκτου ανάγκης θα πρέπει να είναι γνωστές σε όσους εργάζονται στους χώρους.

Χρήση χημικών αντιδραστηρίων

Τα χημικά αντιδραστήρια (οξέα κλπ.) θα πρέπει να χρησιμοποιούνται στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, πάντα κάτω από εν λειτουργία απαγωγούς εστίες. Οι εξώθερμες αντιδράσεις θα πρέπει να γίνονται υπό αυστηρό έλεγχο και παρακολούθηση μετά από την επιβεβαίωση ότι το σύστημα ψύξης και ανάμιξης λειτουργεί χωρίς πρόβλημα. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά τις αραιώσεις πυκνών οξέων. Η αραιώση γίνεται πάντα με προσεκτική προσθήκη του πυκνού οξέος σε απεσταγμένο νερό. Το αντίστροφο, δηλαδή προσθήκη νερού σε πυκνό οξύ είναι επικίνδυνη, καθώς το νερό είναι δυνατό να εξατμισθεί λόγω εκλυόμενης θερμότητας και να προκαλέσει εκτίναξη σταγονιδίων πυκνού οξέος. Η επιτήρηση των πειραμάτων από ειδικά εκπαιδευμένο προσωπικό είναι απαραίτητη.

Γίνεται εδώ ιδιαίτερη μνεία στην επικινδυνότητα των οξέων τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά για τη διαλυτοποίηση γεωχημικών δειγμάτων. Στερεά δείγματα προς ανάλυση απαιτούν κονιοποίηση πριν την επίδραση των οξέων ώστε να εξασφαλιστεί καλύτερη προσβολή. Αυτή η τακτική ωστόσο ενδέχεται να εγκυμονεί κινδύνους βίαιων αντιδράσεων, έτσι ενδείκνυται η αρχική προσβολή με αραιωμένα οξέα. Το **υδροφθόριο** (HF) είναι ένα από τα πλέον τοξικά και επικίνδυνα οξέα και η χρήση του θα πρέπει να περιορίζεται μόνο όταν είναι απαραίτητη η προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών του δείγματος. Η χρήση του γίνεται πάντα σε χωνευτήρια Teflon και ποτέ σε γυάλινα σκεύη τα οποία μπορεί να προσβάλει και να καταστρέψει. Ειδικές οδηγίες για την παροχή πρώτων βοηθειών σε περίπτωση επαφής με υδροφθόριο δίνονται στο Πλαίσιο 1.2. Ένα άλλο ιδιαίτερα επικίνδυνο αντιδραστήριο είναι το **υπερχλωρικό οξύ** (HClO₄) το οποίο αποτελεί ισχυρά οξειδωτικό παράγοντα όταν θερμανθεί, με κίνδυνο έκρηξης όταν επιδρά σε δείγματα με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης. Ενδείκνυται η χρήση του στα τελευταία στάδια της διαλυτοποίησης, μετά από την επίδραση νιτρικού οξέος το οποίο απομακρύνει μερικώς την οργανική ύλη από το υλικό μήτρας αρχικά. Η ολική απομάκρυνσή του HClO₄ από το τελικό διάλυμα πρέπει να γίνεται με σταδιακή εξάτμιση.

Πλαίσιο 1.2

Πρώτες βοήθειες σε περίπτωση επαφής με υδροφθόριο (Luxon, 1992)

Το υδροφθόριο διεισδύει βαθιά στο δέρμα όπου ιόντα φθορίου απελευθερώνονται και καταστρέφουν τα κύτταρα των μαλακών ιστών καθώς και τα οστά. Αραιά διαλύματα (5-15%) του οξέως μπορεί να προκαλέσουν πολύ ελαφρύ πόνο κατά την επαφή με το δέρμα αλλά σοβαρά τραύματα 12-24 ώρες αργότερα. Πυκνότερα διαλύματα του οξέως (20-40%) προκαλούν ελαφρύ πόνο αρχικά και σοβαρά τραύματα 1-8 ώρες αργότερα, ενώ διαλύματα 50-70% προκαλούν αμέσως έντονο πόνο.

Δερματική μόλυνση

1. Πλύνετε αμέσως το σημείο επαφής με άφθονο καθαρό νερό θερμοκρασίας δωματίου. Αν υπάρχει χρησιμοποιήστε σαπούνι αλλά χωρίς να τρίβεται το δέρμα.
2. Συγχρόνως βγάλτε αμέσως όποια ρούχα έχουν λερωθεί από το οξύ. Στην ανάγκη, κόψτε το ύφασμα με ψαλίδι ώστε να κερδίσετε χρόνο.
3. Προστατευθείτε από τυχόν λεκέδες του οξέως φορώντας γάντια και ποδιά εργαστηρίου.
4. Συνεχίστε το ξέπλυμα με νερό επί 10' τουλάχιστο.
5. Απλώστε ζελέ γλουκονικού ασβεστίου στο τραύμα και στη γύρω περιοχή του δέρματος και κάντε ελαφρά εντριβή μέχρι να ανακουφιστεί ο πόνος. Εάν το οξύ έχει διειδύσει κάτω από τα νύχια κάντε εντριβή με το ζελέ πάνω και γύρω από αυτά για τουλάχιστο 15'. Καλύψτε με επίδεσμο εμβαπτισμένο σε ζελέ.
6. Οποιοσδήποτε έχει έρθει σε επαφή με υδροφθορικό οξύ πρέπει να μεταφέρεται αμέσως σε σταθμό πρώτων βοηθειών έστω κι αν δεν υπάρχουν φαινομενικά δερματικές βλάβες.

Μόλυνση των ματιών

Πλύνετε τα μάτια με άφθονο δροσερό καθαρό νερό για 20' τουλάχιστο. Συνεχίστε κατά τη μεταφορά στο νοσοκομείο. Ενημερώστε το γιατρό για τις συνθήκες του ατυχήματος.

Χρήση τοξικών ουσιών

Οι τοξικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο είναι δυνατό να δράσουν με τρεις τρόπους στον ανθρώπινο οργανισμό: δηλητηρίαση μετά από κατάποση, δερματική απορρόφηση και εισπνοή. Επισημαίνεται εδώ ότι πέρα από της βραχυπρόθεσμες συνέπειες των τοξικών ουσιών πρέπει να αναλογιζόμαστε και πιθανές μελλοντικές επιπτώσεις στην υγεία. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται τα σύμβολα επικίνδυνων ουσιών που χρησιμοποιούνται συχνά στο εργαστήριο και η σύντομη ερμηνεία τους. Πρέπει πάντα να δίνουμε προσοχή στα σύμβολα αυτά που βρίσκονται στη συσκευασία των χημικών αντιδραστηρίων. Η πρώτη μας σκέψη θα πρέπει να στρέφεται στην εναλλακτική χρήση της λιγότερο δυνατό τοξικής ουσίας.

Οι κίνδυνοι της κατάποσης μπορούν να εξαιρεθούν με τη χρήση γαντιών και τη διατήρηση καλής σωματικής καθαριότητας. Ιδιαίτερα επικίνδυνη είναι η χρήση πιπέτας με το στόμα. Αντί αυτού θα πρέπει να γίνεται εξάσκηση αναρρόφησης των τοξικών χημικών με ελαστικά πουάρ. Τα γάντια και οι ποδιές εργαστηρίου βοηθούν στην αποφυγή της επαφής των χημικών με το δέρμα ή τα ρούχα. Σε περίπτωση δερματικής επαφής το σημείο θα πρέπει να πλένεται με άφθονο καθαρό νερό και σαπούνι. Η προστασία των ματιών είναι απαραίτητη και είναι προτιμότερο να αποφεύγεται η χρήση φακών επαφής όταν πρόκειται να εργαστούμε με τοξικές ουσίες. Η αποφυγή εισπνοής βλαβερών ουσιών μπορεί να διασφαλιστεί με τη χρήση απαγωγών εστιών. Επίσης δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι δύο μεμονωμένα μη βλαβερές ουσίες μπορεί με ανάμιξη να δημιουργήσουν δηλητηριώδη αέρια. Το σημείο αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για την απόρριψη υπολειμματικών αντιδραστηρίων, η οποία πρέπει να γίνεται πάντα προσεκτικά και κάτω από την απαγωγό εστία.

Γενικό περιβάλλον του εργαστηρίου

Οι πάγκοι και το δάπεδο του εργαστηρίου καθώς και όλα τα χρησιμοποιημένα σκεύη πρέπει να καθαρίζονται σχολαστικά μετά από κάθε εργασία. Η τάξη, ο σωστός φωτισμός, ο καλός εξαερισμός και η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας αποτελούν παράγοντες άμεσης προτεραιότητας για τη διατήρηση της ασφάλειας στο εργαστήριο. Είναι αυτονόητο ότι η κατανάλωση φαγητού ή ποτού καθώς και το κάπνισμα απαγορεύονται αυστηρά σε όλους της χώρους του εργαστηρίου. Ένα άλλο θέμα πρωτεύουσας σημασίας είναι ο τρόπος απόρριψης των υπολειμματικών διαλυμάτων. Θα πρέπει πάντα να εξετάζεται η δυνατότητα ανακύκλωσης. Επίσης, θα πρέπει να γίνεται διάσπαση των βλαβερών χημικών μέσω αντιδράσεων ώστε οι ουσίες που τελικά απορρίπτονται στο αποχετευτικό σύστημα να είναι όσο το δυνατό λιγότερο βλαβερές.

Πίνακας 1.4: Σύμβολα επικίνδυνων ουσιών που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο.

| <i>Σύμβολο</i> | <i>Χαρακτηρισμός</i> | <i>Περιγραφή-Σχόλια</i> |
|---|----------------------------------|---|
|  | Ερεθιστικό ή βλαβερό | Να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα, η εισπνοή κλπ. |
|  | Διαβρωτικό | Να αποφεύγεται η επαφή με το δέρμα. Μπορεί να διαβρώσει επιφάνειες του Χημείου – προσοχή στην αποθήκευση. |
|  | Οξειδωτικό | Προκαλεί άμεση οξείδωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πρέπει να μένει μακριά από εύφλεκτα υλικά. |
|  | Εύφλεκτο | Πρέπει να αποθηκεύεται σε ερμάρια πυροπροστασίας. |
|  | Δηλητήριο | Επικίνδυνο στην κατάποση, εισπνοή ή ακόμη στην επαφή με το δέρμα. |
|  | Εκρηκτικό | Έκρηξη μπορεί να προκληθεί ακόμη και μέσο θορύβου ή κίνησης. Ευτυχώς σπάνια υπάρχουν τέτοιες ουσίες στο εργαστήριο! |
|  | Περιβαλλοντικά επικίνδυνο | Να λαμβάνονται μέτρα κατά την απόρριψη. |

Ακτινοβολία

Η εργασία στο γεωχημικό εργαστήριο είναι δυνατό να εγκλείει κινδύνους έκθεσης σε ιονίζουσα ακτινοβολία (ακτίνες γ, ακτίνες X) ή μη ιονίζουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (έντονο φως, υπεριώδης ακτινοβολία, υπέρυθρη ακτινοβολία, μικροκύματα, στατικός ηλεκτρισμός, μαγνητικά πεδία). Γίνεται ειδική μνεία στις ακτίνες X οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά για ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων (XRD) ή για χημική ανάλυση δειγμάτων (XRF). Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαμηλού μήκους κύματος οπότε υψηλής ενέργειας. Παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια, συνήθως ηλεκτρόνια, προσκρούουν σε κάποιο μεταλλικό στόχο. Οι

συσκευές ακτίνων Χ κρυσταλλογραφικής ή φασματοσκοπικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο περιέχουν πηγές ακτίνων υψηλής έντασης. Η ασφαλής λειτουργία της έγκειται στο καλό σύστημα απομόνωσης των ακτίνων και στο προειδοποιητικό σήμα που δίνεται στο χρήστη όταν η συσκευή είναι σε λειτουργία.

Η έκθεση σε ιονίζουσα ακτινοβολία είναι επίσης πιθανή κατά την επεξεργασία πετρωμάτων και μεταλλευμάτων τα οποία περιέχουν ραδιενεργά στοιχεία όπως U ή Th. Τα επίπεδα ραδιενέργειας τέτοιων δειγμάτων είναι δυνατό να είναι υψηλά οπότε συστήνεται έλεγχος με έναν απλό μετρητή Geiger πριν την επεξεργασία τους στο εργαστήριο. Συγκεντρώσεις μερικών Bq g⁻¹ αρκούν ώστε να είναι απαραίτητες οι προφυλάξεις εάν πρόκειται να επεξεργαστούν δείγματα βάρους μερικών χιλιογράμμων. Ορυκτά τα οποία περιέχουν U αποτελούν πηγές του ραδιενεργού αερίου ραδόνιο (Rn). Τέτοιου είδους ορυκτά πρέπει να αποθηκεύονται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους με καλό αερισμό.

Ηλεκτροπληξία

Η σοβαρότητα ενός περιστατικού ηλεκτροπληξίας εξαρτάται από την ένταση και τη διάρκεια διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος στο ανθρώπινο σώμα. Επίσης σημασία έχουν και τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο κίνδυνος της ηλεκτροπληξίας στο χημικό εργαστήριο σχετίζεται με τη χρήση ηλεκτρικών συσκευών. Η τάση του ρεύματος που είναι δυνατό να προκαλέσει κάποιο ατύχημα εξαρτάται από την τάση λειτουργίας των συσκευών αυτών. Σημειώνεται ότι ρεύμα έντασης 50 mA που διέρχεται από το ανθρώπινο σώμα για διάρκεια 2'' μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ μια τυπική τιμή αντίστασης για το ανθρώπινο σώμα είναι 1000 Ω στην περίπτωση επαφής με ρεύμα τάσης 240 V. Με δεδομένες της παραπάνω τιμές τάσης και αντίστασης η ένταση του ρεύματος διέλευσης σε μια τέτοια περίπτωση είναι 240 mA. Η χρήση ηλεκτρικών συσκευών στο εργαστήριο εγκυμονεί κινδύνους εγκαυμάτων και ανάφλεξης – πυρκαγιάς.

Πρώτες βοήθειες

Σε περίπτωση που βρεθείτε μάρτυρες κάποιου ατυχήματος στο χώρο του εργαστηρίου θα πρέπει:

1. Να προστατεύσετε τον εαυτό σας από τον κίνδυνο.
2. Να απομακρύνετε το θύμα μακριά από τα επιβλαβή χημικά ή τυχόν κινδύνους με τους οποίους είναι σε επαφή (εάν αυτό είναι ασφαλές για εσάς).
3. Να δώσετε της πρώτες βοήθειες μέχρι το θύμα να βρεθεί στα χέρια του γιατρού ή άλλου προσωπικού υγείας.
4. Να ειδοποιήσετε άμεσα άλλους για τον κίνδυνο και να καλέσετε βοήθεια.

Είναι πολύ σημαντικό να διατηρήσετε ψυχραιμία. Δίνονται εδώ γενικές οδηγίες πρώτων βοηθειών:

1. Ελέγξτε εάν το θύμα έχει τις αισθήσεις του. Προσπαθήστε να επαναφέρετε το άτομο με τη φωνή και με ελαφρό τράνταγμα των ώμων.
2. Ανοίξτε το στόμα του θύματος και βεβαιωθείτε ότι η γλώσσα δεν φράσσει τον λάρυγγα. Τοποθετήστε το θύμα ανάσκελα και τραβήξτε το κεφάλι του προς τα πίσω πιέζοντας το μέτωπο με το ένα χέρι και τραβώντας το πηγούνι προς τα πάνω με το άλλο χέρι.
3. Ελέγξτε εάν το θύμα αναπνέει. Δείτε εάν το στέρνο ή η κοιλιά κινείται πάνω κάτω. Αισθανθείτε την αναπνοή βάζοντας το μάγουλο και το αυτί σας κοντά στο στόμα του θύματος.
4. Καθαρίστε το στόμα και το λάρυγγα του θύματος. Εάν διαπιστώσετε ότι το θύμα δεν αναπνέει υπάρχει περίπτωση να έχει φραγεί ο λάρυγγας. Σκουπίστε κάθε ίχνος χημικού από την περιοχή γύρω από το στόμα του. Στρέψτε το κεφάλι του στο πλάι και με το δάχτυλό σας καθαρίστε τη στοματική κοιλότητα μέχρι το λαιμό. Εάν το άτομο αρχίσει να αναπνέει γυρίστε το στο πλάι στη θέση ανάνηψης. Εάν δεν αναπνέει πρέπει να προσπαθήσετε να επαναφέρετε την αναπνοή άμεσα.
5. Δώστε τεχνητή αναπνοή. Τοποθετήστε το θύμα ανάσκελα. Η τεχνητή αναπνοή μπορεί να δοθεί στόμα με στόμα εάν γνωρίζετε ότι το θύμα δεν έχει εκτεθεί σε διαβρωτικά χημικά. Εάν έχει, δώστε την τεχνητή αναπνοή στόμα με μύτη. Σε τέτοια περίπτωση κλείστε το στόμα του θύματος και αποφύγετε επαφή που μπορεί να σας δηλητηριάσει.
6. Ελέγξτε εάν λειτουργεί η καρδιά. Νιώστε τους παλμούς στο λαιμό του θύματος. Εάν η καρδιά έχει σταματήσει το θύμα θα είναι αναισθητο και θα μελανιάζει.
7. Κάντε καρδιακές μαλάξεις έως ότου αισθανθείτε καρδιακούς παλμούς ελέγχοντας το λαιμό του θύματος. Συνεχίστε την τεχνητή αναπνοή. Είναι δυνατό να επανέλθει ο χτύπος της καρδιάς ενώ το άτομο είναι ακόμη αναισθητο και δεν αναπνέει.
8. Όταν η αναπνοή αρχίσει και πάλι στρέψτε το άτομο στο πλάι σε θέση ανάνηψης έτσι ώστε η γλώσσα να μη φράσσει τον λάρυγγα. Σε περίπτωση που το άτομο κάνει εμετό καθαρίστε τη στοματική κοιλότητα με ένα δάχτυλό σας. Κατά τη θέση ανάνηψης θα πρέπει:
 - Το κεφάλι, ο λαιμός και το σώμα να βρίσκονται σε ευθεία
 - Το κεφάλι να είναι γυρισμένο στο πλάι ώστε η γλώσσα να μη φράσσει το λάρυγγα. Ο εμετός και το σάλιο μπορούν έτσι να κυλούν ελεύθερα έξω από τη στοματική κοιλότητα.
 - Η θέση των χεριών και των ποδιών να επιτρέπει την παραμονή του θύματος στην ίδια θέση.

Μην αφήνετε το θύμα μόνο του. Ελέγχετε την αναπνοή και τους χτύπους της καρδιάς ταχτικά και παραμείνετε σε ετοιμότητα για παροχή τεχνητής αναπνοής και καρδιακών μαλάξεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

- Alvarez, L.W., Alvarez, W, Asaro, F. and Michel, H.V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous- Tertiary extinction, *Science*, **208**, 1095- 1108.
- Fifield, F.W. and Haines, P.J. (eds) (1995) *Environmental Analytical Chemistry*, Blackie Academic & Professional, London. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)
- Luxon, S.G. (ed) (1992) *Hazards in the Chemical Laboratory, 5th Edition*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)
- Odegard, M (1997) Chemical analysis of rocks and soils in *Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments*, O.M. Saether & P. de Caritat (eds), Balkema, Rotterdam. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)
- Prichard, E., MacKay, G. M. and Points, J. (eds) (1996) *Trace Analysis: a structured approach to obtaining reliable results*, Royal Society of Chemistry, Cambridge. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)
- Ευσταθίου, Κ. (1998) *Αγγλοελληνικό Λεξικό Χημικών και Συγγενών με τη Χημεία Όρων*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)
- Λιοδάκης, Σ. (2001) *Αναλυτική Χημεία: Θέματα και Προβλήματα*, Παπασωτηρίου, Αθήνα. (κατάλογος OPAC ΕΚΠΑ)

Διευθύνσεις διαδικτύου:

<http://www.chem.uoa.gr/cgi-bin/Vocabulary/search.exe>

<http://minerals.cr.usgs.gov/gips/>

2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΙΣΕΩΝ

2.1 Γενικά περί Δειγματοληψίας- Ορολογία

Οι μεθοδολογίες λήψης γεωχημικών δειγμάτων περιλαμβάνουν τη συλλογή στην ύπαιθρο και προετοιμασία για χημική ανάλυση στο εργαστήριο γεωλογικών υλικών διαφόρων τύπων, όπως έδαφος, ιζήματα ρεμάτων, πετρώματα, νερά καθώς επίσης και βιολογικών υλικών όπως φυτά. Ιστορικά οι μεθοδολογίες δειγματοληψίας γεωχημικών διασκοπίσεων αναπτύχθηκαν έχοντας ως κεντρικό στόχο τον εντοπισμό κοιτασμάτων. Συχνά η παρουσία μεταλλοφορίας είναι αδύνατο να αναγνωρισθεί με απλή μακροσκοπική παρατήρηση δειγμάτων υπαίθρου, συνεπώς πολλά κοιτάσματα του πλανήτη μας δεν θα είχαν ανακαλυφθεί χωρίς τη χρήση γεωχημικών μεθόδων δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης. Οι σύγχρονες εφαρμογές της γεωχημείας στη μελέτη και την προστασία του περιβάλλοντος συνέβαλλαν στην ανάπτυξη μεθοδολογιών δειγματοληψίας που επιτρέπουν την ανίχνευση και τη μέτρηση ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων σε μεγάλη ποικιλία ανόργανων και οργανικών υποστρωμάτων.

Σε κάθε περίπτωση είναι σημαντικό να κατανοηθεί ότι η διαδικασία της δειγματοληψίας αποτελεί το πρωταρχικό και θεμελιώδες στάδιο της χημικής ανάλυσης. Έτσι, οποιοδήποτε σφάλμα του σταδίου αυτού έχει μη αναστρέψιμες συνέπειες στα αποτελέσματα του μετέπειτα γεωχημικού προσδιορισμού. Ο σωστός σχεδιασμός δειγματοληψίας υπαίθρου, συντήρησης των γεωχημικών δειγμάτων και προετοιμασίας τους στο εργαστήριο, πάντα σε συνάρτηση με τους στόχους της έρευνας, αποτελεί προαπαιτούμενο για την εξαγωγή έγκυρων και χρήσιμων αποτελεσμάτων σε κάθε χημική ανάλυση. Για παράδειγμα, έστω ότι ο στόχος μιας γεωχημικής έρευνας είναι ο προσδιορισμός Fe στο υπόγειο νερό μιας περιοχής. Ως γνωστό σε υπόγειους υδροφορείς, κάτω από τη ζώνη αερισμού το οξυγόνο απουσιάζει, οπότε ο Fe στο νερό εμφανίζεται με το αναγωγικό του σθένος +2. Εάν δεν ληφθούν μέτρα κατά τη λήψη του δείγματος, τη μεταφορά και τη συντήρηση είναι δυνατό αυτό να εμπλουτιστεί σε οξυγόνο με συνέπεια να αυξηθεί το δυναμικό οξειδοαναγωγής του προς ανάλυση διαλύματος και ο Fe^{2+} να μετατραπεί σε Fe^{3+} . Περαιτέρω, λαμβάνοντας υπόψη ότι το pH των φυσικών νερών κυμαίνεται μεταξύ 5 και 8, ο τρισθενής Fe θα αρχίσει να καθιζάνει ως υδροξείδιο. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω γεωχημικών διεργασιών, η μετρούμενη συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα κατά τη χημική ανάλυση θα είναι πολύ χαμηλότερη από την αληθή συγκέντρωσή του Fe στον υδροφορέα. Επίσης, θα επηρεασθεί και η συγκέντρωση άλλων στοιχείων στο διάλυμα καθώς αυτά θα καθιζάνουν προσροφόμενα στα υδροξείδια Fe^{3+} (Hoffmann, 1994).

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να γίνει μια διευκρίνιση μερικών σημαντικών τεχνικών όρων σχετικών με τη δειγματοληψία γεωχημικών διασκοπίσεων. Οι κυριότεροι όροι στα Ελληνικά και στα Αγγλικά καθώς και μια σύντομη περιγραφή τους δίνονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Βασική ορολογία δειγματοληψίας γεωχημικών διασκοπίσεων, κατά Thompson and Ramsey, 1995.

| <i>Ελληνικός Όρος</i> | <i>Αγγλικός Όρος</i> | <i>Περιγραφή</i> |
|-----------------------------------|------------------------------|--|
| Δείγμα υπαίθρου ή Χονδρικό δείγμα | Field sample/ Bulk sample | Κλάσμα του υλικού δειγματοληψίας που λαμβάνεται στην υπαίθρο, αντιπροσωπευτικό του γεωχημικού πληθυσμού που μελετάται. |
| Δειγματοληπτικός στόχος | Sampling target | Η συνολική ποσότητα πρώτης ύλης ή βιομηχανικού προϊόντος ή περιοχή καθορισμένου εμβαδού από όπου θα ληφθούν τα δείγματα υπαίθρου. |
| Πρωτόκολλο δειγματοληψίας | Sampling protocol | Μια προκαθορισμένη μεθοδολογικά διαδικασία ενεργειών σύμφωνα με την οποία θα ληφθούν τα δείγματα υπαίθρου από τον δειγματοληπτικό στόχο. |
| Σημειακό δείγμα | Sample increment | Τμήμα του δειγματοληπτικού στόχου επιλεγμένο σύμφωνα με το πρωτόκολλο δειγματοληψίας. |
| Αθροιστικό (σύνθετο) δείγμα | Aggregate (composite) sample | Δείγμα που προέρχεται από μίξη σημειακών δειγμάτων. |
| Εργαστηριακό δείγμα | Laboratory sample | Το προς ανάλυση υλικό που προέκυψε από το δείγμα υπαίθρου μετά από κατάλληλη επεξεργασία. |
| Εργαστηριακό δοκίμιο | Test material | Μέρος του εργαστηριακού δείγματος, έτοιμο προς ανάλυση. |
| Αναλυτικό δοκίμιο | Test portion | Κλάσμα του εργαστηριακού δοκιμίου στο οποίο πραγματοποιείται η χημική ανάλυση. |

Είναι επίσης σκόπιμο να αναφερθεί ότι πρωταρχικός στόχος κάθε προγράμματος γεωχημικής δειγματοληψίας είναι η ανάπτυξη μεθοδολογιών με καθορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά και ελάχιστο κόστος. Το συνολικό εμβαδόν του δειγματοληπτικού στόχου, οι διαθέσιμοι πόροι (χρόνος και χρήματα) και η λεπτομέρεια στην παραγόμενη πληροφορία αποτελούν τρεις βασικούς παράγοντες που πρέπει να ρυθμιστούν κατά την εφαρμογή κάθε προγράμματος υπαίθριας δειγματοληψίας. Συνήθως είναι δυνατό να καθοριστούν εκ των προτέρων οι δύο από τους τρεις αυτούς παράγοντες και με βάση αυτούς να ρυθμιστεί ο τρίτος.

Από στατιστικής απόψεως θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι ξεκινώντας μια γεωχημική δειγματοληψία δεν μπορούμε να γνωρίζουμε εκ των προτέρων τη στατιστική κατανομή του γεωχημικού πληθυσμού που μελετάμε. Επίσης δεδομένου του ότι οι γεωχημικοί πληθυσμοί αποτελούν πεπερασμένα σύνολα στοιχείων, η εφαρμογή της κλασικής στατιστικής θεωρίας κατά τη δειγματοληψία περιπλέκει τα αποτελέσματα. Τα δύο παραπάνω χαρακτηριστικά διαφοροποιούν τη δειγματοληψία που εφαρμόζεται σε γεωχημικές διασκοπίσεις από τα θεωρητικά μοντέλα δειγματοληψίας της στατιστικής θεωρίας. Παρόλα αυτά κλασικές στατιστικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την αποτίμηση γεωχημικών μετρήσεων σε προσεγγίσεις στατιστικών κατανομών, όπως αυτές προκύπτουν με βάση τα λαμβανόμενα δείγματα.

2.2 Μεθοδολογίες Λήψης Γεωχημικών Δειγμάτων

Η μεθοδολογία γεωχημικής δειγματοληψίας που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από τους εκάστοτε στόχους της έρευνας, το μέσο της δειγματοληψίας και τη διαθέσιμη αναλυτική μέθοδο που θα εφαρμοσθεί στη συνέχεια.

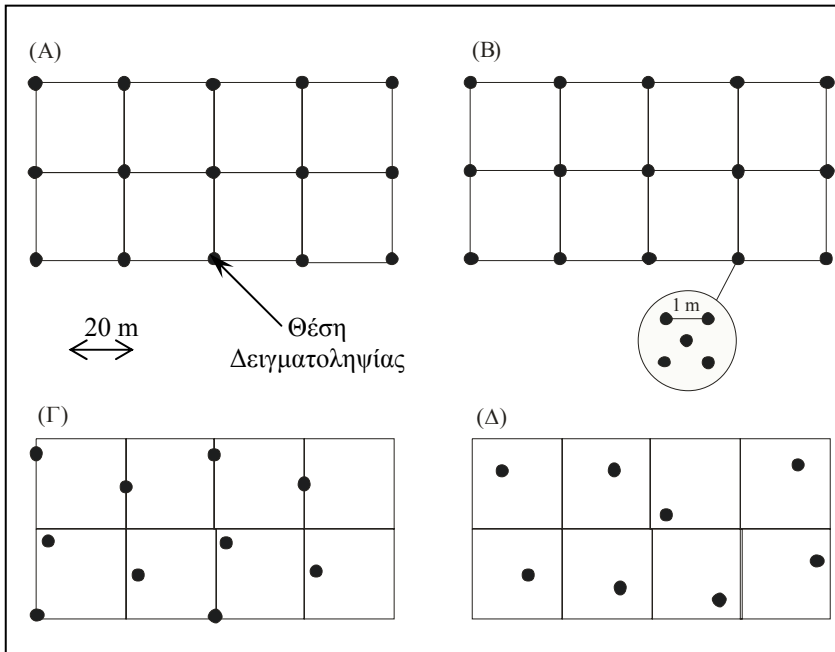
Στην περίπτωση λήψης **στερεών δειγμάτων** (π.χ. έδαφος) είναι δυνατή η εφαρμογή πλήθους πρωτοκόλλων δειγματοληψίας. Η βασική διάκριση του τρόπου λήψης των δειγμάτων σε αυτή τη περίπτωση είναι η εξής:

- λήψη δειγμάτων με βάση την στατιστική θεωρία των πιθανοτήτων, όπου κάθε σημείο του δειγματοληπτικού στόχου έχει ίση πιθανότητα επιλογής ως σημείο δειγματοληψίας,
- λήψη δειγμάτων με βάση προϋπάρχουσα γνώση σχετικά με τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του δειγματοληπτικού στόχου.

Στον πρώτο τρόπο δειγματοληψίας οι συγκεκριμένες θέσεις λήψης των γεωχημικών δειγμάτων είναι δυνατό να έχουν συστηματική ή τυχαία κατανομή στο χώρο. Στη συστηματική δειγματοληψία τα δείγματα συλλέγονται βάσει κανάβου, οι διαστάσεις του οποίου καθορίζονται ανάλογα με τους στόχους της έρευνας (π.χ. ποσοτικός προσδιορισμός περιεκτικότητας κάποιου συστατικού ή ανάλυση χωρικής κατανομής ενός αναλύτη) καθώς επίσης και τις διαστάσεις του δειγματοληπτικού στόχου. Ο κανονικός κανάβος δειγματοληψίας είναι ο πλέον διαδεδομένος τρόπος λήψης στερεών γεωχημικών δειγμάτων στην ύπαιθρο λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων του τα οποία περιλαμβάνουν:

- ομοιόμορφη και πλήρη κάλυψη του δειγματοληπτικού στόχου για δεδομένο αριθμό δειγμάτων,
- εύκολο σχεδιασμό και ταχεία εφαρμογή στην ύπαιθρο,
- δυνατότητα πύκνωσης του κανάβου κατά θέσεις σε επακόλουθα στάδια της δειγματοληψίας ώστε να αυξηθεί η λεπτομέρεια της παραγόμενης πληροφορίας,
- δυνατότητα αναγνώρισης συστηματικών τάσεων στις μεταβολές συγκέντρωσης του αναλύτη, απαραίτητο στοιχείο της γεωχημικής χαρτογράφησης.

Ο κύριος περιορισμός της συγκεκριμένης μεθόδου δειγματοληψίας είναι η πιθανότητα αποτυχίας εντοπισμού γεωχημικών ανωμαλιών που σχετίζονται με περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων μικρότερων διαστάσεων από την ισοδιάσταση του κανάβου. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί το πρωτόκολλο με την ονομασία “ψαροκόκαλο” (herringbone design) ή ένας τριγωνικός κανάβος με το πλεονέκτημα της αύξησης της επιφάνειας που καλύπτεται από δείγματα. Τέσσερα διαφορετικά πρωτόκολλα υπαίθριας δειγματοληψίας εδάφους απεικονίζονται σχηματικά στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Σχηματικά πρωτόκολλα υπαίθριας δειγματοληψίας εδάφους: (Α) Συστηματική δειγματοληψία σε κανονικό κανάβο, (Β) Συστηματική δειγματοληψία με απόληψη σύνθετου δείγματος σε κάθε θέση, (Γ) Δειγματοληψία «ψαροκόκαλο», (Δ) Στρωματοποιημένη – τυχαία δειγματοληψία (Αργυράκη, 2005).

Μη συστηματικά πρωτόκολλα δειγματοληψίας χρησιμοποιούνται συχνά σε αναγνωριστικές δειγματοληψίες εδαφών με στόχο τον προσδιορισμό της μέσης τιμής περιεκτικότητας ενός αναλυτή σε ένα δειγματοληπτικό στόχο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η λήψη δειγμάτων σε καθορισμένα διαστήματα βαδίζοντας εντός του δειγματοληπτικού στόχου κατά μήκος των πλευρών γραμμάτων της αλφαβήτου (π.χ. Μ, Ν, Λ). Επίσης, σε αναγνωριστικές έρευνες εφαρμόζεται η απλή τυχαία δειγματοληψία όπου οι συντεταγμένες των θέσεων λήψης των δειγμάτων καθορίζονται βάσει πινάκων τυχαίων αριθμών. Σημειώνεται επίσης η περίπτωση απόληξης σύνθετων δειγμάτων με ανάμιξη σημειακών δειγμάτων εντός επιφάνειας καθορισμένου εμβαδού, ώστε να βελτιωθεί η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος και να μειωθεί το κόστος της χημικής ανάλυσης.

Σχετικά με τον καθορισμό της ισοδιάστασης του κανάβου δειγματοληψίας αναφέρονται στη βιβλιογραφία διάφοροι εμπειρικοί μαθηματικοί τύποι. Για παράδειγμα το υπεύθυνο Σώμα για την προστασία του περιβάλλοντος των ΗΠΑ προτείνει οι διαστάσεις των κελιών τετραγωνικού κανάβου (L) σε έρευνες ρυπασμένου εδάφους, να καθορίζονται με βάση τον τύπο (US-EPA, 2002):

$$L = \sqrt{\frac{A}{n}}$$

όπου A το εμβαδόν της περιοχής και n ο αριθμός των δειγμάτων.

Ο συνήθης τρόπος εντοπισμού της ακριβούς θέσης των σημείων δειγματοληψίας σε εκτεταμένες περιοχές γεωχημικών ερευνών είναι η χρήση GPS (Geographical Positioning System). Η σύγχρονη τεχνολογία επιτρέπει τη χρήση τέτοιων συστημάτων προσαρμοσμένων σε φορητούς Η/Υ οι οποίοι λειτουργούν ως πλατφόρμες GIS (Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών) διευκολύνοντας τον προσδιορισμό των θέσεων δειγματοληψίας σε ποικίλους θεματικούς χάρτες (π.χ. τοπογραφικούς, γεωλογικούς, κ.λ.π.). Όταν το εμβαδόν της περιοχής μελέτης είναι περιορισμένο (< 10 ha) οι θέσεις δειγματοληψίας είναι δυνατό να εντοπίζονται με τη βοήθεια μετροταινίας και πυξίδας.

2.3 Συνήθη Μέσα Δειγματοληψίας Γεωχημικών Διασκοπίσεων

Όταν ο στόχος της γεωχημικής διασκόπισης είναι ο εντοπισμός *γεωχημικών ανωμαλιών*, δηλαδή συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων που διαφοροποιούνται από το γενικότερο *γεωχημικό πλαίσιο* μιας περιοχής είτε λόγω ύπαρξης κάποιου κοιτάσματος, είτε λόγω ρύπανσης, τα πλέον συνήθη μέσα δειγματοληψίας είναι τα ιζήματα ρεμάτων, το έδαφος, τα πετρώματα και τα φυσικά νερά. Ειδικά σε περιβαλλοντικές γεωχημικές έρευνες όπου ο στόχος είναι να προσδιοριστεί ο βαθμός της μεταβολής του φυσικού περιβάλλοντος λόγω ανθρωπογενών επιδράσεων, επιλέγονται μέσα δειγματοληψίας που επιτρέπουν τη σύγκριση τιμών χαρακτηριστικών παραμέτρων κατά την προ- και μετά-βιομηχανική περίοδο.

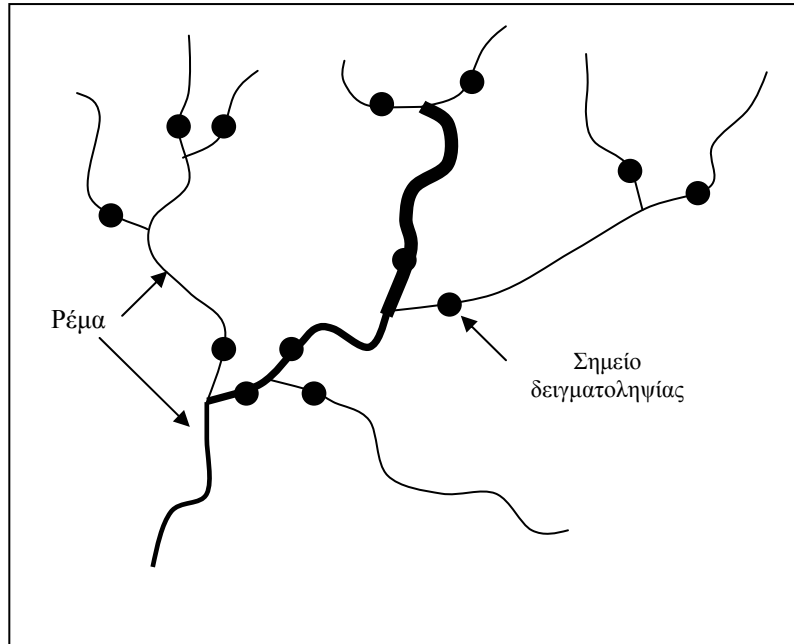
Βασικά χαρακτηριστικά των μέσων δειγματοληψίας γεωχημικών διασκοπίσεων καθώς και μερικές πρακτικές οδηγίες για την ορθή λήψη των δειγμάτων για κάθε μέσο δίνονται στη συνέχεια.

2.3.1 Ιζήματα Ρεμάτων

Το ενεργό ιζήμα ρέματος αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμο μέσο δειγματοληψίας σε έρευνες εντοπισμού κοιτασμάτων μετάλλων λόγω της εκτεταμένης διασποράς των μετάλλων σε περιβάλλοντα υδρογραφικών δικτύων (Κελεπερτζής, 2000). Εκτεταμένη διασπορά σημαίνει μεγαλύτερη ικανότητα εντοπισμού ενός κοιτάσματος ή μιας πηγής ρύπανσης που βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το σημείο δειγματοληψίας. Έτσι σε μια λεκάνη απορροής συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων σε δείγματα ιζήματος από τα κατάντη του υδρογραφικού δικτύου αποτελούν ένδειξη της σύστασης των πετρωμάτων ή τυχόντων κοιτασμάτων που βρίσκονται στα ανάντη.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι σε εκτεταμένες λεκάνες απορροής ο εντοπισμός μιας γεωχημικής ανωμαλίας στα κατάντη δίνει πολύ γενικές πληροφορίες για την ακριβή θέση της πηγής αυξημένων γεωχημικών συγκεντρώσεων, εφ' όσον αυτή μπορεί να βρίσκεται οπουδήποτε εντός της λεκάνης. Γι αυτό το λόγο γεωχημικές διασκοπίσεις ιζημάτων ρεμάτων στηρίζονται σε δειγματοληψία κατά μήκος όλων των ρεμάτων της λεκάνης απορροής. Τυπικά, η συλλογή δειγμάτων ενεργού

ιζήματος γίνεται δίνοντας προσοχή να βρισκόμαστε στα ανάντη της συμβολής των κλάδων του ποταμού που ανήκουν σε διαφορετικές τάξεις. Έτσι, επακόλουθα στάδια της έρευνας θα περιορίζονται μόνο σε εκείνους τους κλάδους που εμφανίζουν ανώμαλες τιμές, οδηγώντας προς την πηγή της ανωμαλίας στα ανάντη. Γενικά οι συγκεντρώσεις της σχετικής γεωχημικής παραμέτρου που ερευνάται αυξάνουν όσο πλησιάζουμε στην πηγή και πέφτουν στα επίπεδα του γεωχημικού πλαισίου ανάντη αυτής (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2: Εντοπισμός πηγής γεωχημικής ανωμαλίας μέσω γεωχημικής διασκόπισης ιζημάτων ρεμάτων. Το αυξανόμενο πάχος της γραμμής του ρέματος συμβολίζει αυξημένες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων στον συγκεκριμένο κλάδο.

Κάθε δείγμα ενεργού ιζήματος αποτελείται από υλικό που συλλέγεται από 5-10 σημεία κατά μήκος του ίδιου κλάδου του ποταμού, καλύπτοντας συνολική απόσταση 250 –500 m. Οι θέσεις δειγματοληψίας πρέπει να βρίσκονται τουλάχιστον 100 m ανάντη δρόμων και οικισμών. Η δειγματοληψία αρχίζει πάντα από το κατώτερο σημείο και εξελίσσεται προς τα ανάντη του ρέματος. Πρέπει να γίνεται προσπάθεια ώστε το υλικό να συλλέγεται όσο το δυνατό πιο κεντρικά στο πλάτος της κοίτης ώστε να αποφεύγεται η συλλογή υλικού προέλευσης από τις όχθες και τα πρανή. Η απαιτούμενη ποσότητα του σύνθετου δείγματος είναι περίπου 5 kg ώστε να εξασφαλίζεται αρκετή ποσότητα δείγματος για ανάλυση μετά το κοσκίνισμα.

Μια παραλλαγή αυτού του τύπου δειγματοληψίας είναι η συλλογή κόκκων βαρέων ορυκτών και μετάλλων μέσω υδρομηχανικού εμπλουτισμού με χρήση ταψιού (pan concentrate survey). Κατά τη μέθοδο αυτή ποσότητα ενεργού ιζήματος συλλέγεται σε ταψί και στη συνέχεια ανακινώντας το σκεύος, με κυκλικές κινήσεις, απομακρύνεται το ελαφρύ κλάσμα του ιζήματος ενώ οι κόκκοι των βαρέων ορυκτών και μετάλλων παραμένουν στο ταψί. Οι χρυσοθήρες της Καλιφόρνιας του

περασμένου αιώνα χρησιμοποιούσαν κατά κόρων τη μέθοδο αυτή για τον εντοπισμό χρυσοφόρων φλεβών (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Εξοπλισμός υδρομηχανικού εμπλουτισμού σε διασκοπίσεις ιζημάτων ρεμάτων.

2.3.2 Πλημμυρικά Ιζήματα

Το πλημμυρικό ίζημα των ποταμών αντανάκλα τη χημική και ορυκτολογική σύσταση του αλλούβιου (μεταφερμένο υλικό) της λεκάνης απορροής. Πρόκειται για λεπτόκοκκο ίζημα (άργιλος και ιλύς) το οποίο έχει αποτεθεί κατά πλημμυρικές περιόδους του ποταμού σε περιβάλλον ήπιας ενέργειας. Κατά συνέπεια, περιοχές με μεγάλες περιεκτικότητες σε κροκάλες πρέπει να αποκλείονται από τη συλλογή δειγμάτων γιατί μαρτυρούν περιβάλλον μέσης ή υψηλής ενέργειας μεταφοράς και απόθεσης. Τα επιφανειακά στρώματα του πλημμυρικού ιζήματος επηρεάζονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και ενδέχεται να χαρακτηρίζονται από ανθρωπογενή ρύπανση. Δείγματα από βαθύτερους ορίζοντες είναι δείκτες της φυσικής τιμής του γεωχημικού πλαισίου της περιοχής (Salminen et al., 2005).

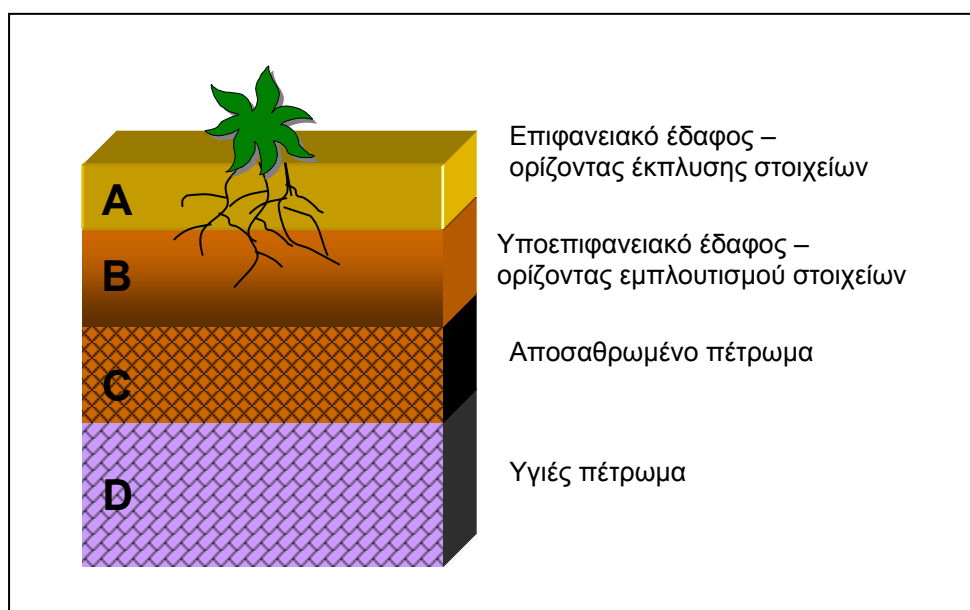
Γενικά, δείγματα πλημμυρικών ιζημάτων βάθους αντανάκλουν τη σύνθεση πολλών σύγχρονων και παλαιών πηγών ιζημάτων ανάντη του σημείου δειγματοληψίας, σε αντίθεση με τα ενεργά ιζήματα ρεμάτων, τα οποία αντανάκλουν σύγχρονες πηγές υλικού το οποίο μεταφέρεται κατά μήκος του αγωγού του ρέματος. Χαρτογράφηση της σύνθεσης των πρόσφατων και προβιομηχανικών πλημμυρικών ιζημάτων μπορούν συνεπώς να χρησιμοποιηθούν για το χαρακτηρισμό της παρούσας κατάστασης της ρύπανσης και σαν ένα πιθανό τοπικό εργαλείο σε φυσικά όπως και σε ρυπασμένα περιβάλλοντα.

Η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος πλημμυρικού ιζήματος που συλλέγεται στην ύπαιθρο είναι γύρω στα 2 kg ώστε να εξασφαλίζεται (μετά το κοσκίνισμα) ελάχιστη ποσότητα 0.5 kg υλικού κοκκομετρίας <2mm. Η επιλογή της ακριβούς θέσης δειγματοληψίας απαιτεί προσεκτική παρατήρηση της τοποθεσίας και την αναγνώριση της θέσης ήπιας ενέργειας απόθεσης (χωρίς

κροκάλες). Θέσεις σε απόσταση μικρότερη από 10 m από δρόμους ή χαντάκια πρέπει να αποφεύγονται γιατί μπορεί να αντανakλούν διαφορετικές πηγές ρύπανσης. Το βάθος λήψης δείγματος εξαρτάται από τους σκοπούς της έρευνας. Γενικά το επιφανειακό στρώμα (0 – 25cm) αντανakλά τις ανθρωπογενείς επιδράσεις ενώ βαθύτερα στρώματα -κοντά στο επίπεδο ροής του ποταμού– αντανakλούν τις γεωγενείς επιδράσεις στη σύσταση του δείγματος. Για τη λήψη του δείγματος, αρχικά απομακρύνεται το επιφανειακό στρώμα humus και στη συνέχεια με ένα φτυάρι κόβουμε μια κατακόρυφη τομή, ώστε να έχουμε φρέσκο υλικό για δειγματοληψία. Συλλέγουμε πρώτα το δείγμα από τον βαθύτερο ορίζοντα και ακολούθως το επιφανειακό δείγμα.

2.3.3 Έδαφος

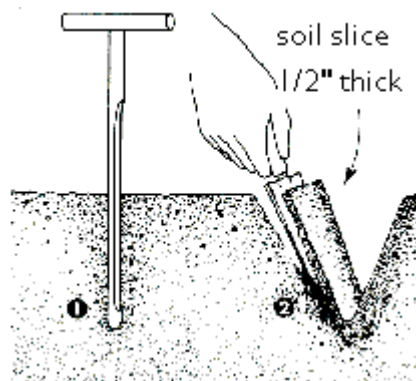
Το έδαφος είναι το προϊόν της συνδυασμένης δράσης της αποσάθρωσης του υποκείμενου μητρικού πετρώματος, της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού της επιφάνειας και της απόθεσης υλικού (φυσικού ή ανθρωπογενούς) από μεταφορά. Το υλικό του εδάφους έχει την τάση να εμφανίζει κατακόρυφη στρωμάτωση δημιουργώντας εδαφικούς ορίζοντες (Κελεπερτζής, 2000) οι οποίοι διαφοροποιούνται ως προς την κοκκομετρία και τη σύσταση όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4: Σχηματική εδαφική τομή και διάταξη των εδαφικών οριζόντων. Σημειώνεται ότι το πάχος κάθε ορίζοντα ποικίλει από περιοχή σε περιοχή.

Ο βαθύτερος ορίζοντας (C) αποτελείται κυρίως από ανόργανα υλικά του αποσαθρωμένου πετρώματος. Ο επιφανειακός ορίζοντας (A) χαρακτηρίζεται από ετερογενή σύσταση οργανικού και ανόργανου υλικού και ο ενδιάμεσος ορίζοντας (B) αποτελεί μια ζώνη μίξης. Η διασπορά των χημικών στοιχείων είναι συνήθως μεγαλύτερη στους ορίζοντες A και B. Γι αυτό το λόγο σε έρευνες εντοπισμού μεταλλοφόρων σωμάτων που υπόκεινται της επιφάνειας, χρησιμοποιούνται συνήθως εδαφικά δείγματα από τον ορίζοντα B.

Η απόσταση μεταξύ των εδαφικών δειγμάτων είναι συνήθως σχετικά μικρή (< 200 m) γιατί η γεωχημική διασπορά στο συγκεκριμένο μέσο είναι περιορισμένη οπότε υπάρχει πιθανότητα να μην πετύχουμε την γεωχημική ανωμαλία. Γενικά, η συνήθης τακτική για τον εντοπισμό κοιτασμάτων σε μεγάλες περιοχές είναι η εφαρμογή δειγματοληψίας ιζημάτων ρεμάτων αρχικά και ακολούθως, όταν το εμβαδόν του δειγματοληπτικού στόχου περιοριστεί, η συλλογή εδαφικών δειγμάτων. Τα χονδρικά εδαφικά δείγματα συλλέγονται συχνά επί κανονικού κανάβου όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.2. Η μάζα τους είναι συνήθως 500 – 1000 g. Για τη συλλογή τους χρησιμοποιούνται είτε γεωλογικό σφυρί και σέσουλα είτε ειδικά χειροκίνητα γεωτρήπανα (auger) (Εικόνες 2.5, 2.6).



Εικόνα 2.5: Εξοπλισμός συλλογής εδαφικών δειγμάτων. (1) Χειροκίνητο γεωτρήπανο, (2) Σέσουλα.



Εικόνα 2.6: Λήψη και συλλογή δειγμάτων επιφανειακού εδάφους με χειροκίνητο γεωτρήπανο (auger).

2.3.4 Πετρώματα

Η δειγματοληψία πετρωμάτων σε γεωχημικές διασκοπίσεις δίνει πληροφορίες για το αληθές δυναμικό μιας περιοχής ως προς την παρουσία κάποιου κοιτάσματος. Εάν τα λαμβανόμενα δείγματα βρίσκονται εντός της πρωτογενούς άλου διασποράς των χημικών στοιχείων τότε ο εντοπισμός του μεταλλοφόρου σώματος είναι άμεσος. Τα παραπάνω ισχύουν στην περίπτωση συλλογής *in situ* δειγμάτων πετρώματος του γεωλογικού υποβάθρου και όχι χαλαρού υλικού (λατύπες, χαλίκια) το οποίο ενδέχεται να έχει μεταφερθεί σε κάποια απόσταση από το μητρικό πέτρωμα.

Ανάλογα με τον τρόπο συλλογής των δειγμάτων πετρωμάτων διακρίνουμε:

- Μεμονωμένο δείγμα (Grab Sample): Τεμάχιο πετρώματος το οποίο αποκόπτεται με γεωλογικό σφυρί από ένα συγκεκριμένο σημείο του μητρικού πετρώματος. Η διάμετρος του δείγματος είναι περίπου 30 cm. Γενικά, το μέγεθος μεμονωμένων δειγμάτων πετρώματος επηρεάζει την αντιπροσωπευτικότητά του και έχει άμεση σχέση με το μέγεθος των κόκκων. Όσο πιο αδρόκοκκο είναι το πέτρωμα τόσο μεγαλύτερη θα πρέπει να είναι η διάμετρος του λαμβανόμενου δείγματος.
- Σύνθετο δείγμα (Composite Sample): Προέρχεται από ανάμιξη θραυσμάτων ομοιογενούς πετρώματος από περιοχή διαστάσεων 1.5x1.5 m.
- Τραβέρσα θραυσμάτων (Chip Channel Sample): Θραύσματα πετρώματος συλλέγονται ανά τακτά διαστήματα κατά μήκος μιας ευθείας που κόβει την επιφανειακή εμφάνιση του πετρώματος. Σε περίπτωση παρουσίας κάποιου μεταλλοφόρου σώματος, η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό του εύρους της μεταλλοφόρας ζώνης.
- Δείγματα μεταλλεύματος (High Grade Sample): Δείγματα αυτού του τύπου αποτελούνται από υλικό με εμφανή μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της μεταλλοφορίας.

2.3.5 Βλάστηση

Η χημική ανάλυση φυτικού ιστού μπορεί να δώσει πληροφορίες όχι μόνο για τη σύσταση της λιθόσφαιρας αλλά και της ατμόσφαιρας και υδρόσφαιρας (Ernst, 1994). Έτσι ανάλογα με τους στόχους της έρευνας η μεθοδολογία δειγματοληψίας και η προετοιμασία για χημική ανάλυση των φυτών ποικίλλει. Για παράδειγμα, όταν ο στόχος είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης κάποιου χημικού στοιχείου στον φυτικό ιστό και η μελέτη των οικοτοξικών συνεπειών στην ανάπτυξη και λειτουργία του φυτικού οργανισμού, τα δείγματα βλάστησης λαμβάνονται σε τυχαίες θέσεις και καθαρίζονται σχολαστικά από υπολείμματα υγρασίας ή εδάφους. Στην περίπτωση προσπάθειας εντοπισμού μιας πηγής ρύπανσης, η δειγματοληψία διεξάγεται σε τραβέρσες με λήψη δειγμάτων σε αυξανόμενη απόσταση από την πιθανή πηγή. Ρύποι, οι οποίοι μεταφέρονται με τη βοήθεια του ανέμου είναι δυνατό να παγιδεύονται σε τριχίδια ή κολλώδεις επιφάνειες φύλλων ορισμένων φυτών οπότε η δειγματοληψία γίνεται με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του είδους της βλάστησης.

Τα διάφορα όργανα των φυτών εκτελούν διαφορετικές λειτουργίες και χαρακτηρίζονται από διαφορετικές απαιτήσεις ως προς τις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που χρησιμοποιούν για τον μεταβολισμό τους. Σε δεδομένο στάδιο ανάπτυξης του φυτικού οργανισμού κάθε φυτικό όργανο συγκεντρώνει ποσότητες χημικών στοιχείων ως αποτέλεσμα απόληψης και μεταφοράς του βιοδιαθέσιμου κλάσματος των συγκεντρώσεων του εδάφους. Τα φυτικά όργανα συλλέγονται κατά

την περίοδο ανάπτυξης των φυτών. Η επαρκής ποσότητα αποξηραμένης βιομάζας για χημική ανάλυση (εργαστηριακό δοκίμιο) είναι τουλάχιστο 300 mg. Σε περίπτωση ειδών μικρού μεγέθους συλλέγεται ολόκληρο το φυτό, ενώ για φυτά μεσαίου ή μεγάλου μεγέθους είναι δυνατό να απομονωθούν κατά τη συλλογή τα διάφορα φυτικά όργανα. Συνήθως, είναι απαραίτητη η συλλογή σύνθετων δειγμάτων με ανάμιξη φυτών του ίδιου είδους από καθορισμένο εμβαδόν της περιοχής μελέτης ώστε να συγκεντρωθεί η απαραίτητη ποσότητα δείγματος για χημική ανάλυση.

Οι **ρίζες** των φυτών βρίσκονται σε άμεση σχέση με το έδαφος, οπότε η χημική ανάλυση του συγκεκριμένου τμήματος δίνει πληροφορίες για τα πεδολογικά, γεωχημικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής. Ωστόσο στη βιβλιογραφία σημειώνεται ότι είναι ιδιαίτερα δύσκολο να συλλέξουμε ρίζες φυτών χωρίς αυτές να μολυνθούν από εδαφικό υλικό ή ποικίλους μικροοργανισμούς οι οποίοι βρίσκονται σε άμεση σχέση με τη ριζόσφαιρα. Τα **φύλλα** φυλλοβόλων δένδρων, λίγο πριν από την αποβολή τους αποτελούν κατάλληλο μέσο δειγματοληψίας όταν ο στόχος της έρευνας είναι η μελέτη συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων που ανακυκλώνονται στο περιβάλλον. Η δειγματοληψία **φυτικών σπερμάτων** έχει το πλεονέκτημα της εύκολης, χωρίς μόλυνση συλλογής ειδικά όταν αυτά βρίσκονται στο εσωτερικό των καρπών, ωστόσο είναι απαραίτητη η συλλογή μεγάλης ποσότητας δείγματος καθώς οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ιχνοστοιχείων στα σπέρματα είναι πολύ χαμηλές.

Κατά τη συλλογή δειγμάτων βλάστησης είναι σημαντικό να σημειώνονται τα εξής στοιχεία (Ernst, 1994):

- Η κατάσταση του εδάφους, το ύψος του υδροφόρου ορίζοντα, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η ημερομηνία της τελευταίας βροχόπτωσης,
- Το στάδιο ανάπτυξης του φυτού, η παρουσία παρασίτων και μυκήτων, εμφανείς ενδείξεις κακής υγείας (π.χ. κιτρινωμένα φύλλα),
- Η παρουσία εδαφικού υλικού επί των φυτικών ιστών, σύνηθες φαινόμενο σε περιοχές που πλημμυρίζουν συχνά.

Σημειώνεται ότι επειδή τα χημικά στοιχεία στα φυτά προέρχονται κυρίως από το έδαφος και την υδρόσφαιρα, η μεθοδολογία δειγματοληψίας βλάστησης θα πρέπει πάντα να συνδυάζεται με λήψη δειγμάτων εδάφους ή/ και νερού. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται μερικά βασικά χαρακτηριστικά της μεθοδολογίας λήψης δειγμάτων βλάστησης σε γεωχημικές διασκοπίσεις.

Πίνακας 2.2: Στοιχεία δειγματοληψίας βλάστησης σε γεωχημικές διασκοπίσεις.

| | |
|----------------------------|---|
| Σκοπός διασκόπισης | Παρακολούθηση περιβαλλοντικών παραμέτρων, εντοπισμός πηγής γεωχημικής ανωμαλίας (κοίτασμα ή ρύπανση) |
| Μέθοδος συλλογής δειγμάτων | Βάσει προϋπάρχουσας γνώσης ή θεωρίας πιθανοτήτων |
| Δείγματα φυτικών ειδών | Ένα είδος κατά μήκος τραβέρσας ή ποικιλία ειδών συχνής εμφάνισης στην περιοχή μελέτης. |
| Φυτικά όργανα | Κυρίως φύλλα |
| Περίοδος δειγματοληψίας | Κυρίως προς το τέλος της περιόδου ανάπτυξης (μέγιστη συγκέντρωση) |
| Σημαντικές επισημάνσεις | Απαιτείται αναγνώριση σταδίου ανάπτυξης κάθε φυτού που λαμβάνεται ως δείγμα. Τα όργανα που λαμβάνονται θα πρέπει να έχουν κοινή ηλικία. |

2.3.6 Νερό

Το νερό χρησιμοποιείται συχνότατα σε γεωχημικές έρευνες ως μέσο δειγματοληψίας, καθώς λόγω της διαλυτικής του ικανότητας η σύστασή του δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την σύσταση των πετρωμάτων με τα οποία βρίσκεται σε επαφή. Περαιτέρω, η αυξημένη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση των τελευταίων ετών δίνει προτεραιότητα στην παρακολούθηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού τα οποία επιδρούν άμεσα στην ανθρώπινη υγεία.

Ο τρόπος λήψης υδατικών δειγμάτων εξαρτάται αφ' ενός από τους στόχους της έρευνας και αφ' ετέρου από τον τύπο του υδροφορέα (υπόγειος ή επιφανειακός). Σε κάθε περίπτωση το δειγματοληπτικό πρωτόκολλο θα πρέπει να διευκρινίζει τον τύπο των δειγμάτων, τον όγκο, τη χρονική περίοδο δειγματοληψίας, τη συχνότητα λήψης δειγμάτων, τον τρόπο συλλογής και συντήρησης καθώς και τις κρίσιμες παραμέτρους που πρέπει να προσδιορισθούν κατά την εργασία υπαίθρου.

Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στους τύπους των δοχείων στα οποία συλλέγονται τα δείγματα νερού ώστε να αποφεύγεται η μόλυνση από στοιχεία ή η καθίζηση συστατικών του νερού στα τοιχώματα του δοχείου. Όταν τα δείγματα πρόκειται να αναλυθούν για ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητο μέρος του δείγματος να φιλτράρεται και να οξυνίζεται επί τόπου, καθώς πολλά μέταλλα έχουν την τάση να προσκολλώνται σε κolloειδή σωματίδια και να καθιζάνουν σε αλκαλικό pH. Επίσης, κρίσιμες φυσικοχημικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία, το pH, Eh και τα διαλυμένα στερεά (TDS) προσδιορίζονται στην ύπαιθρο ευθύς αμέσως μετά τη συλλογή των δειγμάτων (Εικόνα 2.7).

Στην περίπτωση συλλογής επιφανειακών υδάτων από ρέματα, η λήψη του δείγματος γίνεται με προσοχή ώστε να μην ανασηκωθεί υλικό ιζήματος από τον πυθμένα. Η συλλογή γίνεται πάντα από τα κατάντη προς τα ανάντη του ρέματος.



Εικόνα 2.7: Καταγραφή σημαντικών φυσικοχημικών παραμέτρων (αριστερά) και επί τόπου διήθηση (δεξιά) κατά τη συλλογή δειγμάτων νερού.

Η δειγματοληψία υπόγειου νερού περιορίζεται σε θέσεις της επιφάνειας όπου έχουμε πρόσβαση στον υπόγειο υδροφόρα (πηγές, πηγάδια και γεωτρήσεις). Η λήψη δειγμάτων από **πηγάδια** γίνεται όσο το δυνατό πλησιέστερα στο αγωγό παροχής του νερού, προσέχοντας το δείγμα να μην περιέχει φυσαλίδες αέρα οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν την κατάσταση οξείδωσης των διαλυμένων στοιχείων ή την πίεση άλλων αερίων του διαλύματος. Ο χρόνος λήψης του δείγματος καθορίζεται μετά από παρακολούθηση των τιμών του pH, της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας. Όταν αυτές οι παράμετροι είναι σταθεροποιημένες μπορούμε να συλλέξουμε το δείγμα. Είναι σημαντικό να διασφαλίζουμε ότι νερό από τη επιφάνεια δεν έχει αναμιχθεί με το νερό του πηγαδιού. Η λήψη δειγμάτων από **γεωτρήσεις** είναι δυνατό να επηρεάζεται από το υλικό των μεταλλικών σωληνώσεων. Γι αυτό το λόγο η γεώτρηση πρέπει να τίθεται σε λειτουργία επί αρκετή ώρα πριν τη λήψη του δείγματος. Στην περίπτωση δειγματοληψίας από **πηγές** η λήψη του δείγματος πρέπει να γίνεται στο πλησιέστερο δυνατόν σημείο εκφόρτισης του νερού ενώ πρέπει να σημειώνεται και η παροχή της πηγής. Τέλος η λήψη δειγμάτων από εγκατεστημένα **πιεζόμετρα** γίνεται με ειδικούς δειγματολήπτες (beiler) μετά από άντληση της αρχικής ποσότητας νερού πλήρωσης του πιεζόμετρου και επαναφόρτισή του με φρέσκο νερό από τον υδροφόρα.

2.3.7 Αέρια και Αιωρούμενα Σωματίδια

Η δειγματοληψία αερίων και αιωρούμενων σωματιδίων εφαρμόζεται κυρίως σε γεωχημικές διασκοπίσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, ωστόσο ατμογεωχημικές διασκοπίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί και στον εντοπισμό κοιτασμάτων (Κελεπερτζής, 2000). Σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $< 50 \mu\text{m}$ γνωστά και ως TSP (Total Suspended Particulates) μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, ενώ σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο $< 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) μπορούν να μεταφέρονται με τον άνεμο σε μεγάλες αποστάσεις και να εισέρχονται στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Ατμοσφαιρικά σωματίδια διαμέτρου $< 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) έχουν την ικανότητα να σκεδιάζουν το φως έχοντας επιπτώσεις στην ορατότητα.

Η μέτρηση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων και ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια αποτελεί συχνό στόχο ερευνών περιβαλλοντικής γεωχημείας ιδιαίτερα σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα. Η λήψη των σχετικών δειγμάτων γίνεται με χρήση ειδικών φίλτρων προσαρμοσμένων σε αντλίες αέρα. Με τη λειτουργία της αντλίας τα αιωρούμενα σωματίδια αποτίθενται στην επιφάνεια του φίλτρου το οποίο στη συνέχεια οδηγείται στο εργαστήριο για χημική ανάλυση. Η ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων προσδιορίζεται σταθμικά με ζύγιση του φίλτρου πριν και μετά τη χρήση ενώ οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων προσδιορίζονται με κατάλληλες αναλυτικές μεθόδους συνήθως μετά από διαλυτοποίηση των φίλτρων.

Για την επιλογή του κατάλληλου φίλτρου ο ερευνητής θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη του ορισμένα γενικά χαρακτηριστικά (Watson and Chow, 1994):

- Μηχανική σταθερότητα κατά τη χρήση και ανθεκτικότητα κατά την προσαρμογή στην αντλία αέρα.
- Σταθερότητα σε θερμοκρασιακές μεταβολές, ώστε να διατηρείται το μέγεθος της οπής του φίλτρου. Για παράδειγμα φίλτρα πλαστικής μεμβράνης είναι ακατάλληλα αν θέλουμε να μετρήσουμε αέρια εξατμίσεων οχημάτων όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες.
- Χημική σταθερότητα, ώστε το υλικό του φίλτρου να μην αντιδρά με το συλλεγμένο υλικό και να μην απορροφά αέρια τα οποία δεν αποτελούν αναλυτικό στόχο.
- Ικανότητα συγκράτησης των σωματιδίων της διαμέτρου που θέλουμε να προσδιορίσουμε.
- Μηδενικές συγκεντρώσεις των προς προσδιορισμό στοιχείων στο υλικό του φίλτρου.
- Χαμηλό κόστος και επαρκής διαθεσιμότητα.

Συνήθη υλικά κατασκευής φίλτρων για τη συλλογή αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι μεμβράνες Teflon (Teflon-membrane) και οι χαλαζιακές ίνες (quartz-fiber). Για τη συλλογή αερίων χρησιμοποιούνται συχνά φίλτρα ινών κυτταρίνης (cellulose-fiber).

Τα φίλτρα προσαρμόζονται στο σύστημα συλλογής του δείγματος στο καθαρό εργαστηριακό περιβάλλον προς αποφυγή μολύνσεων και η ροή του αέρα της αντλίας ρυθμίζεται ώστε να εξασφαλίζεται ότι η συνολική ποσότητα των σωματιδίων που θα συγκεντρωθούν στο φίλτρο είναι αρκετή για την ανίχνευση των προς ανάλυση στοιχείων, ανάλογα με την αναλυτική μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί. Συνήθως τα συστήματα συλλογής επιτρέπουν τη ρύθμιση του χρόνου λειτουργίας της αντλίας, ενώ συχνά υπάρχει η δυνατότητα χρήσης φορητών συστημάτων μικρών διαστάσεων που μπορούν να τοποθετηθούν είτε σε σταθερές θέσεις (Εικόνα 2.8) είτε να προσαρμοστούν στον ρουχισμό (π.χ. στη στολή εργασίας κάποιου ατόμου που εκτίθεται σε αιωρούμενα σωματίδια κατά την εργασία του).



Εικόνα 2.8: Σύστημα αντλίας αέρα με προσαρμοσμένο φίλτρο για τη συλλογή αιωρούμενων σωματιδίων.

2.4 Προετοιμασία Στερεών Δειγμάτων για Διαλυτοποίηση και Χημική Ανάλυση

Τα δείγματα του φυσικού υλικού σχεδόν πάντα χρειάζονται κάποιο είδος προπαρασκευής ώστε να ετοιμαστούν για χημική ανάλυση (Rose et al., 1979). Σκοπός της προετοιμασίας είναι:

- να τεθεί το δείγμα σε μια μορφή που μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί
- να ομογενοποιηθεί
- να γίνει προκαταρκτικός διαχωρισμός των συστατικών στοιχείων σύμφωνα με την εμφάνισή τους στα διάφορα είδη σωματιδίων.

Όλες αυτές οι δραστηριότητες πρέπει να σχεδιαστούν κατάλληλα για να αποφευχθεί η μόλυνση των δειγμάτων και να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος προετοιμασίας, ειδικά αν πρόκειται για μεγάλο αριθμό δειγμάτων. Η προπαρασκευή των δειγμάτων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

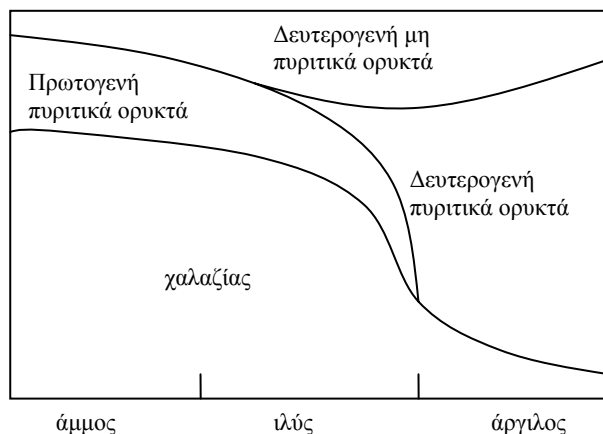
A. Ξήρανση δειγμάτων

Το νερό πρέπει να απομακρύνεται από τα δείγματα πριν την εκτέλεση της χημικής ανάλυσης ως μη αναγκαίο συστατικό των κλαστικών ή οργανικών υλικών. Επιπλέον μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην ακόλουθη επεξεργασία των δειγμάτων. Η υγρασία μπορεί να καταστρέψει την συσκευασία των δειγμάτων, π.χ. χαρτοσακούλες. Το υγρό κλαστικό υλικό δεν κονιοποιείται και δεν κοσκινίζεται εύκολα. Επιπλέον, τα αναλυτικά αποτελέσματα λαμβάνονται επί ξηράς βάσης, έτσι ώστε το δείγμα πρέπει να ξηραθεί πριν το ζύγισμα. Τα δείγματα εδάφους ή φυτών ξηραίνονται είτε στον ήλιο είτε σε φούρνους κατά την υπαίθρια εργασία ή αμέσως μετά την άφιξή τους στο εργαστήριο. Δείγματα που θα αναλυθούν για μέταλλα που αποσπώνται εύκολα από τη στερεά φάση των δειγμάτων ή παρόμοια συστατικά δεν πρέπει να ξηραθούν τελείως διότι μπορεί να αλλάξει η μορφή τους. Τα ανόργανα συστατικά των υδάτινων δειγμάτων χρειάζονται εμπλουτισμό πριν την ανάλυση, είτε με εξάτμιση στο εργαστήριο είτε με ιοντική ανταλλαγή στην ύπαιθρο.

B. Κονιοποίηση και κοσκίνισμα δειγμάτων

Η κονιοποίηση των γεωλογικών ή βιολογικών δειγμάτων χρειάζεται εν μέρει για να αυξήσει την επιφάνεια του δείγματος που εκτίθεται για ακόλουθη χημική προσβολή και εν μέρει για να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Τα δείγματα πετρώματος συνήθως συντρίβονται σε 6-10 mm σε μια μηχανή με σιαγόνα από ατσάλι με μικρό κίνδυνο μόλυνσης από Fe, Mn, Cr. Άλεσμα (grinding) από 1 cm σε μικρότερα μεγέθη μπορεί να γίνει σε μύλους που συνήθως προσθέτουν αξιοσημείωτο χάλυβα και στοιχεία όπως Mn, Mo, Cr, V, Ni. Για το σκοπό αποφυγής της μόλυνσης από κράματα Fe χρησιμοποιούνται αχάτινοι μύλοι (agate mills), κεραμικοί κονιοποιητές (ceramic-plate pulverizers), κεραμικοί μύλοι ή μύλοι καρβιδίου βολφραμίου (tungsten- carbide ball mills). Τα δείγματα πετρωμάτων συνήθως κονιοποιούνται ώστε να περνούν τα 60 – 200 mesh (250-74 μm).

Τα εδάφη και τα ιζήματα περιέχουν υλικά των πετρωμάτων του γεωλογικού υποβάθρου τα οποία έχουν υποστεί αποσάθρωση διαφορετικής έντασης και διάρκειας. Το υλικό της αποσάθρωσης είναι συνήθως ένα μίγμα πρωτογενών ανθεκτικών ορυκτών (κυρίως χαλαζίας και άστριος) και δευτερογενών αργιλικών ορυκτών και οξειδίων του σιδήρου και του αργιλίου. Κοκκομετρικά, τα πρωτογενή ορυκτά κυριαρχούν στο πιο αδρόκοκκο (αμμώδες) κλάσμα ενώ τα δευτερογενή ορυκτά, προϊόντα της χημικής αποσάθρωσης πλεονάζουν στο λεπτόκοκκο (αργιλώδες) κλάσμα (Εικόνα 2.9). Η βιόσφαιρα προσθέτει στο υλικό του εδάφους οργανικές ενώσεις και χουμικά οξέα. Σε περιοχές μεταλλοφορίας το έδαφος περιέχει επίσης πρωτογενή και δευτερογενή μεταλλογενετικά ορυκτά.



Εικόνα 2.9: Σχέση μεταξύ κοκκομετρίας και είδους ορυκτών σε εδάφη- ιζήματα.

Τα εδάφη και τα ιζήματα συνήθως κοσκινίζονται πριν την ανάλυση. Το κοσκίνισμα έχει δύο σκοπούς: (α) την απομάκρυνση μεγάλων κομματιών χαλαζία, οργανικών τεμαχίων και άλλων υλικών σχετικά φτωχών σε ιχνο- μέταλλα, και (β) την παραγωγή ενός λεπτόκοκκου ομογενούς προϊόντος από το οποίο μπορεί να ληφθούν εύκολα αντιπροσωπευτικά υπό-δείγματα.

Μπορεί να γίνουν επίσης ορυκτολογικοί διαχωρισμοί διαφόρων άλλων ειδών. Οι διαχωρισμοί αυτοί βασίζονται στις κύριες φυσικές ιδιότητες των ορυκτών, ιδιαίτερα την πυκνότητα, μαγνητική επιδεκτικότητα, ή τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Κατά τη διάρκεια του κοσκινίσματος απαιτείται σχολαστικός καθαρισμός των κόσκινων μετά από κάθε δείγμα ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση από ανάμειξη υλικού μεταξύ των δειγμάτων. Επίσης, είναι απαραίτητη η χρήση ποδιάς εργαστηρίου, μάσκας και γαντιών για την προστασία της υγείας και την ασφάλεια.

Γ. Μείωση μάζας δειγμάτων

Όταν αποσπώνται μικρά τμήματα του κονιοποιημένου πετρώματος, εδάφους ή ιζήματος, από ένα μεγαλύτερο όγκο για περαιτέρω επεξεργασία ή ανάλυση, πρέπει να ληφθεί φροντίδα ώστε τα δείγματα αυτά να είναι αντιπροσωπευτικά. Η ελάττωση της μάζας του χονδρικού δείγματος γίνεται είτε με τη μέθοδο των τεταρτημορίων είτε με χρήση μηχανικών μέσων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

- Ernst, W. H. O. (1994) Sampling of Plants for Environmental Trace Analysis in Terrestrial, Smiterrestrial and Aquatic Environments, In: *Environmental Sampling for Trace Analysis*, B. Markert (Ed.), VCH Publishers, Weinheim, p. 381- 391. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ).
- Hoffmann, P. (1994) General Aspects of Environmental Sampling, In: *Environmental Sampling for Trace Analysis*, B. Markert (Ed.), VCH Publishers, Weinheim, p. 11-71. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ).
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press, London. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- Salminen, R., Batista, M.J., Demetriades, A., Lis, J. and Tarvainen, T. (2005) Sampling, In: *Geochemical Atlas of Europe, Part 1 : Background Information, Methodology and Maps*, R. Salminen et al. (Eds), Geological Survey of Finland, Espoo, p. 67-80. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ).
- Thompson, M. and Ramsey, M.H. (1995) Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study, *Analyst*, **120**, 261. (βιβλιοθήκη ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).
- US-EPA (2002) *Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection for Use in Developing a Quality Assurance Project Plan*, EPA QA/ G-5S, EPA/ 240/ R-02/ 005, Office of Environmental Information, Washington, D.C. (βλ. Σελίδα eclass)
- Watson, J.G. and Chow, J.C. (1994) Particle and Gas Measurements on Filters, In: *Environmental Sampling for Trace Analysis*, B. Markert (Ed.), VCH Publishers, Weinheim, p. 125-161. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ).
- Αργυράκη, Α. (2005) Μέθοδοι εκτίμησης αβεβαιότητας μετρήσεων λόγω υπαίθριας δειγματοληψίας σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπίσεις εδαφών, *Πρακτικά 1^ο Τακτικού Συνεδρείου Μετρολογίας, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”*, Αθήνα 11-12 Νοεμβρίου 2005 (βλ. Σελίδα eclass).
- Κελεπερτζής (2000) *Εφαρμοσμένη Γεωχημεία*, Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ).

Διευθύνσεις διαδικτύου:

www.gtk.fi/publ/foregsatlas

3. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Στα επόμενα κεφάλαια περιγράφονται επιλεγμένες, συνήθεις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στη γεωχημεία. Η περιγραφή κάθε τεχνικής περιλαμβάνει μερικά γενικά χαρακτηριστικά, την αρχή λειτουργίας και την οργανολογία, πού στοχεύει και πώς χρησιμοποιείται. Αναφέρονται επίσης τυπικές εφαρμογές της κάθε τεχνικής με παραδείγματα από τη βιβλιογραφία.

Οι πλέον συνήθεις αναλυτικές τεχνικές της γεωχημείας περιλαμβάνουν μεθοδολογίες χημικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, μεθοδολογίες γεωχρονολόγησης, μεθοδολογίες σταθερών ισοτόπων κ.λ.π. Τα αποτελέσματά τους χρησιμοποιούνται από τους γεωλόγους στη μελέτη των γεωχημικών κύκλων των στοιχείων είτε σε παγκόσμια είτε σε τοπική κλίμακα καθώς επίσης σε μελέτες κατανομής των στοιχείων στο επιφανειακό γήινο περιβάλλον. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση με την οποία εμφανίζονται τα διάφορα στοιχεία στο γήινο φλοιό παίζει καθοριστικό ρόλο στην καταλληλότητα κάθε αναλυτικής τεχνικής. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι συνήθεις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων, των ολιγοστοιχείων και των ιχνοστοιχείων του γήινου φλοιού.

Πίνακας 3.1. Αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων του γήινου φλοιού. XRF: X-ray fluorescence spectrometry, INAA: instrumental neutron activation analysis, TXRF: total reflection XRF, AAS: atomic absorption spectroscopy, ICP-AES: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, RNAA: radiochemical neutron activation analysis, ICP-MS: inductively coupled plasma spectrometry.

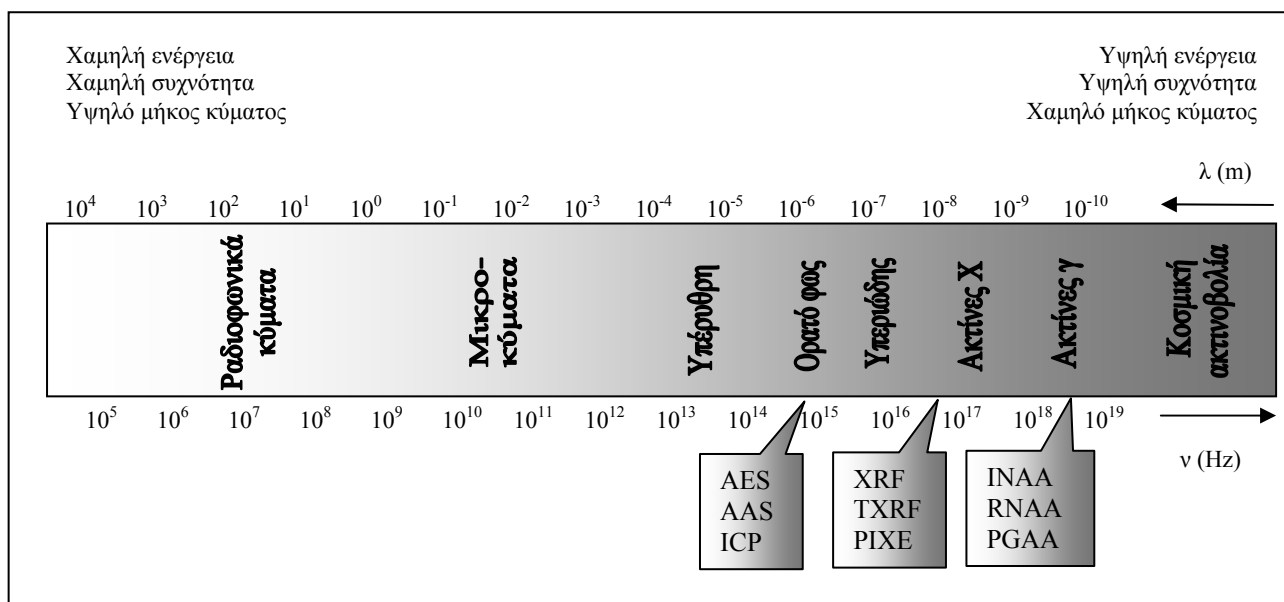
| Συγκέντρωση | Χημικό Στοιχείο | Αναλυτική Τεχνική |
|----------------|---|-------------------------------|
| Κύρια στοιχεία | O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti | XRF, INAA |
| Ολιγοστοιχεία | P, Mn, Sr, Ba, V, Cr, Ni, Zr, Zn, Cu, Ce, Rb, Sc, Co, Y, Ga, La, Nd, Li, Nb, B, Pb, Pr, Dy, S, Th, Gd, Hf, Sn, Er, Yb, Ge, Be, Eu | INAA, XRF, TXRF, AAS, ICP-AES |
| Ιχνοστοιχεία | As, Mo, Pd, Cs, Ta, W, U, Ho, T, Tl, Tm, Lu, Sb, Cd, Ag, Bi, Se, In, Au, Re, Ir, Os | INAA, RNAA, ICP-MS, TXRF |

Οι αναλυτικές τεχνικές της ανόργανης γεωχημείας διαιρούνται γενικά σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές ή κλασικές, υγρές χημικές. Όλες οι φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το γεωχημικό δείγμα για την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης. Σε αντιπαράθεση, οι κλασικές αναλυτικές τεχνικές κάνουν χρήση φυσικών παραμέτρων (π.χ. μέτρηση μάζας, όγκου, ανάκλασης, ηλεκτρικού δυναμικού) για τον προσδιορισμό του αναλυτή.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να περιγραφεί ως ρεύμα φωτονίων κινούμενο κυματοειδώς με ταχύτητα ίση με αυτή του φωτός. Τα φωτόνια μπορεί να εκφραστούν ως ενέργεια (E), μήκος κύματος (λ) ή συχνότητα (ν). Οι τρεις παραπάνω παράμετροι συνδέονται μεταξύ τους με την εξίσωση του Max Planck ως εξής:

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

όπου, (h) η σταθερά του Planck ($4.136 \cdot 10^{-15}$ eVsec) και (c) η ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8$ m /sec). Στην Εικόνα 3.1 φαίνονται οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε σχέση με την πηγή των φωτονίων, δηλαδή ραδιοφωνικά κύματα, μικροκύματα, υπέρυθρη ακτινοβολία, ορατό φως, υπεριώδης ακτινοβολία, ακτίνες X, ακτίνες γ και κοσμική ακτινοβολία. Στη εικόνα φαίνεται επίσης ποιες αναλυτικές τεχνικές σχετίζονται με συγκεκριμένες περιοχές του φάσματος (Vutchkov et al., 2005).



Εικόνα 3.1: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και σχετικές φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές.

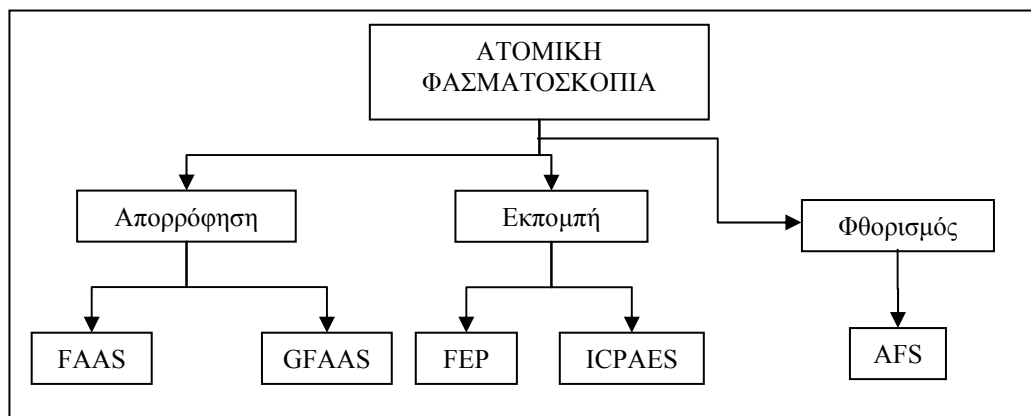
Οι φυσικές και μαθηματικές αρχές που διέπουν την ακτινοβολία σε όλα τα μήκη κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι κοινές, όμως λόγω διαφοράς ενέργειας οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης με την ύλη διαφοροποιούνται. Έτσι, τα φωτόνια χαμηλής ενέργειας συμπεριφέρονται περισσότερο ως κύματα, ενώ τα φωτόνια υψηλότερης ενέργειας (π.χ. οι ακτίνες X και οι ακτίνες γ) συμπεριφέρονται περισσότερο ως μεμονωμένα σωματίδια. Αυτό το χαρακτηριστικό αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα στο σχεδιασμό των ανιχνευτών και των οργάνων που χρησιμοποιούνται στη χημική ανάλυση γεωχημικών δειγμάτων.

Η ενέργεια των φωτονίων στις διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αντιστοιχεί σε διαφορετικές μετασταθείς καταστάσεις των ατόμων και μορίων των προς ανάλυση υλικών. Οι καταστάσεις αυτές δίνουν σήματα τα οποία καταγράφονται από τις φασματοσκοπικές αναλυτικές

τεχνικές κατά τη διαδικασία της μέτρησης. Συγκεκριμένα, αναλυτικές μέθοδοι που λειτουργούν στην περιοχή των μικροκυμάτων και της υπέρυθρης ακτινοβολίας σχετίζονται με μοριακές περιστροφές και δονήσεις. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ατομικής απορρόφησης και εκπομπής σχετίζονται με την μετακίνηση ατομικών ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας, η φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ σχετίζεται με μετακινήσεις ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων, ενώ οι ακτίνες γ σχετίζονται με μετακινήσεις των σωματιδίων του πυρήνα του ατόμου.

Ποικιλία αναλυτικών οργάνων με συχνή χρήση στη γεωχημεία βασίζεται στη μελέτη του φάσματος απορρόφησης, εκπομπής ή σκέδασης ατόμων, μορίων, ιόντων και ιοντικών ενώσεων για την παροχή ποιοτικών και ποσοτικών πληροφοριών ως προς την σύσταση των αναλυόμενων υλικών. Γενικά, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αναλυτή στο δείγμα προσδιορίζεται μέσω της χρήσης καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες προκύπτουν με χρήση κατάλληλων υλικών αναφοράς γνωστής συγκέντρωσης, τα αναλυτικά standards. Τα υπό ανάλυση δείγματα βρίσκονται είτε σε στερεά είτε σε υγρή κατάσταση. Ο παραδοσιακός τρόπος χημικής ανάλυσης απαιτεί τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων (καταστροφικές μέθοδοι) και τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων στο διάλυμα. Τεχνικές που απαιτούν διαλυτοποίηση του δείγματος περιλαμβάνουν την AAS, ICP-AES, RNAA (Radiochemical Neutron Activation Analysis). Υπάρχουν ωστόσο και μη καταστροφικές αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στις φυσικές ιδιότητες του εσωτερικού του ατόμου και δεν απαιτούν διαλυτοποίηση. Τέτοιες τεχνικές είναι η NAA και η XRF.

Οι πιο διαδεδομένες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση διαλυμάτων είναι η ατομική φασματοσκοπία (AS) η φασματοσκοπία μάζας (MS) και οι ηλεκτροχημικές τεχνικές (ET). Ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ατόμων με το φως, οι τεχνικές AS κατηγοριοποιούνται σε απορρόφησης, εκπομπής και φθορισμού (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2: Οι τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

- Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy- AAS) μετρά την ένταση της απορροφούμενης ακτινοβολίας χημικών στοιχείων. Είναι δυνατό να λειτουργεί με φλόγα (FAAS) ή εξαχνωτή γραφίτη (GFAAS).
- Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy - AES) στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του αναλυτή και μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπουν κατά την επιστροφή τους στην αρχική κατάσταση. Η κλασική τεχνική της φλογοφωτομετρίας (Flame-Emission Photometry - FEP) εξελίχθηκε στην πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική της φασματοσκοπίας εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (ICP-AES).
- Η ατομική φασματοσκοπία φθορισμού (AFS) βασίζεται στην μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα διεγερμένα άτομα κατά τη μετάπτωσή τους σε ενεργειακές καταστάσεις υψηλότερες από τις αρχικές. Αν και η πλέον ευαίσθητη τεχνική της ομάδας, η AFS δε χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση γεωχημικών δειγμάτων λόγω της περίπλοκης και δαπανηρής οργανολογίας της.

3.2 Διαλυτοποίηση Γεωχημικών Δειγμάτων

Οι υγρές αναλυτικές τεχνικές απαιτούν την διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων με χρήση οξέων. Η ακριβής διαδικασία που ακολουθείται σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από το είδος του δείγματος, τα χημικά στοιχεία που θα προσδιοριστούν και τα επίπεδα της συγκέντρωσής τους. Ο γενικός κανόνας είναι ότι τα χημικά στοιχεία βιολογικών υλικών απελευθερώνονται στο διάλυμα ευκολότερα από αυτά των γεωλογικών υλικών. Με άλλα λόγια τα βιολογικά υλικά διαλυτοποιούνται ευκολότερα από τα στερεά, ανόργανα, γήινα υλικά. Η ανάλυση υδατικών δειγμάτων, φυσικά, δεν απαιτεί διαλυτοποίηση, ελαχιστοποιώντας το χρόνο προετοιμασίας των δειγμάτων πριν τη χημική ανάλυση.

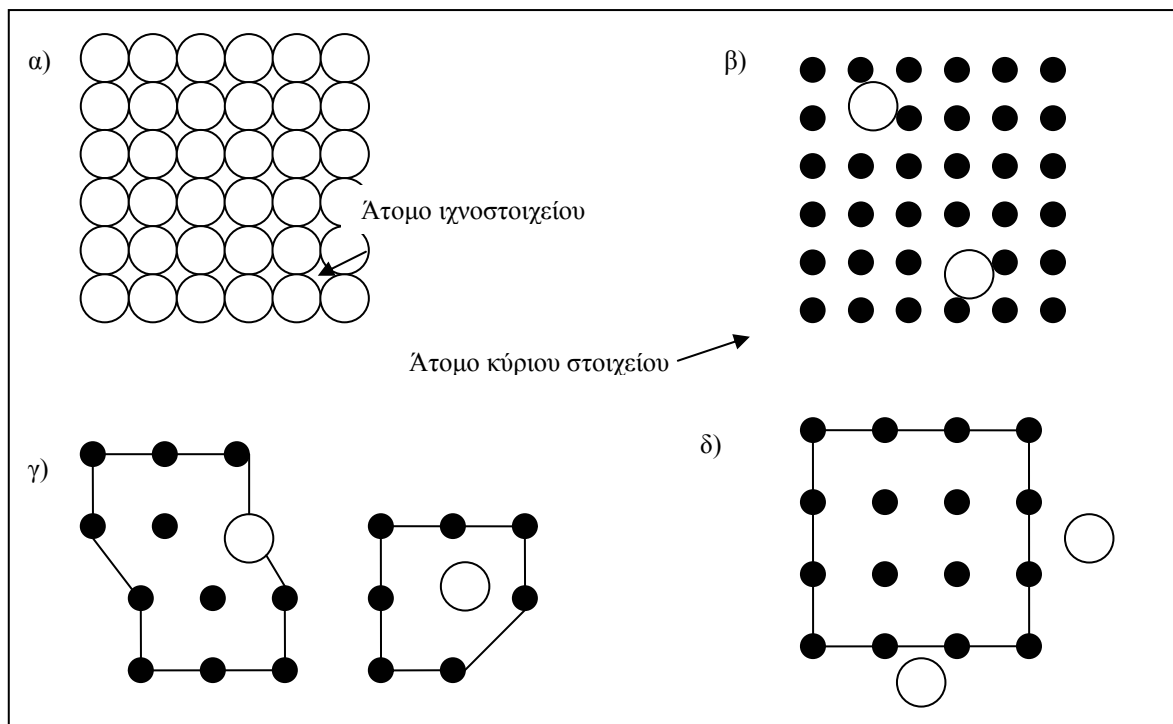
3.2.1 Γεωλογικά υλικά

Ανάλογα με το στόχο της χημικής ανάλυσης και τη σύσταση των δειγμάτων, η διαλυτοποίηση των γεωλογικών υλικών (πετρώματα, εδάφη, ιζήματα) μπορεί να είναι εκλεκτική - μερική, ή ολική. Γενικά, η μορφή με την οποία τα ιχνοστοιχεία απαντούν στα δείγματα εδάφους, στα ιζήματα ρεμάτων, στα πετρώματα ή σε άλλα υλικά, προσδιορίζει τη χημική συμπεριφορά τους και την επιδεκτικότητα σε διάλυση τόσο στο φυσικό περιβάλλον όσο και στο αναλυτικό εργαστήριο. Υπάρχουν τέσσερις κύριοι τρόποι εμφάνισης (Rose et al., 1979) (Εικόνα 3.3):

- 1) Ως κύριο στοιχείο σε κάποιο εποξειώδες ορυκτό (ιχνοορυκτό), όπως ο Pb στον αγγλεσίτη ($PbSO_4$), ο Cu στον μαλαχίτη ($Cu_2CO_3(OH)_2$) ή ο Au σαν αυτοφυές μέταλλο. Η ευκινησία των ιχνοστοιχείων σε αυτόν τον τρόπο εμφάνισης εξαρτάται κυρίως από τη χημική

- διαλυτότητα του ορυκτού στο οποίο ευρίσκεται αλλά και από διαδικασίες μηχανικής μεταφοράς των κόκκων του υλικού.
- 2) Ως ιχνοστοιχείο εντός της κρυσταλλικής δομής ενός καλά κρυσταλλωμένου ορυκτού, όπως ο Zn στον μαγνητίτη, ο Pb στον Κ/άστριο, ο Cu στον βιοτίτη. Η συμπεριφορά του στοιχείου που απαντά στη μορφή αυτή εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες του ορυκτού που το περιέχει. Εάν το ορυκτό καταστραφεί ή διαλυθεί, τότε η ευκινησία του ιχνοστοιχείου θα ελέγχεται από την απλή χημεία των διαλυμάτων.
 - 3) Ως ένα ιχνοστοιχείο σε υλικό που εμφανίζει μικρή κρυσταλλικότητα ή ιχνοστοιχείο προσροφημένο σε μια ασθενώς κρυσταλλική φάση στην οποία έχει παγιδευτεί μέσω καθίζησης από κάποιο διάλυμα. Τέτοια υλικά σχηματίζονται στο επιφανειακό περιβάλλον. Παράδειγμα αποτελεί το Co ή ο Cu στα οξειδία Fe-Mn, ο Zn στις οκταεδρικές θέσεις του μοντοριλλονίτη, και ο Hg στις οργανικές ενώσεις. Η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων σε αυτή την περίπτωση ελέγχεται και πάλι από τη συμπεριφορά της φάσης-φορέα. Ωστόσο, λόγω του χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας τα ιχνοστοιχεία αποδεσμεύονται ευκολότερα από ότι στην περίπτωση (2), με επίδραση διαλυμάτων που κυκλοφορούν στο άμεσο περιβάλλον του φορέα τους.
 - 4) Ως ένα ιχνοστοιχείο προσροφημένο στη επιφάνεια ενός κolloειδούς σωματιδίου ή ενός οξειδίου Fe-Mn ή μιας αργίλου ή ενός οργανικού υλικού, ή στο στρώμα ιοντικής ανταλλαγής ενός αργιλικού ορυκτού. Τα στοιχεία στις θέσεις αυτές ελέγχονται κυρίως από χημικές ισορροπίες ιοντικής ανταλλαγής και απελευθερώνονται εύκολα από τον ξενιστή τους με μικρές αλλαγές στη σύσταση του διαλύματος που τα περιβάλλει.

Οι όροι «ολική», «εύκολα εξαγόμενο», «θερμή εξαγωγή», «ψυχρά εξαγωγή» και παρόμοιες εκφράσεις χρησιμοποιούνται ευρέως στην αναλυτική γεωχημεία. Οι όροι αυτοί αντιστοιχούν σε ποικιλία μεθόδων εξαγωγής ιχνομετάλλων από πετρώματα, έδαφος, ίζημα και άλλα υλικά. Ο στόχος του ερευνητή είναι να επιλέξει μια μέθοδο που διευκολύνει τη διαφοροποίηση των γεωχημικών ανωμαλιών (geochemical contrast) από την τιμή του γεωχημικού πλαισίου. Σε πολλές γεωχημικές έρευνες, καλύτερο contrast μπορεί να επιτευχθεί με εκλεκτική εξαγωγή μόνο ορισμένων μορφών του στοιχείου μάλλον, παρά με εξαγωγή του ολικού περιεχομένου του στοιχείου. Οι μέθοδοι εξαγωγής των ιχνοστοιχείων στο εργαστήριο βασίζονται στους διάφορους τρόπους εμφάνισης του στοιχείου, έτσι, μια προκαταρκτική ιδέα για τον τρόπο συγκράτησης του αναλυτή στο προς ανάλυση υλικό συντελεί σημαντικά στην πετυχημένη εφαρμογή της χημικής ανάλυσης.



Εικόνα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα των τεσσάρων τρόπων εμφάνισης ιχνοστοιχείων.

(α) Ιχνοορυκτό, (β) Ιχνοστοιχείο σε καλά κρυσταλλωμένο ορυκτό, (γ) Ιχνοστοιχείο σε λεπτοκοκκώδες φτωχά κρυσταλλωμένο ορυκτό, (δ) Ιχνοστοιχείο προσροφημένο στην επιφάνεια ορυκτού. Πηγή: *Rose et al., 1979*.

Με βάση την παραπάνω παρουσίαση του τρόπου εμφάνισης των στοιχείων στο έδαφος / ίζημα μπορούμε να διαχωρίσουμε δύο καθοδηγητικές κατηγορίες για τον τρόπο διαλυτοποίησης των γεωχημικών δειγμάτων:

- Στοιχεία που συγκρατούνται στο πλέγμα πρωτογενών πυριτικών ορυκτών, περιέχονται συνήθως στο αδρόκοκο κλάσμα της κοκκομετρίας και απαιτούν **ισχυρή όξινη προσβολή** για την απελευθέρωσή τους στο προς ανάλυση διάλυμα.
- Στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών, οξειδίων Fe/ Mn, ή οργανικής ύλης, τα οποία πιθανότατα έχουν βρεθεί σε αυτές τις θέσεις μέσω μεταφοράς τους από φυσικά διαλύματα, περιέχονται κυρίως στο λεπτόκοκκο κλάσμα της κοκκομετρίας και μπορούν να απελευθερωθούν στο προς ανάλυση διάλυμα με **ασθενή προσβολή οξέων**.

Τα χαρακτηριστικά μερικών συνηθισμένων μεθόδων εξαγωγής και διαλυτοποίησης δειγμάτων γεωλογικών δειγμάτων συνοψίζονται στις επόμενες παραγράφους.

Ολική διαλυτοποίηση (ισχυρή όξινη προσβολή)

Αυτός ο τύπος διαλυτοποίησης χρησιμοποιείται συνήθως σε προγράμματα εντοπισμού κοιτασμάτων για τον προσδιορισμό περιεκτικότητας μεταλλευμάτων σε ωφέλιμα μεταλλικά στοιχεία. Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την οξείδωση της οργανικής ύλης με χρήση νιτρικού οξέος και

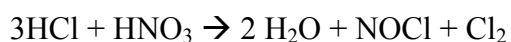
ακολουθώς θέρμανση με υδροφθορικό οξύ ή μίγμα νιτρικού, υπερχλωρικού και υδροφθορικού οξέων. Επιτυγχάνεται έτσι η προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών και η απελευθέρωση όλων των συστατικών τους στο διάλυμα. Η περίσσεια του πυριτίου απομακρύνεται από το δείγμα υπό τη μορφή του αερίου SiF₄. Σημειώνεται ότι η διαλυτοποίηση αυτή γίνεται σε χωνευτήρια από Teflon και ποτέ σε υάλινα σκεύη τα οποία προσβάλλονται από το HF. Όταν οι στόχοι της ανάλυσης περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό πτητικών χημικών στοιχείων, π.χ. As, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή τους από το δείγμα.

Ορισμένα ανθεκτικά ορυκτά, όπως ο βαρίτης και το ζirkόνιο δεν διαλύονται πλήρως με την παραπάνω διαδικασία. Σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο το υπεροξείδιο του νατρίου (Na₂O₂). Επίσης, επισημαίνεται ότι δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σουλφίδια απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες (>120 °C) για την ολική διαλυτοποίησή τους. Οι συνθήκες αυτές επιτυγχάνονται συνήθως με τη χρήση ειδικών αυτόκλειστων συστημάτων (microwave high-pressure bomb digestion).

Για τον προσδιορισμό των σπανίων γαιών και του πυριτίου σε γεωλογικά δείγματα απαιτείται σύντηξη με μεταβορικό/ τετραβορικό λίθιο. Η μέθοδος περιλαμβάνει αρχικά την αποβολή του νερού από το δείγμα με θέρμανση στους 105 °C και στη συνέχεια σύντηξη με θερμό μίγμα μεταβορικού/ τετραβορικού λιθίου στους 1050 °C. Το προϊόν της σύντηξης είναι ένα ομογενές, άμορφο, στερεό διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια διαλυτοποιείται με την επίδραση αραιών οξέων και οδηγείται για ανάλυση.

Μερική διαλυτοποίηση

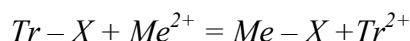
Το σύνθητες αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται σε αυτόν τον τύπο διαλυτοποίησης είναι το *βασιλικό νερό* (*aqua regia*), δηλαδή διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 3 : 1. Ο όρος *βασιλικό νερό* είχε δοθεί στο μίγμα αυτό των οξέων από τους αλχημιστές του μεσαίωνα λόγω της διαλυτικής του ικανότητας επί του Au. Τα ενεργά συστατικά του χημικού αντιδραστηρίου είναι τα NOCl και Cl₂, τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση:



Το αντιδραστήριο αποτελεί επίσης ισχυρό διαλυτικό μέσο για τα **σουλφίδια** λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων του. Επιπλέον, διαλυτοποιεί οξείδια του σιδήρου, τον απατίτη, οξείδια του ουρανίου και του μολυβδαινίου, ενώ έχει περιορισμένη δράση επί των πυριτικών ενώσεων. Το *βασιλικό νερό* είναι ακατάλληλο για διαλυτοποιήσεις δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης. Τέτοια δείγματα πρέπει να πυρώνονται πριν την επίδραση των οξέων. Μέταλλα τα οποία βρίσκονται στο πλέγμα των πυριτικών ορυκτών μένουν ανέπαφα στο στερεό υπόλειμμα.

Εκλεκτική εκχύλιση

Η εκλεκτική εκχύλιση (selective extraction) χρησιμοποιείται για την απελευθέρωση συγκεκριμένων χημικών στοιχείων στο διάλυμα και αφήνει στερεό υπόλειμμα. Η διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα διαδοχικά στάδια, στα οποία επιδρούμε στο στερεό δείγμα αρχικά με ασθενή οξέα και στην εξέλιξη της διαδικασίας με ολοένα και ισχυρότερα αντιδραστήρια. Το περιεχόμενο ιχνοστοιχείων σε θέσεις ανταλλαγής αργιλικών ορυκτών και κolloειδών σωματιδίων μπορεί να ελευθερωθεί με την επίδειξη μιας αντίδρασης ανταλλαγής του τύπου:



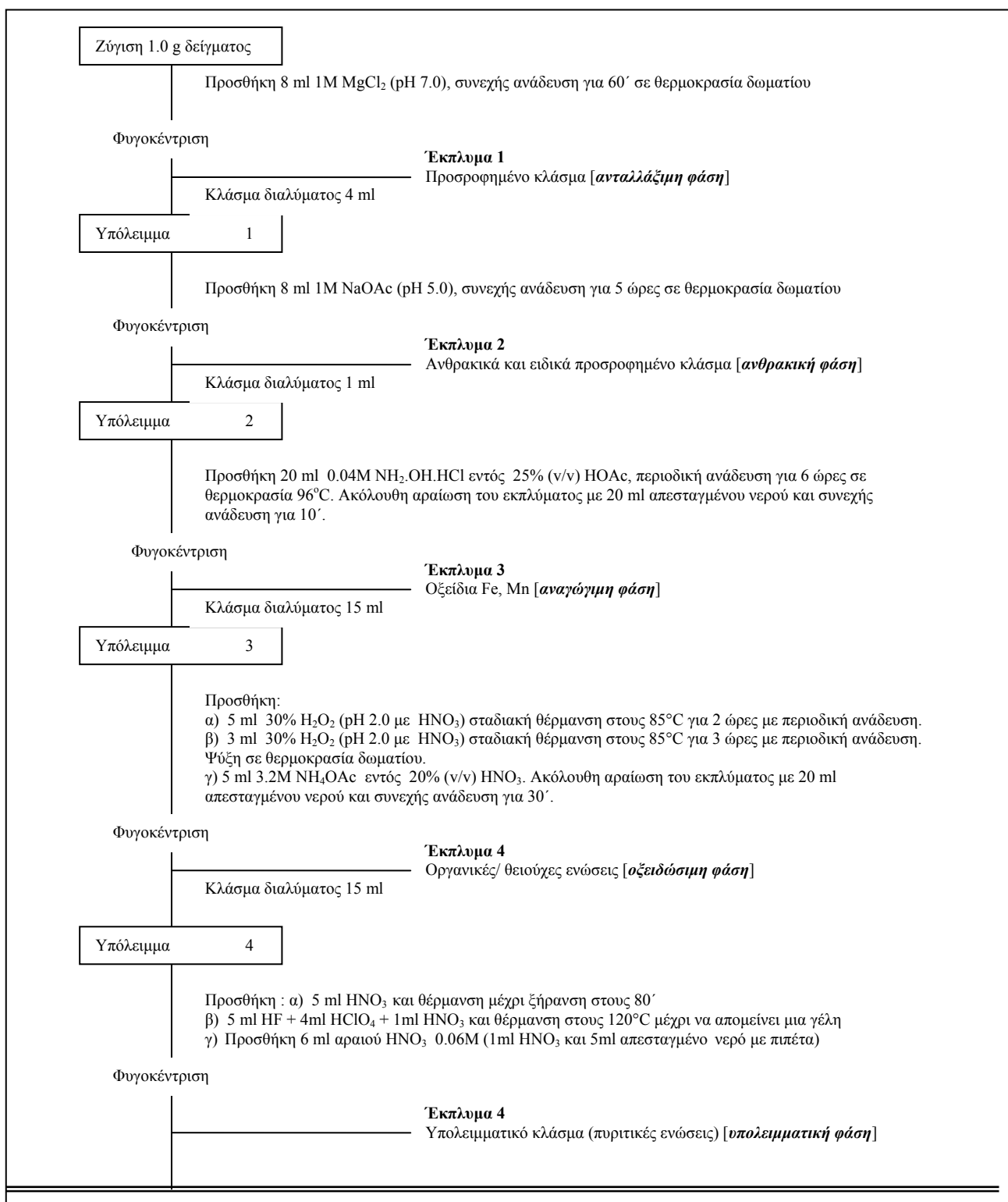
Όπου Tr το ιχνοκατιόν

Me ένα κύριο κατιόν

X αργιλικό ορυκτό ή κolloειδές σωματίδιο.

Το H^+ του αραιωμένου ασθενούς οξέος, όπως το HCl , HNO_3 ή οξικό οξύ, ενεργεί σαν το κύριο κατιόν και αντικαθιστά το ιχνομέταλλο. Οργανικά σύμπλοκα αντιδραστήρια, όπως citrate, tartrate, EDTA και διηθζόνη, ελαττώνουν το περιεχόμενο του ελεύθερου ιχνομετάλλου και ως εκ τούτου προάγουν την απελευθέρωση του ιχνοστοιχείου. Μερικά από τα αντιδραστήρια αυτά διαλύουν επίσης τα ανθρακικά ορυκτά. Οι μεθοδολογίες εκλεκτικών εκχυλίσεων είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στην έρευνα κοιτασμάτων μετάλλων εφόσον δίνουν πληροφορίες για την παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών με πιθανή οικονομική σημασία. Επίσης, χρησιμοποιούνται ευρέως σε περιβαλλοντικές γεωχημικές μελέτες δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες για την ευκολία αποχωρισμού των χημικών στοιχείων από τη στερεά φάση και συνεπώς την βιοδιαθεσιμότητά τους (Siegel, 2002).

Ποικίλες μεθοδολογίες διαδοχικής εκχύλισης περιγράφονται στη βιβλιογραφία από τη δεκαετία του 1970. Μια τυπική διαδικασία που χρησιμοποιείται συχνά στην ανάλυση ιζημάτων, εδαφών και απορριμμάτων περιγράφηκε για πρώτη φορά από τους Tessier et al. το 1979. Μια προσαρμοσμένη εκδοχή της μεθόδου αυτής έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση δειγμάτων επιφανειακού καλύμματος και οικιακής σκόνης από την αστική περιοχή του Λαυρίου (Li and Thornton, 2001, Δημητριάδης, 1999) καθώς και του μεταλλευτικού οικισμού Στρατωνίου Χαλκιδικής (Πλακάκη, 2006) (βλ. Πλαίσιο 3.1). Η μέθοδος δίνει πληροφορίες για τη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα των στοιχείων, μέσω του προσδιορισμού της ικανότητας απόσπασής και διύλισής τους με ειδικά χημικά αντιδραστήρια που επιδρούν επιλεκτικά στις στερεές φάσεις του αναλυόμενου υλικού. Λειτουργεί σε 5 στάδια εκχυλίσεων όπως φαίνεται διαγραμματικά στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Μεθοδολογία διαδοχικής εκχύλισης χημικών στοιχείων (μετάλλων) και οι καθορισθείσες επιχειρησιακές γεωχημικές φάσεις (Li and Thornton, 2001).

Αυτά τα στάδια διαφοροποιούνται ανάλογα με τη δυνητική διαθεσιμότητα των τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον και περιλαμβάνουν κυρίως (κατά σειρά ελαττούμενης διαθεσιμότητας) την ανταλλάξιμη φάση (προσροφημένο κλάσμα), την ανθρακική φάση (ανθρακικά και προσροφημένο κλάσμα με μηχανισμούς «ειδικής» προσρόφησης), την αναγώγιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με

οξειδία Fe & Mn), την οξειδώσιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικά και θειούχες ενώσεις) και την υπολειμματική φάση (κλάσμα στο πλέγμα πυριτικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών).

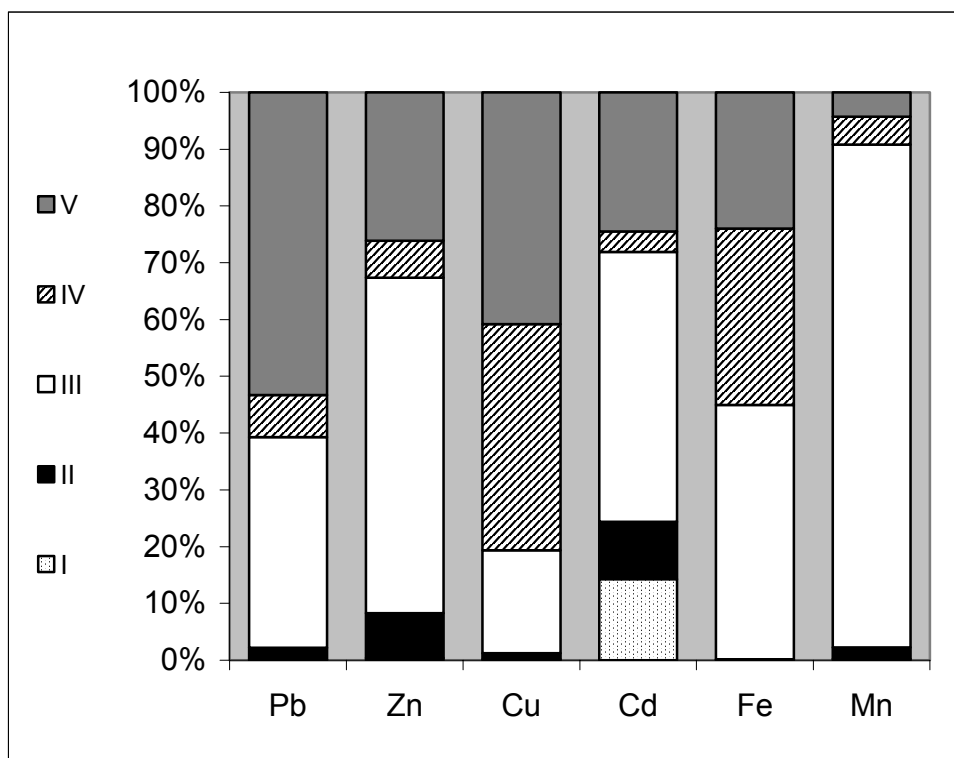
Πλαίσιο 3.1

Εκτίμηση κινητικότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων στο έδαφος του Στρατωνίου Χαλκιδικής με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων (Πλακάκη, 2006)

Το Στρατόνι είναι μια βιομηχανική περιοχή εξόρυξης και επεξεργασίας θειούχων μεταλλευμάτων στη Βόρεια Ελλάδα. Οι υψηλές ολικές συγκεντρώσεις μετάλλων/ μεταλλοειδών στο αλλουβιακό έδαφος της περιοχής είναι δυνατό να έχουν βλαβερές συνέπειες στην υγεία των φυτών, ζώων και των κατοίκων υπό ορισμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές αφορούν παράγοντες πέραν της ολικής συγκέντρωσης των στοιχείων και σχετίζονται, μεταξύ άλλων, με τον τρόπο συγκράτησης των στοιχείων στις στερεές φάσεις του εδάφους και την υδατοδιαλυτότητά τους. Έτσι, η μελέτη της κινητικότητας των χημικών στοιχείων, δηλαδή η ευκολία αποχωρισμού από τις στερεές φάσεις προς τα εδαφικά διαλύματα, μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την επικινδυνότητα των ρύπων στο συγκεκριμένο γεωχημικό περιβάλλον.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε συνδυασμό χημικών αναλύσεων και ορυκτολογικού προσδιορισμού δειγμάτων επιφανειακού εδάφους (0-5 cm) από κήπους σπιτιών και κοινόχρηστους υπαίθριους χώρους του οικισμού. Κατά τις χημικές αναλύσεις προσδιορίστηκε αρχικά το ολικό περιεχόμενο 6 στοιχείων (Pb, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn) σε 38 εδαφικά δείγματα και ακολούθως πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσεις 5 επιχειρησιακών σταδίων σε 10 επιλεγμένα δείγματα. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων έγιναν με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (F-AAS). Μέσω των διαδοχικών εκχυλίσεων προσδιορίστηκαν κατά σειρά ελαττούμενης κινητικότητας/ διαθεσιμότητας: το ασθενώς προσροφημένο κλάσμα των στοιχείων στο έδαφος, το κλάσμα συνδεδεμένο με ανθρακικά ορυκτά και θέσεις «ειδικής» προσρόφησης, το κλάσμα συνδεδεμένο με οξειδία Fe και Mn, το κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικά και θειούχες ενώσεις και το υπολειμματικό κλάσμα με στοιχεία στο πλέγμα πυριτικών ορυκτών, φωσφορικών ορυκτών και αργιλοπυριτικών φάσεων. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων μετά από στατιστική επεξεργασία διασταυρώθηκαν τόσο με τα ευρήματα ορυκτολογικής ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτινών X (XRD) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με προσαρμοσμένο μικροαναλυτή (SEM-EDS), όσο και με τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής, καθώς και με τις πληροφορίες της χωρικής κατανομής των πηγών ρύπανσης στην περιοχή μελέτης.

Τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων και της ορυκτολογικής ανάλυσης σε επιλεγμένα δείγματα παρουσιάζουν ποικιλία ως προς τον τρόπο συγκράτησης των μετάλλων στο έδαφος, γεγονός που υποδεικνύει διαφοροποίηση των στοιχείων ως προς την κινητικότητα/ διαθεσιμότητά τους στο περιβάλλον (Εικόνα 3.5). Συγκεκριμένα ο Pb φαίνεται να κατανέμεται σε μεγάλο ποσοστό (53%) στην φάση των ιδιαίτερα δυσδιάλυτων συστατικών του εδάφους μεταξύ των οποίων αναγνωρίστηκαν τόσο φυσικές ορυκτολογικές φάσεις (π.χ. πυρομορφίτης), όσο και ανθρωπογενείς (μεταλλουργική σκωρία). Σημαντικό είναι επίσης το ποσοστό του Pb (40%) σε οξειδία Fe και Mn τα οποία θεωρούνται επίσης σταθερές φάσεις του εδάφους. Αντίθετα, τα στοιχεία Zn, Cd και Mn κατανέμονται σε αρκετά χαμηλότερο ποσοστό στην υπολειμματική φάση (25%, 25% και 5% αντίστοιχα), ενώ συμμετέχουν σε αξιόλογη αναλογία (5-25%) στις δύο πρώτες ευκόλως εκχυλιζόμενες φάσεις. Συνεπώς, τα 3 αυτά στοιχεία κινητοποιούνται ευκολότερα και ενδεχόμενα είναι βιοδιαθέσιμα σε μεγαλύτερο βαθμό από τον Pb. Ο Cu εκχυλίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (40%) στην οξειδώσιμη φάση υπογραμμίζοντας το σημαντικό ρόλο της οργανικής ύλης ως παράγοντα ελέγχου της κινητικότητας του στοιχείου. Τέλος ο Fe κατανέμεται κυρίως στη φάση των οξειδίων (45%), αλλά και την οξειδώσιμη φάση (30%), εύρημα που επαληθεύεται με την ορυκτολογική ανάλυση και τον εντοπισμό άφθονου σιδηροπυρίτη στα δείγματα.



Εικόνα 3.5: Επί τοις εκατό κατανομή των συγκεντρώσεων των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn στα Στάδια I-V των διαδοχικών εκχυλίσεων για δέκα (10) δείγματα επιφανειακού εδάφους του Στρατωνίου. **(I)** ανταλλάξιμη φάση (προσροφημένο κλάσμα), **(II)** ανθρακική φάση (ανθρακικά και προσροφημένο κλάσμα με μηχανισμούς «ειδικής» προσρόφησης), **(III)** αναγώγιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με οξείδια Fe & Mn), **(IV)** οξειδώσιμη φάση (κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικά και θειούχες ενώσεις) και **(V)** υπολειμματική φάση (κλάσμα στο πλέγμα πυριτικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών). Πηγή: Πλακάκη, 2006.

Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου (D'Amore et al., 2005) περιλαμβάνουν τεχνικές δυσκολίες στο πειραματικό μέρος. Συγκεκριμένα, δεν επιτυγχάνεται απόλυτη εκλεκτικότητα των αντιδραστηρίων, ενώ λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα επαναπροσρόφησης των μετάλλων. Για παράδειγμα, οι ανθρακικές ενώσεις δε διαλύονται αποκλειστικά με το διάλυμα του οξικού Na αλλά είναι δυνατόν να διαλύονται και με άλλα αντιδραστήρια της μεθόδου. Επιπλέον, μέταλλα που ελευθερώνονται στο διάλυμα με τη δράση ενός αντιδραστηρίου έχουν την ευκαιρία να δεσμεύουν από τη στερεά φάση του ιζήματος πριν την ανίχνευσή τους στο διάλυμα. Επίσης, στα μειονεκτήματα της μεθόδου προστίθεται και η έλλειψη ειδικών πιστοποιημένων υλικών αναφοράς γνωστής συγκέντρωσης (CRMs) για την σύγκριση των αποτελεσμάτων. Έτσι, πολλοί ερευνητές προτιμούν να ορίζουν τις εξαγόμενες φάσεις ως «επιχειρησιακές» (operational), δίνοντας έμφαση στη χρήση δεδομένων χημικών διαδικασιών που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.2 Βιολογικά υλικά

Το ανόργανο περιεχόμενο των περισσότερων βιολογικών υλικών αποτελεί συνήθως ένα μικρό κλάσμα της σύστασής τους, το οποίο απομονώνεται μετά από την απομάκρυνση της οργανικής ύλης πριν τη χημική ανάλυση. Η οργανική ύλη απομακρύνεται με οξείδωση του άνθρακα και του υδρογόνου και τη μετατροπή τους σε CO₂ και νερό. Η διαδικασία αυτή γίνεται με θέρμανση των δειγμάτων είτε παρουσία οξυγόνου (ξηρή αποτέφρωση – dry ashing), είτε με δράση οξειδωτικών οξέων (υγρή αποτέφρωση – wet ashing) όπως το νιτρικό, το θειικό και το υπερχλωρικό. Η ξηρή αποτέφρωση συντελείται με θέρμανση επί 4-12 ώρες σε θερμοκρασία 450- 600 °C. Το ανόργανο στερεό υπόλειμμα (τέφρα) της διαδικασίας διαλυτοποιείται εύκολα στη συνέχεια και οδηγείται για ανάλυση. Σημειώνεται ότι η διαδικασία της αποτέφρωσης δεν είναι κατάλληλη όταν πρόκειται να προσδιοριστούν πτητικά στοιχεία όπως τα As, Se, Pb, Cd. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται αυτόκλειστο σύστημα μικροκυμάτων με δοχεία Teflon.

3.2.3 Υδατικά δείγματα

Τα υδατικά δείγματα δεν απαιτούν διαλυτοποίηση, με εξαίρεση περιπτώσεις μεγάλης περιεκτικότητας αιωρούμενων στερεών, π.χ. δείγματα υγρών αποβλήτων. Η τυπική προετοιμασία των δειγμάτων νερού για χημική ανάλυση περιλαμβάνει διήθηση με χρήση φίλτρου οπής 0.45 μm. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, δείγματα φυσικών νερών φιλτράρονται και οξυνίζονται κατά τη συλλογή τους στην ύπαιθρο ώστε να αποφευχθεί τυχούσα απώλεια των διαλυμένων μετάλλων. Δείγματα υγρών αποβλήτων μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων σε ποικιλία υποστρωμάτων και απαιτούν διαλυτοποίηση, ώστε αυτά να απελευθερωθούν σε ένα ομοιογενές διάλυμα πριν από τη χημική ανάλυση.

3.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

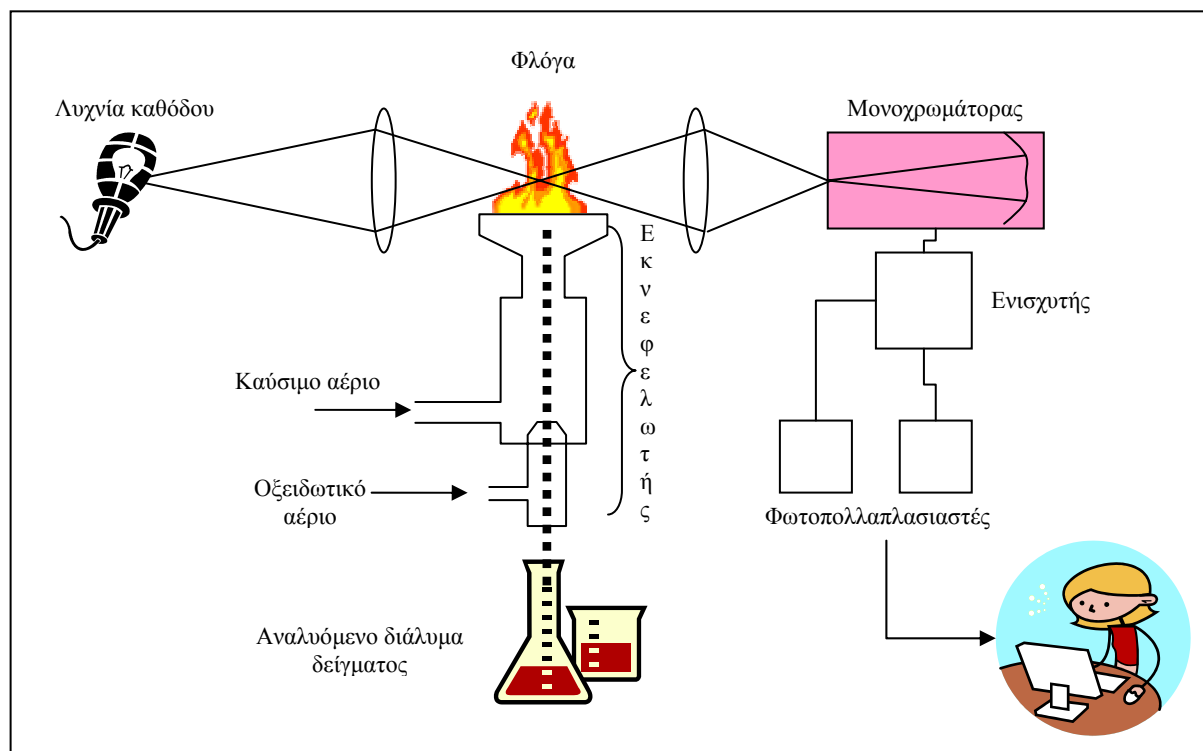
Η αναλυτική τεχνική AAS είναι η πλέον διαδεδομένη για την μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται και διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά. Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από standard βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα.

Αρχή Λειτουργίας - Οργανολογία

Ιστορικά έχουν αναπτυχθεί δύο τύποι οργάνων φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, με φλόγα (FAAS) και με γραφίτη (GAAS). Η αρχή λειτουργίας των οργάνων αυτών είναι κοινή, όμως διαφέρουν ως προς τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος και τον τρόπο ατομοποίησης. Η τεχνική

AAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος.

Η τεχνική FAAS (με φλόγα), αναπτύχθηκε από τον Αυστραλό επιστήμονα Alan Walsh στα μέσα της δεκαετίας του 1950 παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού συγκεντρώσεων όλων των μεταλλικών χημικών στοιχείων. Η σχηματική διάταξη του οργάνου φαίνεται στην Εικόνα 3.6.

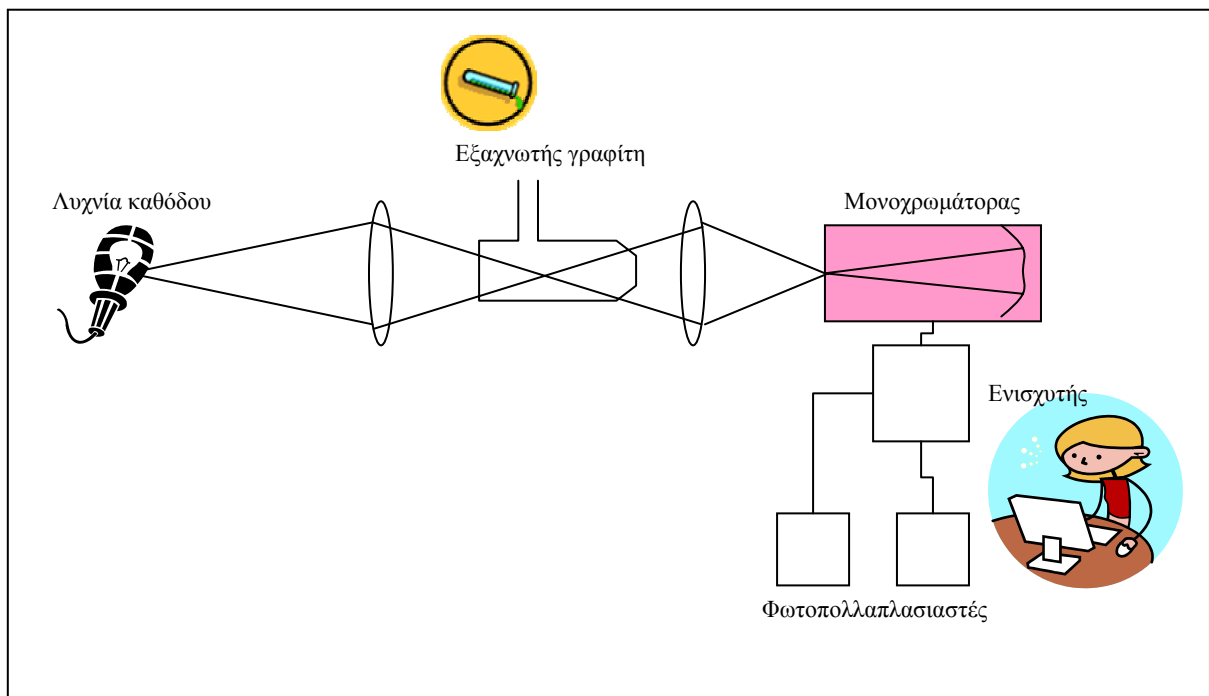


Εικόνα 3.6: Σχηματική διάταξη του οργάνου της FAAS.

Το προς ανάλυση διάλυμα μετατρέπεται αρχικά σε αεροζόλ στο σύστημα εκνεφέλωσης έτσι ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του δείγματος και να διευκολυνθεί η εξάτμιση. Στη συνέχεια οδηγείται στη φλόγα, όπου ατομοποιείται το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων. Τα συνηθέστερα καύσιμα αέρια της φλόγας είναι το μίγμα αέρα και ασετιλίνης ή οξειδίου του αζώτου και ασετιλίνης. Η συνηθέστερη πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μια λυχνία καθόδου (hollow cathode lamp) η οποία περιέχει έλασμα καθόδου του μετάλλου που αναλύεται και ευγενές αέριο (αργό ή νέον). Με την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του αναλυόμενου μετάλλου, η οποία διέρχεται από τη φλόγα και διεγείρει τα άτομα του αντίστοιχου μεταλλικού στοιχείου. Η γραμμή του φάσματος απορρόφησης του προσδιοριζόμενου μετάλλου απομονώνεται στη συνέχεια στον μονοχρωμάτορα και η έντασή της μετράται στο σύστημα των φωτοπολλαπλασιαστών οι οποίοι μετατρέπουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ηλεκτρικό σήμα. Τα σύγχρονα συστήματα AAS παρέχουν τη δυνατότητα απ' ευθείας

καταγραφής των αναλυτικών αποτελεσμάτων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, οπότε διευκολύνεται η μετέπειτα επεξεργασία τους.

Η τεχνική GAAS (με εξαχνωτή γραφίτη) άρχισε να εφαρμόζεται στις αρχές της δεκαετίας 1970, αποτελεί δηλαδή εξέλιξη της FAAS αυξάνοντας την ευαισθησία της χημικής ανάλυσης. Η διάταξη του οργάνου GAAS παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Σχηματική διάταξη του οργάνου της GAAS.

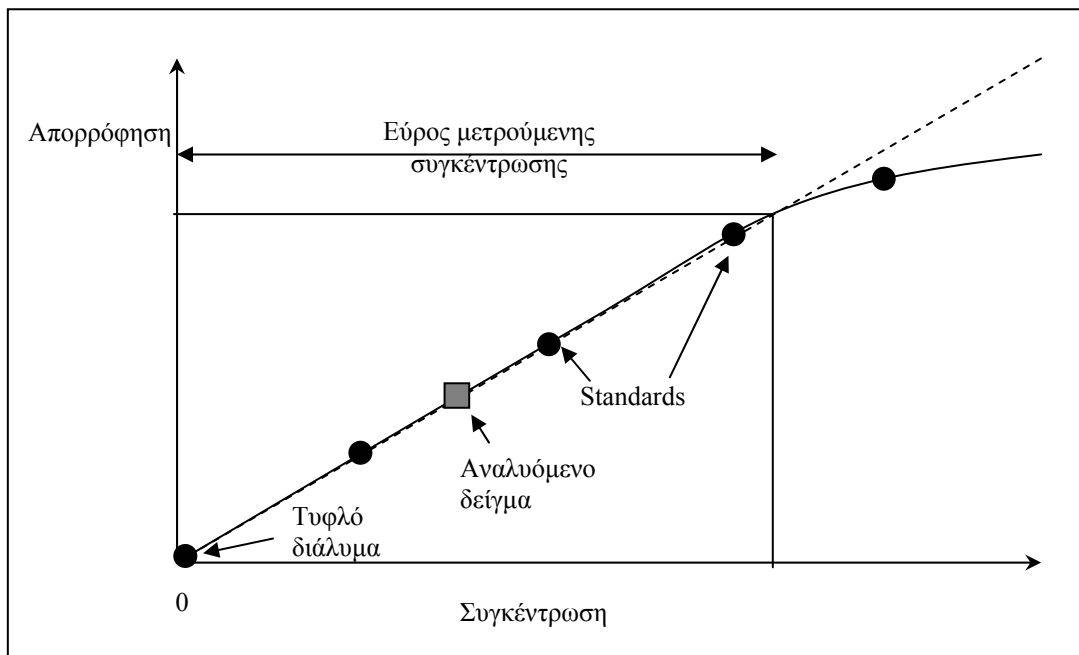
Το προς ανάλυση διάλυμα εισέρχεται στον εξαχνωτή (φούρνο) γραφίτη με χρήση μικροπιπέτας ή κάποιου αυτοματοποιημένου συστήματος. Εκεί θερμαίνεται με πιο αργό ρυθμό από ότι στη φλόγα επιτυγχάνοντας καλύτερο βαθμό ατομοποίησης και έτσι μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία.

Προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων

Η AAS χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση μεταλλικών στοιχείων. Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεών τους σε ποικίλα υλικά γίνεται είτε μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης είτε με τη μέθοδο standard addition μέσω χρήσης εμβολιασμένων δειγμάτων (spiked samples), δηλαδή δειγμάτων στα οποία έχει προστεθεί γνωστή ποσότητα της υπό προσδιορισμό ουσίας. Η επιλογή της μεθόδου ποσοτικοποίησης εξαρτάται από το είδος των αναλυόμενων δειγμάτων και τις πιθανές παρεμποδίσεις (interferences).

Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι το γράφημα του μετρούμενου αναλυτικού σήματος (απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση σε μια σειρά γνωστών

standards. Τυπικά για τη βαθμονόμηση της AAS χρησιμοποιούνται 3 standard διαλύματα και ένα τυφλό διάλυμα, τα οποία καλύπτουν όλο το εύρος των αναμενόμενων συγκεντρώσεων στα υπό ανάλυση δείγματα (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8: Καμπύλη βαθμονόμησης της AAS.

Το εύρος μετρούμενης συγκέντρωσης περιορίζεται στο γραμμικό τμήμα της καμπύλης. Εάν η συγκέντρωση στο δείγμα ξεφεύγει από το γραμμικό τμήμα, γίνεται αραιώση του διαλύματος ή ρύθμιση της φλόγας ώστε να επαναφέρουμε τη συγκέντρωση εντός του γραμμικού ορίου.

Η μέθοδος standard addition εφαρμόζεται σε περιπτώσεις όπου το υπόστρωμα των δειγμάτων, διαφέρει από αυτό των standard διαλυμάτων. Στην προκειμένη μέθοδο, γνωστή ποσότητα αναλυτή προστίθεται σε ένα κλάσμα του δείγματος (εμβολιασμένο δείγμα). Στη συνέχεια κατασκευάζεται το γράφημα συγκέντρωσης/ απορρόφησης τόσο για το αρχικό όσο και για σειρά εμβολιασμένων δειγμάτων από το οποίο προσδιορίζεται η συγκέντρωση στο αρχικό δείγμα. Η μέθοδος είναι γνωστή ως “εσωτερική βαθμονόμηση” (internal calibration).

Οι μετρήσεις της AAS είναι δυνατό να επηρεάζονται από παρεμποδίσσεις 5 διαφορετικών τύπων:

- *Φυσικές παρεμποδίσσεις* οι οποίες σχετίζονται με το ιξώδες ή την πυκνότητα των διαλυμάτων και μπορεί να επηρεάζουν το μέγεθος των σταγονιδίων του αεροζόλ, οπότε και το αναλυτικό σήμα του οργάνου, μεταβάλλοντας την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης.
- *Χημικές παρεμποδίσσεις* οι οποίες σχετίζονται με ατελή διέγερση των ατόμων, λόγω παρουσίας άλλων στοιχείων και χημικών ενώσεων στο υλικό της μήτρας του διαλύματος.

- *Φασματικές παρεμποδίσεις* οι οποίες εμφανίζονται όταν η γραμμή του φάσματος του υπό ανάλυση στοιχείου επικαλύπτεται από τη φασματική γραμμή κάποιου άλλου στοιχείου ή ένωσης.
- *Παρεμποδίσεις ιονισμού* οι οποίες προκαλούνται όταν το σύστημα καύσης (φλόγα ή γραφίτης) απομακρύνει το σύνολο των ατομικών ηλεκτρονίων ιονίζοντας τα αναλυόμενα στοιχεία. Όταν τα στοιχεία βρίσκονται σε κατάσταση ιόντων δεν απορροφούν την χαρακτηριστική ακτινοβολία, οπότε το αναλυτικό σήμα ελαττώνεται.
- *Παρεμποδίσεις υποβάθρου* οφείλονται σε μοριακές ενώσεις του υποστρώματος στο διάλυμα, οι οποίες σκεδιάζουν ή απορροφούν το φως προκαλώντας σφάλμα στη μετρούμενη συγκέντρωση. Τέτοιου είδους παρεμποδίσεις διορθώνονται αυτόματα από αρκετά όργανα AAS.

3.4 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής (AES)

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής χρησιμοποιεί το φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων για την ποσοτικοποίηση συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων σε διαλύματα. Αρχικά αναπτύχθηκε η τεχνική της *φλογοφωτομετρίας εκπομπής* της οποίας οι δυνατότητες ανάλυσης περιορίζονται στον προσδιορισμό των αλκαλίων K και Na, δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στη φλόγα δεν είναι ικανές να διεγείρουν τα άτομα μη αλκαλικών μετάλλων. Το όργανο φλογοφωτομετρίας που λειτουργεί στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος φαίνεται στην Εικόνα 3.9.



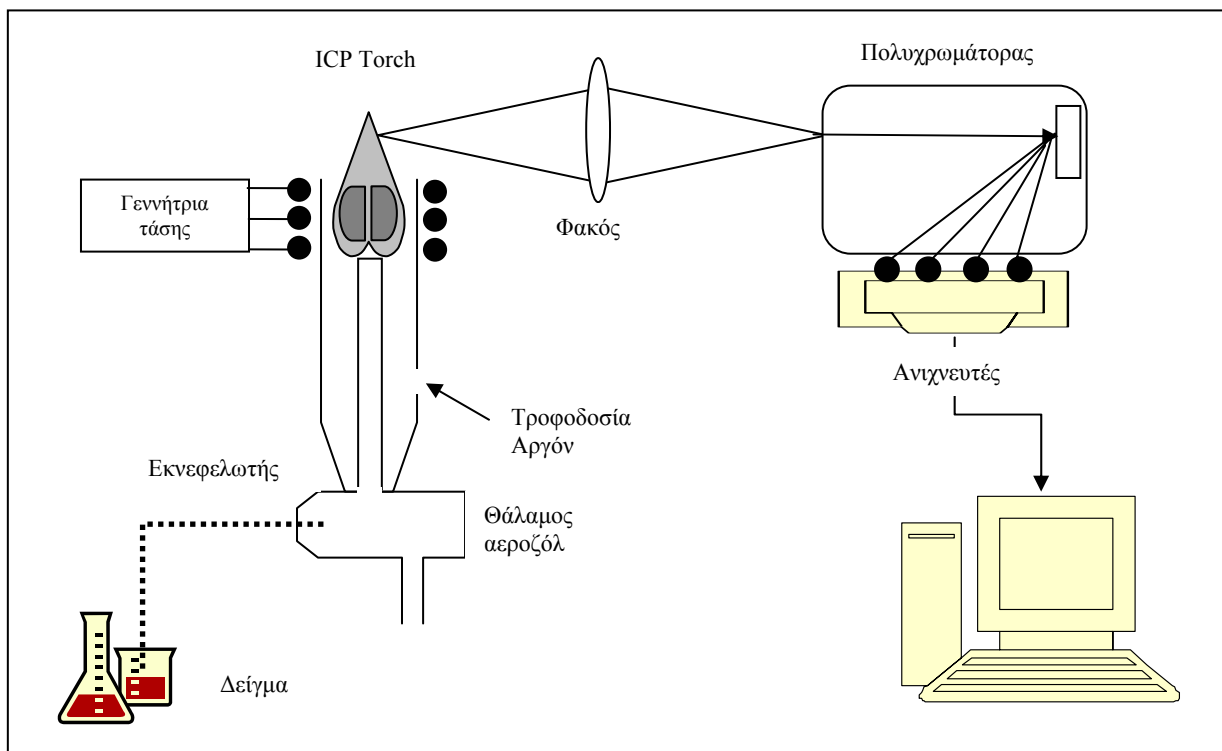
Εικόνα 3.9: Το όργανο φλογοφωτομετρίας ατομικής εκπομπής που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Γεωχημείας για τον προσδιορισμό K και Na σε διαλύματα.

Γενικά, η πηγή του φάσματος εκπομπής θα πρέπει να είναι ικανή να ατμοποιεί το προς ανάλυση δείγμα, να διασπά τις χημικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό και να διεγείρει τα άτομα και ιόντα του

διαλύματος. Ο παραπάνω συνδυασμός είναι εφικτός σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από αυτές της φλόγας, έτσι είναι απαραίτητες εναλλακτικές πηγές ατομοποίησης όπως τα βολταϊκά τόξα και το πλάσμα*. Η χρήση πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP) έφερε επανάσταση στην τεχνική της AES παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού πληθώρας χημικών στοιχείων. Η τεχνική που προέκυψε είναι γνωστή ως φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Plasma Atomic Emission Spectroscopy ή ICP-AES) η οποία είναι πολυστοιχειακή εφόσον είναι δυνατή η σύγχρονη διέγερση όλων των ατόμων του δείγματος.

Αρχή Λειτουργίας & Οργανολογία ICP-AES

Η τεχνική εισήχθη το 1975 για τον προσδιορισμό σειράς ιχνοστοιχείων. Η πηγή του πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) αποτελείται από 3 συγκεντρικούς χαλαζιακούς κυλίνδρους μέσω των οποίων διοχετεύεται το ιονιζόμενο αέριο αργού με μεγάλη ταχύτητα, φτάνοντας σε θερμοκρασίες 6000- 10000 K (Εικόνα 3.10).



Εικόνα 3.10: Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-AES.

Το προς ανάλυση διάλυμα εισάγεται στο πλάσμα με μορφή αεροζόλ περνώντας από τον εκνεφελωτή. Η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος διεγείρει τα άτομα του δείγματος τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Οι γραμμές του φάσματος εκπομπής των στοιχείων είναι σχετικά στενές, οπότε δεν αλληλεπικαλύπτονται, και έτσι γίνεται δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός πολλαπλών χημικών στοιχείων στο δείγμα. Ένας πολυχρωμάτορας, απομονώνει στη

* Πλάσμα: Φυσική κατάσταση της ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες (> 6000° K) όπου όλα τα μόρια έχουν διασπασθεί και τα περισσότερα άτομα βρίσκονται υπό μορφή ιόντων.

συνέχεια τα διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας της οποίας η ένταση μετριέται σε ένα σύστημα ανιχνευτών.

Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων

Η τεχνική ICP-AES χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την ανάλυση διαλυμάτων. Ωστόσο είναι δυνατή και η εισαγωγή στερεών δειγμάτων η οποία όμως απαιτεί τη χρήση τεχνικών ακριβείας υψηλού κόστους όπως αυτή της θερμικής αποσύνθεσης με laser (lazer ablation). Το αναλυτικό εύρος της ICP-AES καλύπτει περίπου 60 χημικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων μη μετάλλων όπως το θείο και ορισμένα αλογόνα, τα οποία σημειώνεται ότι δεν μπορούν να προσδιορισθούν με AAS. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων και σε αυτή την τεχνική γίνεται με χρήση καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης ακόμη και τα ανθεκτικότερα χημικά στοιχεία (B, P, Sn, U, Zr, Nb) ατομοποιούνται. Ως αποτέλεσμα, τα όρια ανίχνευσης αυτών αλλά και των περισσοτέρων στοιχείων είναι πολύ χαμηλότερα από αυτά της FAAS.

Στα μειονεκτήματα της τεχνικής καταλογίζονται τα συχνά προβλήματα φασματικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν λόγω της αφθονίας φασματικών γραμμών που παράγονται από το υπέρθερμο πλάσμα. Για την εξουδετέρωσή τους χρησιμοποιούνται φασματόμετρα υψηλής ευκρίνειας ή γίνεται προσδιορισμός εναλλακτικής γραμμής φάσματος του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Σε αντίθεση, οι χημικές παρεμποδίσεις, λόγω του υλικού της μήτρας, είναι περιορισμένες σε σχέση με άλλες τεχνικές. Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-AES είναι της τάξης $<1\mu\text{g l}^{-1}$.

3.5 Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγή Ιονιζόμενου Πλάσματος (ICP-MS)

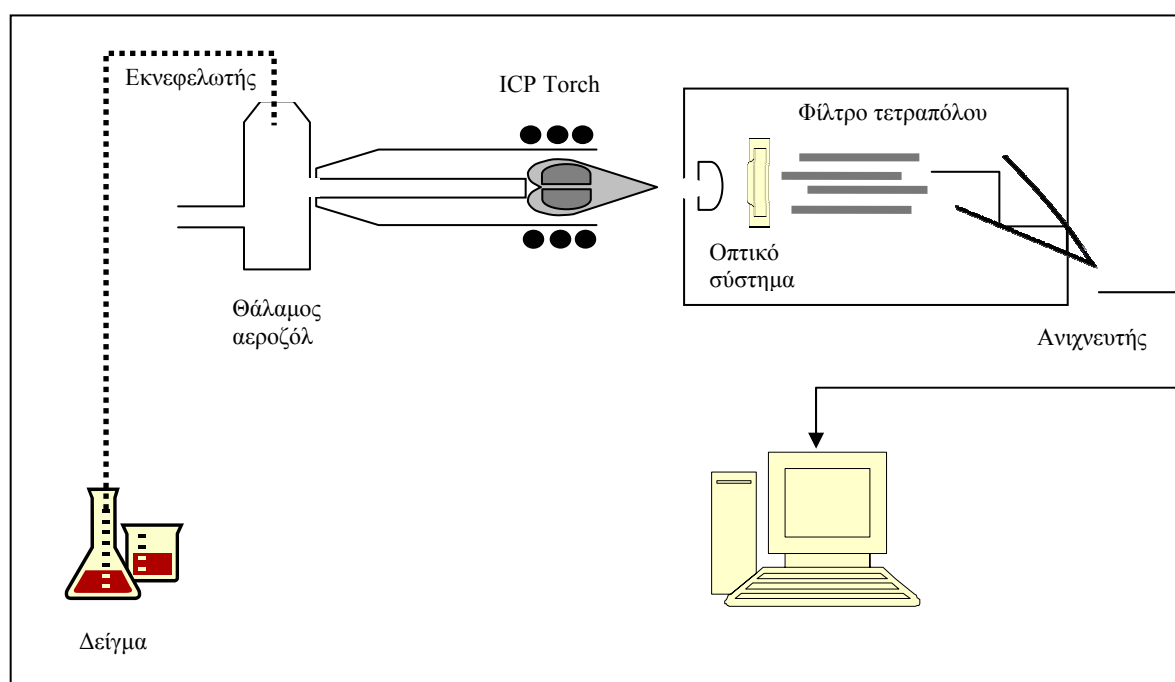
Η τεχνική ICP-MS αναπτύχθηκε στην αρχή της δεκαετίας του 1980 και σήμερα αποτελεί μια από τις δημοφιλέστερες αναλυτικές τεχνικές με εφαρμογές στη γεωλογία, τη μελέτη του περιβάλλοντος και την ιατρική. Η τεχνική χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) σε ένα φασματογράφο μάζας. Όπως και η AES, η φασματομετρία ατομικών μαζών είναι μια πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική, η οποία παρέχει επιπλέον πληροφορίες για τα ισοτοπικά είδη των στοιχείων του δείγματος. Τυπικά εφαρμόζεται για την ανάλυση διαλυμάτων με τη δυνατότητα εισαγωγής και στερεών δειγμάτων με χρήση laser ablation.

Αρχή Λειτουργίας - οργανολογία

Η λειτουργία της τεχνικής ICP-MS γίνεται στα εξής βήματα:

- Εισαγωγή του υγρού ή στερεού δείγματος στο σύστημα του πλάσματος και ιοντισμός, μέσω ρεύματος αερίου αργού για τη μεταφορά.
- Διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζα / φορτίο σε φασματόμετρο μαζών.
- Μέτρηση της σχετικής έντασης που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο m/z σε ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή/ ανιχνευτή.

Το σύστημα της ICP-MS παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 3.11.



Εικόνα 3.11: Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS.

Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος περιλαμβάνει τον εκνεφελωτή και το θάλαμο ψεκασμού (spray chamber). Ο εκνεφελωτής μετατρέπει το υγρό δείγμα σε αεροζόλ αναμειγνύοντάς το με αέριο αργό στο θάλαμο ψεκασμού. Στη συνέχεια το παραγόμενο αεροζόλ διοχετεύεται στο πλάσμα θερμοκρασίας 5000-10000K όπου εξατμίζεται, ατομοποιείται και ιονίζεται. Τα ιόντα που προκύπτουν μεταφέρονται στον φασματογράφο μάζας μέσω ενός συστήματος μεταφοράς αποτελούμενο από μια διάμεση επιφάνεια (interface region) και ένα οπτικό σύστημα ιόντων. Η διάμεση επιφάνεια εξάγει τα ιόντα από το πλάσμα και διοχετεύει την ιοντική δέσμη στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας με τη βοήθεια μιας απορροφητικής αντλίας. Το οπτικό σύστημα ιόντων εστιάζει και κατευθύνει τα ηλεκτροθετικά ιόντα της ιοντικής δέσμης στο φασματόμετρο, όπου διαχωρίζονται ανάλογα με το λόγο m/z .

Ο πλέον διαδεδομένος τύπος φασματόμετρου μάζας είναι το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (quadrupole mass spectrometer ή QMS) το οποίο κάνει χρήση εναλλασσόμενου υψίσυχνου ηλεκτρικού πεδίου, αναπτυσσόμενου κατά μήκος τεσσάρων παράλληλων και συμμετρικά τοποθετημένων μεταλλικών ράβδων. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη διέλευση ιόντων δεδομένης τιμής m/z , η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, μεταβάλλοντας τη συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου, το φασματόμετρο σκανάρει σειριακά όλους τους πιθανούς συνδυασμούς λόγων m/z οι οποίοι αντιστοιχούν σε διαφορετικά είδη χημικών στοιχείων. Τα ταξινομημένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφονται στη συνέχεια στο σύστημα του φωτοπολλαπλασιαστή. Ο τελικός αποδέκτης της ανάλυσης είναι ο Η/Υ μέσω του οποίου ελέγχεται επίσης η λειτουργία όλων των τμημάτων του οργάνου, γίνεται η διαχείριση των αναλυόμενων δειγμάτων και η επεξεργασία των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Στην τεχνική ICP-MS γίνεται συνεχής καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στο λόγο m/z για κάθε στοιχείο. Οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση. Είναι επίσης δυνατή η ημι-ποσοτική ανάλυση του δείγματος η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για τον ταχύ έλεγχο αγνώστων δειγμάτων.

Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων βασίζεται σε εσωτερική ή εξωτερική βαθμονόμηση με χρήση αναλυτικών standards. Η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης χρησιμοποιείται συνήθως για τη διόρθωση των συστηματικών σφαλμάτων του οργάνου, η εξωτερική βαθμονόμηση βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος αναλυόμενων standards γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία καλύπτουν το εύρος συγκεντρώσεων των προς ανάλυση δειγμάτων, ενώ ο εμβολιασμός των δειγμάτων με γνωστή ποσότητα αναλυτή ελαχιστοποιεί τα σφάλματα που οφείλονται στο υλικό της μήτρας.

Οι παρεμποδίσεις της τεχνικής είναι σχετικά αμελητέες σε σύγκριση με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές. Πάραυτα, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν φασματικές παρεμποδίσεις όταν συνυπάρχουν στο δείγμα ισότοπα ίδιας μάζας αλλά διαφορετικών στοιχείων (π.χ. ^{64}Ni και ^{64}Zn). Επίσης, όταν το αναλυόμενο δείγμα περιέχει άφθονα ευκόλως ιονιζόμενα στοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται matrix effects.

3.6 Σύγκριση των Φασματοσκοπικών Αναλυτικών Τεχνικών Διαλυμάτων

Οι φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρέως από τη σύγχρονη γεωχημεία για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε πλήθος υλικών. Η επιλογή της μεθόδου ανάλυσης που θα

ακολουθήσουμε κάθε φορά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τον τύπο του δείγματος, τα χημικά στοιχεία ενδιαφέροντος, την απαιτούμενη αναλυτική ακρίβεια, την διαθέσιμη ποσότητα δείγματος, τους χρονικούς και οικονομικούς περιορισμούς. Στον Πίνακα 3.2 συνοψίζονται τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε αναλυτικής τεχνικής, ώστε να επιτρέπεται η σύγκρισή τους με βάση καθορισμένα κριτήρια.

Πίνακας 3.2. Συνοπτική σύγκριση των φασματοσκοπικών αναλυτικών τεχνικών για την ανάλυση διαλυμάτων.

| ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ | FAAS | GAAS | ICP-AES | ICP-MS |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|--|
| Αριθμός προσδιοριζόμενων στοιχείων | 60+ (μέταλλα) | 50+ (μέταλλα) | 70+ (μέταλλα και ορισμένα αμέταλλα) | 75+ (μέταλλα και αμέταλλα) |
| Πολυστοιχειακή | Όχι | Όχι | Ναι | Ναι |
| Ταχύτητα ανάλυσης | Ταχεία (για <5 στοιχεία το δείγμα) | Βραδεία (3-5 min το στοιχείο) | Ταχεία (σύγχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων) | Ταχεία (σύγχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων) |
| Ημι-ποσοτική ανάλυση | Όχι | Όχι | Ναι | Ναι |
| Ισοτοπική ανάλυση | Όχι | Όχι | Όχι | Ναι |
| Όρια ανίχνευσης | Καλά | Άριστα | Πολύ καλά | Άριστα |
| Εύρος προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης | 10 ³ | 10 ² | 10 ⁵ | 10 ⁵ -10 ⁸ |
| Επαναληψιμότητα | <1% | <5% | <2% | <3% |
| Αναλυόμενος όγκος | Μεγάλος | Μικρός | Μικρός | Μικρός |
| Φασματικές παρεμποδίσεις | Πολύ λίγες | Πολύ λίγες | Πολλές | Λίγες |
| Χημικές παρεμποδίσεις | Πολλές | Πολλές | Λίγες | Μερικές |
| Ανάπτυξη μεθοδολογίας | Εύκολη | Δύσκολη | Σχετικά εύκολη | Δύσκολη |
| Ευρησιμότητα | Πολύ εύκολη | Μετρίως εύκολη | Εύκολη | Μετρίως εύκολη |
| Κόστος | Χαμηλό | Μέσο | Υψηλό | Πολύ υψηλό |

Η τεχνική FAAS είναι η πλέον διαδεδομένη αναλυτική τεχνική στη γεωχημεία κυρίως λόγω του χαμηλού της κόστους αλλά και της ευκολίας λειτουργίας της. Η τεχνική αυτή αποτελεί σίγουρα την πρώτη επιλογή για την ανάλυση λίγων στοιχείων και μικρού αριθμού δειγμάτων. Η τεχνική GAAS, παρέχοντας μεγαλύτερη ευαισθησία από την FAAS, είναι η μέθοδος επιλογής για τον προσδιορισμό λίγων στοιχείων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων και μικρό αριθμό δειγμάτων. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συζευγμένων τεχνικών (hyphenated techniques) ICP-AES και ICP-MS έναντι της AAS είναι η δυνατότητα σύγχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων, το μεγάλο εύρος δυναμικού προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων και οι περιορισμένες παρεμποδίσεις. Η τεχνική ICP-AES με όρια ανιχνευσιμότητας συγκρίσιμα με αυτά της FAAS, αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων, ενώ η τεχνική ICP-MS είναι συμφέρουσα όταν ο αριθμός δειγμάτων είναι μεγάλος και οι απαιτήσεις για μεγάλη ευαισθησία υψηλές. Σημειώνεται πάντως ότι σε πολλές περιπτώσεις αναλυτικών προβλημάτων είναι απαραίτητος ο συνδυασμός δύο διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A. (2005) Methods for speciation of metals in soils: a review, *Journal of Environmental Quality*, **34**, 1707-1745. (βλ. ιστοσελίδα eclass)
- Li, X. and Thornton, I. (2001) Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, **16**, 1693-1706. (βλ. ιστοσελίδα eclass)
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press, London. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- Siegel, F. (2002) *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer- Verlag, Berlin. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Vutchkov, M., Lalor, G. and Macko, S. (2005) Inorganic and organic geochemistry techniques, In: *Essentials of Medical Geology*, O. Selinus et al. (Eds), Elsevier Academic, Press, Amsterdam.
- Welz, B. and Sperling, M. (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim. (βιβλιοθήκη Βιολογίας, Χημείας)
- Δημητριάδης, Α. (συντάκτης) (1999) Γεωχημικός Άτλας της αστικής περιοχής του Λαυρίου για περιβαλλοντική προστασία και σχεδιασμό: Ερμηνευτικό κείμενο, *Αδημοσίευτη Έκθεση*, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, Τόμος 1, σελ.365. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- Πλακάκη, Α. (2006) *Μελέτη κινητικότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του Στρατωνίου Χαλκιδικής*. Διπλωματική Εργασία ΠΜΣ Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)

4. ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

4.1 Εισαγωγή

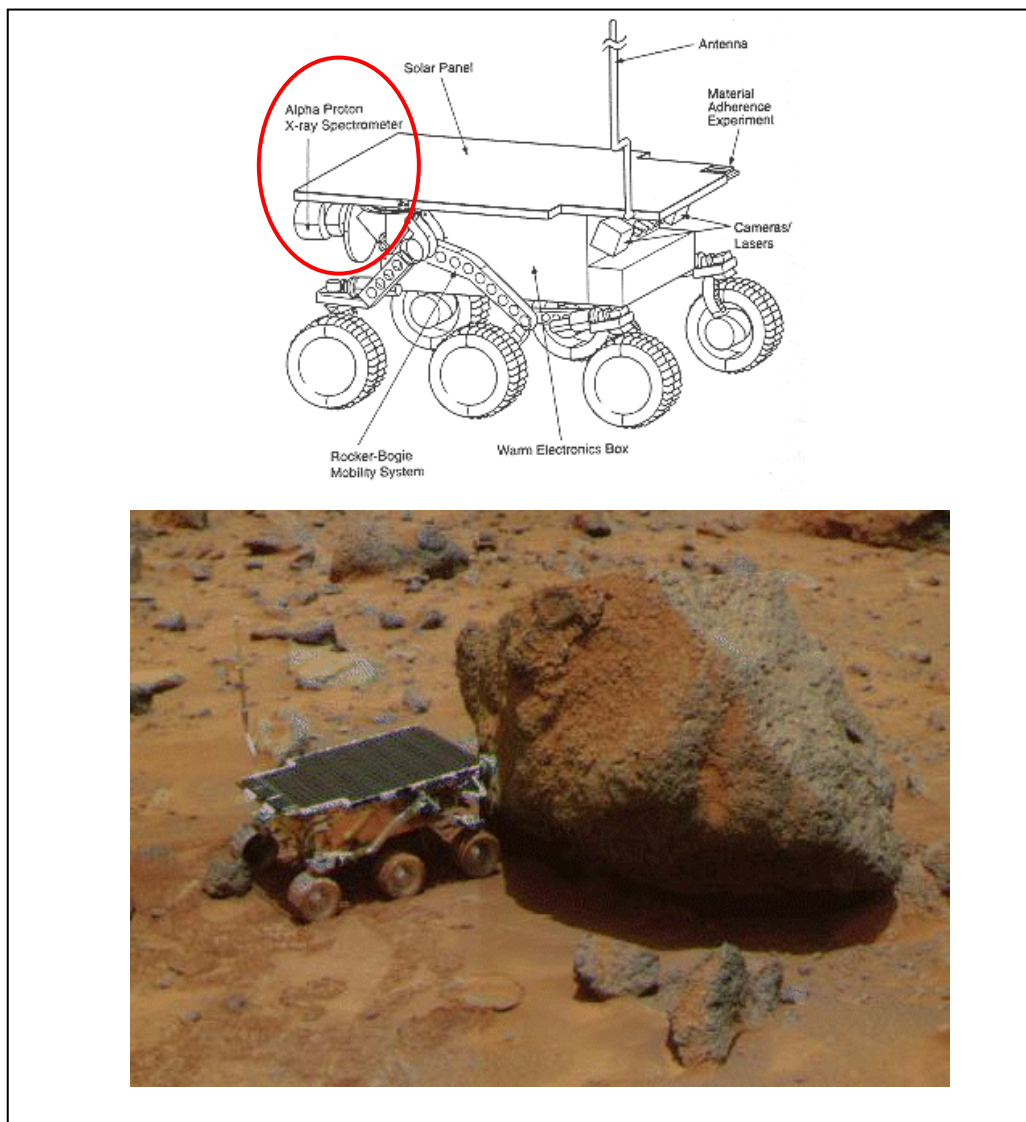
Στις επόμενες παραγράφους γίνεται περιγραφή δύο αναλυτικών τεχνικών οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά στη γεωχημεία και οι οποίες δίνουν τη δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων, αποφεύγοντας το στάδιο της διαλυτοποίησης. Πρόκειται για τις μη καταστρεπτικές, φασματοσκοπικές τεχνικές της Φασματομετρίας Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence – XRF) και της Ανάλυσης Νετρονικής Ενεργοποίησης (Neutron Activation Analysis – INAA). Και οι δύο τεχνικές είναι πολυστοιχειακές με δυνατότητες προσδιορισμού κυρίων χημικών στοιχείων έως και ιχνοστοιχείων.

4.2 Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

Η τεχνική XRF αποτελεί μια φασματοσκοπική τεχνική με δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης στερεών, κονιαμάτων και υγρών δειγμάτων κάνοντας χρήση του φυσικού φαινομένου του φθορισμού ακτίνων X των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Η φασματοσκοπία των ακτίνων X εισήχθη το 1913 από τον Moseley, ο οποίος φωτογράφησε το φάσμα των ακτίνων X διαφορετικών στοιχείων και απέδειξε τη σχέση μεταξύ του ατομικού αριθμού και του μήκους κύματος των γραμμών εκπομπής κάθε χημικού στοιχείου. Η ανακάλυψή του, αφ' ενός έθεσε τις βάσεις για την εξέλιξη της ποσοτικής ανάλυσης XRF και αφ' ετέρου οδήγησε στην ανακάλυψη νέων χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα όπως το Χάφνιο (Hf).

Ο Bragg κατασκεύασε την πρώτη αναλυτική συσκευή ακτίνων X λαμβάνοντας το βραβείο Nobel Φυσικής το 1915, όμως η τεχνική άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως από τους επιστήμονες τη δεκαετία του 1950 όταν οι Friedman & Briks κατασκεύασαν το πρώτο σύγχρονο φασματόμετρο XRF διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) με δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης πλήθους υλικών. Είκοσι χρόνια αργότερα, η τεχνολογική εξέλιξη των ανιχνευτών στερεάς φάσης έκανε δυνατή την κατασκευή των φασματόμετρων διασποράς ενέργειας (EDXRF). Στις αρχές τις δεκαετίας του 1980 κυκλοφόρησε στην αγορά το αναλυτικό όργανο TXRF με δυνατότητα προσδιορισμού ιχνοστοιχείων πολύ χαμηλής συγκέντρωσης κάνοντας χρήση της αρχής της ολικής ανάκλασης (total reflection). Σήμερα, τα διαθέσιμα όργανα XRF στα σύγχρονα αναλυτικά εργαστήρια μπορούν να προσδιορίζουν χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z=4$ (βηρύλλιο) έως $Z=92$ (ουράνιο) σε ποικιλία υλικών. Φορητές συσκευές XRF χρησιμοποιούνται ευρέως για *in situ* χημική ανάλυση ρυπασμένων εδαφών από μέταλλα (βλ. Πλαίσιο 4.1). Τέλος, αξίζει να αναφερθεί το alpha-proton X-ray φασματόμετρο (APXS) που ταξίδεψε ως τον πλανήτη Άρη προσαρμοσμένο στο διαστημικό όχημα

Sojourner Rover της αποστολής Mars Pathfinder και χρησιμοποιήθηκε για τη χημική ανάλυση εδάφους και πετρωμάτων του υπό εξερεύνηση πλανήτη (Εικόνα 4.1).



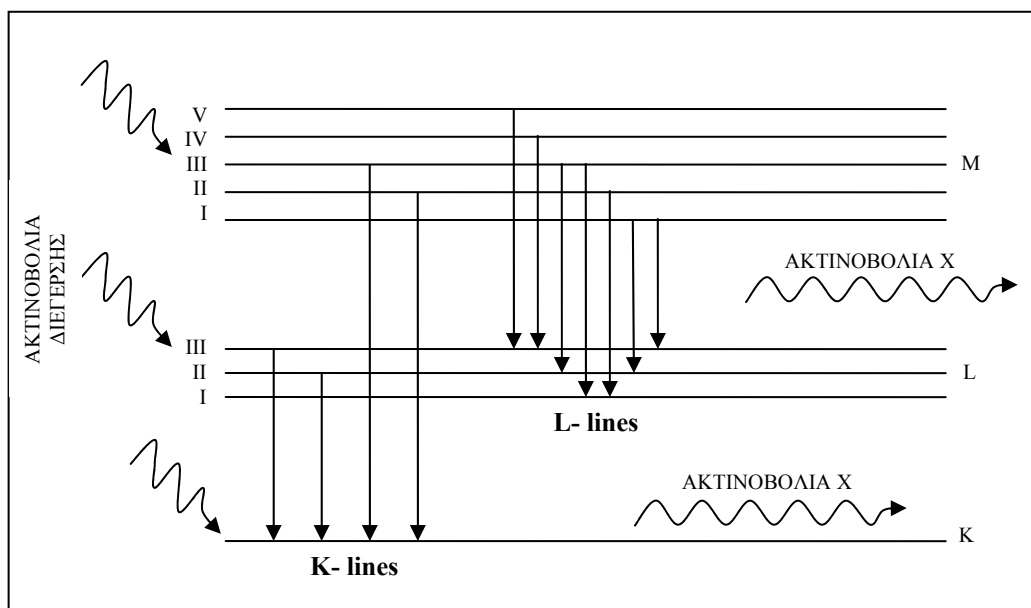
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του οχήματος Sojourner Rover διαστάσεων 65x48 cm και βάρους 10.6 kg στην επιφάνεια του πλανήτη Άρη, εξοπλισμένο με διάφορα είδη αισθητήρων και οργάνων για τη συλλογή δεδομένων από την επιφάνεια του πλανήτη. Μεταξύ αυτών και το APXS για τη χημική ανάλυση εδάφους και πετρωμάτων (Πηγή: NASA).

Αρχή Λειτουργίας/ Οργανολογία

Οι ακτίνες X καλύπτουν ενεργειακά την περιοχή από 1 έως 100 keV του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και σχετίζονται με τη μετακίνηση ατομικών ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών στοιβάδων. Για την παραγωγή των ακτίνων X απαιτείται η διέγερση των ατόμων με χρήση μιας εξωτερικής πηγής ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας. Όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας αυτής είναι υψηλότερη της ενέργειας που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια μιας δεδομένης εσωτερικής στοιβάδας, προκαλείται η αποβολή του ηλεκτρονίου της εσωτερικής στοιβάδας. Η κενή θέση συμπληρώνεται στη συνέχεια με μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου προερχόμενου από τις εξωτερικές

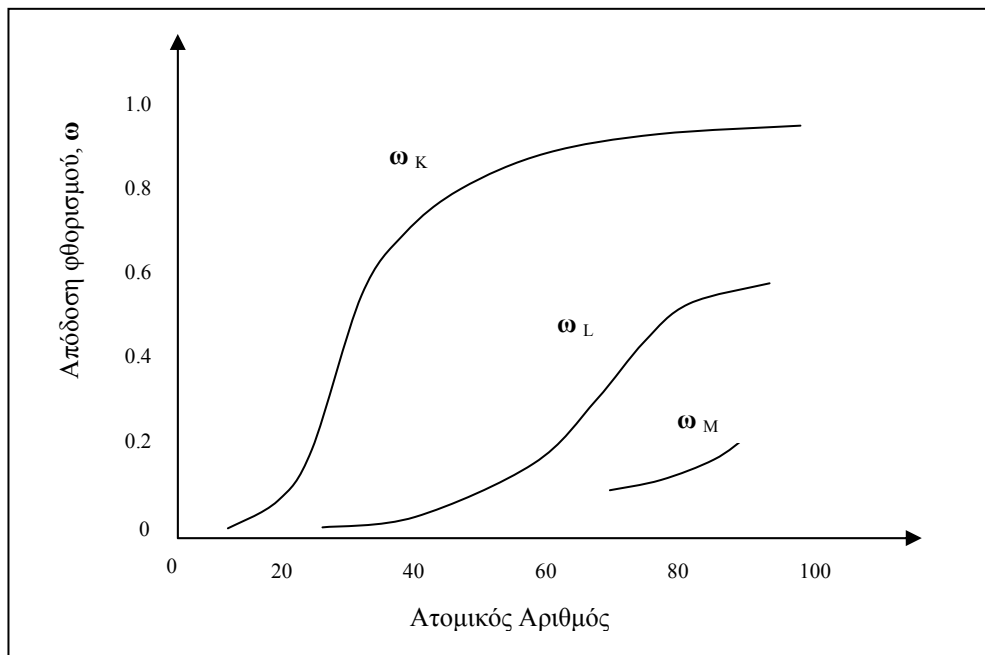
στοιβάδες υψηλότερης ενέργειας με σύγχρονη εκπομπή ακτινοβολίας X προκειμένου να διατηρηθεί η ολική ενέργεια του συστήματος.

Ως γνωστόν, στα άτομα που βρίσκονται σε σταθερή μορφή, τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν θέσεις σε διακριτές ενεργειακά στοιβάδες γύρω από τον πυρήνα. Οι στοιβάδες αυτές ονομάζονται κατά σειρά ελαττούμενης ενέργειας συγκράτησης ως K, L, M...Αντίστοιχα, οι χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές των ακτίνων X είναι γνωστές ως K, L, M,...lines. Στην Εικόνα 4.2 φαίνονται διαγραμματικά οι μετακινήσεις ηλεκτρονίων οι οποίες προκαλούν την εκπομπή των κύριων K και L lines οι οποίες χρησιμοποιούνται στην τεχνική XRF.



Εικόνα 4.2: Οι κύριες K και L XRF lines και οι αντίστοιχες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που τις προκαλούν.

Η πιθανότητα εκπομπής των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών K, L, M,... ονομάζεται απόδοση φθορισμού (fluorescence yield), είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού των στοιχείων και ελαττώνεται για τις στοιβάδες κατά σειρά $K > L > M$ (Εικόνα 4.3). Επειδή οι μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων στις εσωτερικές στοιβάδες είναι υψηλής ενέργειας, δεν επηρεάζονται σημαντικά από την οξειδωτική κατάσταση ή το είδος των δεσμών μεταξύ των ατόμων του υπό ανάλυση δείγματος. Έτσι, το λαμβανόμενο φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο και επιτρέπει τον προσδιορισμό του μετρώντας την ένταση των φασματικών γραμμών.

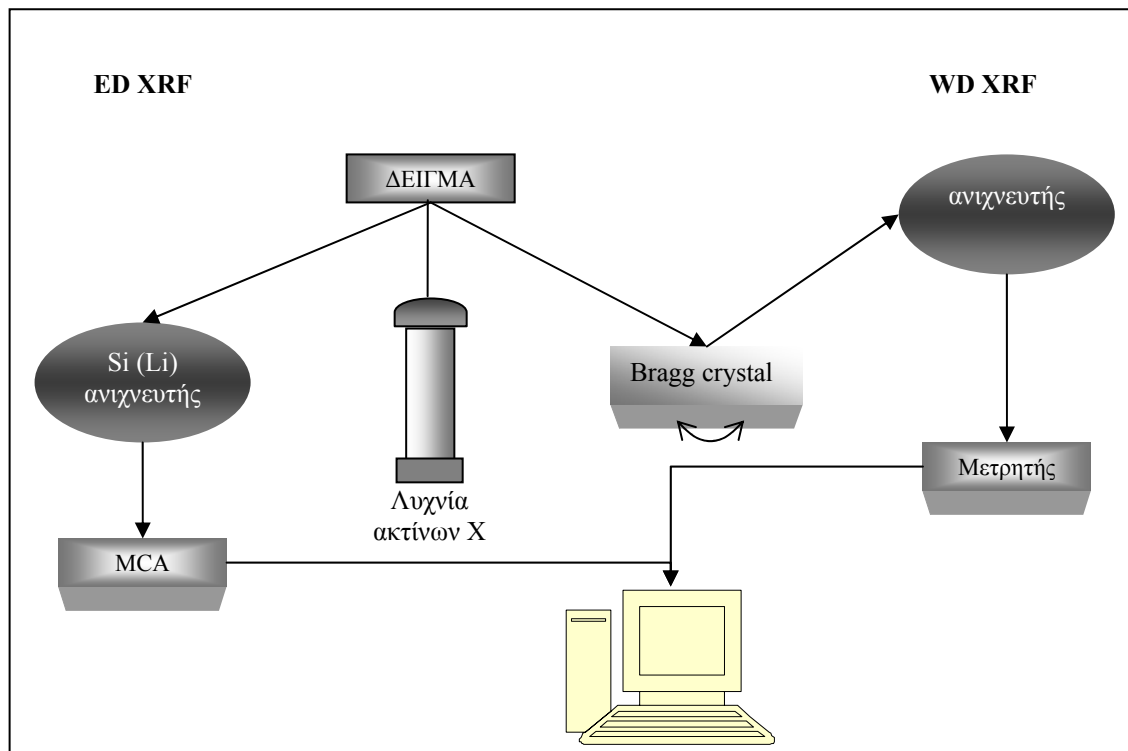


Εικόνα 4.3: Η απόδοση φθορισμού (ω) των γραμμών K, L, M ως συνάρτηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων.

Η τυπική διάταξη των φασματόμετρων XRF περιλαμβάνει μια πηγή διέγερσης και κατάλληλες συσκευές για διαχωρισμό, ανίχνευση και μέτρηση της έντασης των παραγόμενων ακτίνων X. Επειδή η ένταση των παραγόμενων ακτίνων X υποδιπλασιάζεται ή υποτριπλασιάζεται σε σχέση με την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης, η λειτουργία της τεχνικής απαιτεί ισχυρές πηγές διέγερσης και πολύ ευαίσθητους ανιχνευτές ακτίνων X. Υπάρχουν δύο τύποι φασματόμετρων XRF, διασποράς μήκους κύματος (WD) και διασποράς ενέργειας (ED). Ο όρος διασπορά αναφέρεται στον τρόπο διαχωρισμού και μέτρησης των εκπεμπόμενων ακτίνων X. Ως προς τις πηγές διέγερσης, διακρίνονται επίσης δυο τύποι: πηγές ραδιοϊσοτόπων, οι οποίες παράγουν διακεκριμένες γραμμές εκπομπής ακτινοβολίας γ ή X και πηγές συνεχούς ακτινοβολίας, η οποία παράγεται σε ένα σωλήνα ακτίνων X με χρήση κατάλληλης λυχνίας. Τα φασματόμετρα τύπου WDXRF χρησιμοποιούν σωλήνες ακτίνων X ενώ τα φασματόμετρα EDXRF μπορούν να χρησιμοποιούν και τους δύο τύπους πηγών διέγερσης. Τα κύρια μέρη των οργάνων WDXRF και EDXRF φαίνονται διαγραμματικά στην Εικόνα 4.4.

Η λυχνία ακτίνων X η οποία περιέχει μια άνοδο από επιλεγμένο μεταλλικό στοιχείο (Cr, Mo, W, Rh κλπ.) προκαλεί την εκπομπή των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών των στοιχείων του δείγματος. Αυτές στη συνέχεια διαχωρίζονται δημιουργώντας το φάσμα της ανάλυσης. Τα φασματόμετρα WDXRF χρησιμοποιούν φυσικούς ή συνθετικούς κρυστάλλους για τη διάκριση του μήκους κύματος εκπομπής των δευτερογενών ακτίνων X σύμφωνα με την εξίσωση διάθλασης του Bragg. Στη συνέχεια, η ένταση της ακτινοβολίας μετράται από ένα ή περισσότερους ανιχνευτές, οι

οποίοι μπορεί να είναι είτε αναλογικοί ροής αερίου για τη μέτρηση εντάσεων ακτίνων X με υψηλά μήκη κύματος, είτε σπινθηρισμού για τη μέτρηση εντάσεων ακτίνων X με χαμηλά μήκη κύματος.



Εικόνα 4.4: Διαγραμματική διάταξη των φασματομέτρων EDXRF και WDXRF.

Στα φασματομέτρα EDXRF το σύστημα του κρυστάλλου/ ανιχνευτή αντικαθίσταται από έναν ανιχνευτή ενέργειας σε στερεά κατάσταση ο οποίος είναι ικανός να διαχωρίζει και να ανιχνεύει όλες τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το υπό ανάλυση δείγμα. Συνήθεις ανιχνευτές στερεάς κατάστασης περιλαμβάνουν ημιαγωγούς Si(Li), HgI₂ και διόδους πυριτίου. Οι ανιχνευτές Si(Li) είναι οι πλέον αποτελεσματικοί έχοντας την ικανότητα να ανιχνεύουν φωτόνια ακτίνων X τα οποία διοχετεύονται στη συνέχεια σε ένα πολυκάναλο αναλυτή (multichannel analyzer – MCA) όπου προσδιορίζεται η ένταση της ακτινοβολίας. Τα φασματομέτρα αυτού του τύπου είναι πιο ευαίσθητα από τα φασματομέτρα WDXRF κάνοντας δυνατή τη χρήση πηγών διέγερσης μικρότερων ενεργειακών απαιτήσεων για τη λειτουργία τους, π.χ. πηγές ραδιοϊσοτόπων. Οι συνήθεις πηγές ραδιοϊσοτόπων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική XRF είναι ο ⁵⁵Fe για τον προσδιορισμό στοιχείων με ατομικό αριθμό 12-23, το ¹⁰⁹Cd για στοιχεία με ατομικό αριθμό 20-42 και το ²⁴¹Am για στοιχεία με ατομικό αριθμό 47-58.

Αναλυτικές δυνατότητες- προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Η ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων X είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα. Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων γίνεται βάση βαθμονόμησης με χρήση κατάλληλων standards.

Οι προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση περιλαμβάνει την ομογενοποίησή τους και τη δημιουργία μιας οπτικά επίπεδης επιφάνειας. Ο Πίνακας 4.1 συνοψίζει τις διαδικασίες προετοιμασίας των αναλυτικών παρασκευασμάτων.

Πίνακας 4.1: Προετοιμασία παρασκευασμάτων για XRF ανάλυση.

| <i>Είδος δείγματος</i> | <i>Προετοιμασία</i> |
|-----------------------------|--|
| Κονιόματα γεωλογικών υλικών | Εισαγωγή σε δοχείο ή συμπίεση σε δισκίο πίεσης ή σύντηξη με μίγμα βορικών αλάτων σε δισκίο τήξεως. |
| Κονιόματα βιολογικών υλικών | Εισαγωγή ως χαλαρό υλικό σε δοχείο, ή συμπίεση σε δισκίο πίεσης, ή ξηρή αποτέφρωση και κατόπιν συμπίεση σε δισκίο πίεσης |
| Μέταλλα | Στιλπνές τομές |
| Υγρά | Εισαγωγή σε δοχείο, προσυγκέντρωση, διήθηση |
| Αιωρούμενα σωματίδια | Συλλογή σε κατάλληλα φίλτρα |

Η ποσοτική XRF ανάλυση εμπεριέχει μια σειρά διαδικασιών προετοιμασίας, μέτρησης και επεξεργασίας του παραγόμενου φάσματος οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης XRF.

| <i>Δράση</i> | <i>Διαδικασία</i> |
|---------------------------|--|
| Προετοιμασία | <ul style="list-style-type: none"> • Ποιοτική ανάλυση άγνωστων δειγμάτων • Επιλογή κατάλληλων standard βαθμονόμησης, παρόμοιας σύστασης με τα υπό ανάλυση δείγματα • Προετοιμασία παρασκευασμάτων δειγμάτων και standard με ανάλογο τρόπο |
| Μέτρηση | <ul style="list-style-type: none"> • Προσδιορισμός συγκεντρώσεων στα δείγματα και standards υπό τις ίδιες συνθήκες |
| Επεξεργασία αποτελεσμάτων | <ul style="list-style-type: none"> • Ανάλυση του φάσματος και προσδιορισμός της έντασης της ακτινοβολίας κάθε στοιχείου • Βαθμονόμηση • Υπολογισμός συγκεντρώσεων στα άγνωστα δείγματα • Έλεγχος αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων |

Η μετατροπή της μετρούμενης έντασης (I_i) της ακτινοβολίας σε τιμές συγκέντρωσης (C_i) για ένα υποθετικό στοιχείο (i) γίνεται με βάση τη σχέση:

$$C_i = K_i I_i M_i$$

Όπου, K_i ο παράγοντας ευαισθησίας ο οποίος εξαρτάται από παραμέτρους του οργάνου και φυσικές σταθερές του προσδιοριζόμενου στοιχείου και M_i ένας παράγοντας διόρθωσης που σχετίζεται με την απορρόφηση και την ενίσχυση της πρωτογενούς και της δευτερογενούς ακτινοβολίας X . Οι παράγοντες K_i και M_i υπολογίζονται με χρήση κατάλληλων αναλυτικών standards. Παρεμποδίσεις μήτρας (matrix interferences) οι οποίες σχετίζονται με φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος όπως την κοκκομετρία, την ορυκτολογία και τη χημική σύσταση είναι δυνατό να επηρεάζουν το αποτέλεσμα της μέτρησης.

Πλαίσιο 4.1

Προσδιορισμός μολύβδου σε ρυπασμένο έδαφος με χρήση φορητού οργάνου XRF (Argyaki et al., 1997)

Εξετάζοντας τις αναλυτικές δυνατότητες φορητών συσκευών XRF (portable XRF ή PXRF) για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε ρυπασμένα εδάφη, μία από τις δημοφιλέστερες εφαρμογές είναι ο προσδιορισμός συγκεντρώσεων μολύβδου. Ο λόγος γι' αυτό είναι το γεγονός ότι το όριο ανίχνευσης του συγκεκριμένου μετάλλου με την τεχνική PXRF είναι τυπικά περί τα 50 $\mu\text{g g}^{-1}$, δηλαδή δέκα φορές χαμηλότερο από το γενικότερα αποδεκτό όριο συγκέντρωσης του Pb στο έδαφος για κήπους και πάρκα (500 $\mu\text{g g}^{-1}$). Έτσι υπάρχει η δυνατότητα εκτίμησης της επικινδυνότητας του εδάφους μιας περιοχής κάνοντας επιτόπου μετρήσεις με τη δεδομένη αναλυτική τεχνική. Ο παραδοσιακός τρόπος ανάλυσης εδάφους είναι η λήψη δειγμάτων στην ύπαιθρο και η χημική τους ανάλυση στο εργαστήριο, συνήθως μετά από διαλυτοποίηση και χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών ανάλυσης. Η τεχνική PXRF δίνει τη δυνατότητα *in situ* ανάλυσης του εδάφους υπό την προϋπόθεση του προκαταρκτικού ελέγχου της αξιοπιστίας των μετρήσεων ο οποίος μπορεί να γίνει μέσω σύγκρισης με κάποια παραδοσιακή μεθοδολογία δειγματοληψίας και ανάλυσης.

Ένα τέτοιου είδους πείραμα πραγματοποιήθηκε από τους Argyaki et al., 1997 σε ένα ρυπασμένο βοσκοτόπι της κεντρικής Αγγλίας. Ο υπαίθριος χώρος υπήρξε κατά τη Ρωμαϊκή Εποχή και το Μεσαίωνα τόπος εκκαμίνευσης μολύβδου με συνέπεια τη ρύπανση του επιφανειακού εδάφους σε τέτοιο βαθμό ώστε να παρατηρούνται συμπτώματα δηλητηρίασης από μόλυβδο σε ζώα που βόσκουν εκεί σήμερα. Προηγούμενη έρευνα συλλογής και ανάλυσης με ICP-AES εδαφικών δειγμάτων από τον χώρο με εφαρμογή κανάβου δειγματοληψίας, διαπίστωσε υψηλές συγκεντρώσεις Pb και τη χωρική τους κατανομή. Υπό αυτές τις συνθήκες το ρυπασμένο αυτό πεδίο αποτέλεσε ιδανικό χώρο για πειραματισμό και σύγκριση της απόδοσης της μεθόδου PXRF. Ένας νέος κανάβος δειγματοληψίας εφαρμόστηκε στο πεδίο, στους κόμβους του οποίου μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του Pb προσαρμόζοντας το όργανο PXRF στην επιφάνεια του εδάφους μετά από απομάκρυνση της βλάστησης. Στη συνέχεια από τα ίδια κομβικά σημεία συλλέχθηκαν δείγματα με ένα χειροκίνητο γεωτρύπανο, τα οποία μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο για επεξεργασία και ανάλυση με ICP-AES (Εικόνα 4.5). Οι αναλυτικές δυνατότητες της μεθόδου PXRF προσδιορίστηκαν με επακόλουθη σύγκριση των αποτελεσμάτων των *in situ* μετρήσεων με αυτές στο εργαστήριο. Μέσω της σύγκρισης παρατηρήθηκαν τα εξής:

- 1) Οι *in situ* μετρήσεις με PXRF έδωσαν συστηματικά χαμηλότερα αποτελέσματα συγκέντρωσης Pb λόγω της υγρασίας του εδάφους. Οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται στο εργαστήριο είναι τυπικά αντιπροσωπευτικές για δείγματα τα οποία έχουν υποστεί ξήρανση.
- 2) Αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων παρατηρούνται επίσης γιατί οι μετρήσεις PXRF πραγματοποιούνται με εφαρμογή του οργάνου σε μια ανώμαλη επιφάνεια του εδάφους. Το φαινόμενο μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με προσεκτική προετοιμασία του δείγματος στο σημείο της μέτρησης και με εφαρμογή μιας μαθηματικής διόρθωσης των αποτελεσμάτων.
- 3) Προσοχή χρειάζεται κατά τη σύγκριση εργαστηριακών αποτελεσμάτων με τις επί τόπου μετρήσεις λόγω των διαφορών στη φύση του δείγματος. Ειδικότερα, η τυποποίηση των εργαστηριακών δειγμάτων περιλαμβάνει την απομόνωση του λεπτόκοκκου κλάσματος με κοσκίνισμα (-2 mm) ενώ οι μετρήσεις PXRF πραγματοποιούνται στο αδιατάραχτο έδαφος και πιθανά περιλαμβάνουν και χονδρόκοκκο υλικό. Επιπλέον τα δείγματα που συλλέγονται με το χειροκίνητο γεωτρύπανο για εργαστηριακή ανάλυση είναι αντιπροσωπευτικά του περιεχόμενου Pb για το βάθος 0 - 10 cm του εδάφους ενώ οι μετρήσεις PXRF αφορούν το βάθος διείσδυσης των ακτινών X το οποίο δεν υπερβαίνει το 1mm.
- 4) Μετά από τις διορθώσεις των μετρήσεων PXRF λόγω της περιεχόμενης υγρασίας και της ανώμαλης επιφάνειας ανάλυσης δεν παρατηρήθηκε συστηματική απόκλιση από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων με ICP-AES των συγκεντρώσεων Pb στο έδαφος. Ωστόσο η μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων PXRF ήταν συγκριτικά μεγαλύτερη λόγω της μικρότερης μάζας των αναλυόμενων εδαφικών δειγμάτων.



Εικόνα 4.5: Εργασία υπαίθρου για *in situ* προσδιορισμό Pb στην ύπαιθρο με χρήση φορητού XRF και δειγματοληψία εδάφους με χειροκίνητο γεωτρύπανο για ανάλυση και σύγκριση στο εργαστήριο.

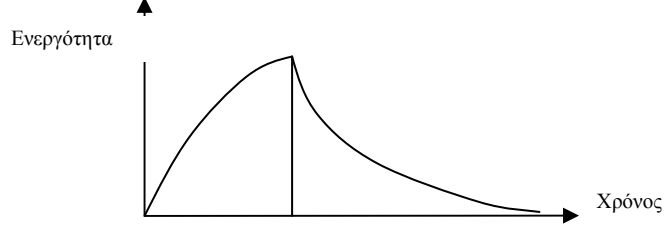
4.3 Ανάλυση Νετρονικής Ενεργοποίησης (NAA)

Η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση (Neutron Activation Analysis – NAA) είναι μια πυρηνική, μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική για στερεά υγρά και αέρια δείγματα. Περίπου 70% του συνόλου των στοιχείων που απαντούν στη φύση είναι δυνατό να αναλυθούν με την τεχνική αυτή με επίπεδα ανιχνευσιμότητας της τάξης των $\mu\text{g kg}^{-1}$. Η βασική διαφορά της από τις υπόλοιπες φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές είναι ότι η αρχή λειτουργίας της δεν στηρίζεται σε μετακινήσεις ηλεκτρονίων αλλά σε μετακινήσεις σωματιδίων του ατομικού πυρήνα. Έτσι, η NAA είναι ικανή να προσδιορίζει το ολικό περιεχόμενο των στοιχείων ανεξάρτητα από την οξειδωτική τους κατάσταση ή τη χημική τους μορφή.

Η μέθοδος ανακαλύφθηκε το 1936 από τους Havesy και Levi, οι οποίοι παρατήρησαν ότι δείγματα που περιείχαν συγκεντρώσεις σπανίων γαιών, αποκτούσαν ραδιενεργές ιδιότητες μετά από την έκθεσή τους σε μια πηγή νετρονίων. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στη χρήση της ραδιενεργούς ακτινοβολίας για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων. Η τεχνική της NAA διαδόθηκε ευρέως και αναπτύχθηκε από τα μέσα της δεκαετίας 1950 – 1960. Κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών της γεωχημείας, όπως η διερεύνηση κοιτασμάτων και η περιβαλλοντική βιογεωχημεία, ενώ αποτελεί μια αναγνωρισμένη έγκυρη τεχνική προτίμησης κατά την πιστοποίηση νέων υλικών αναφοράς.

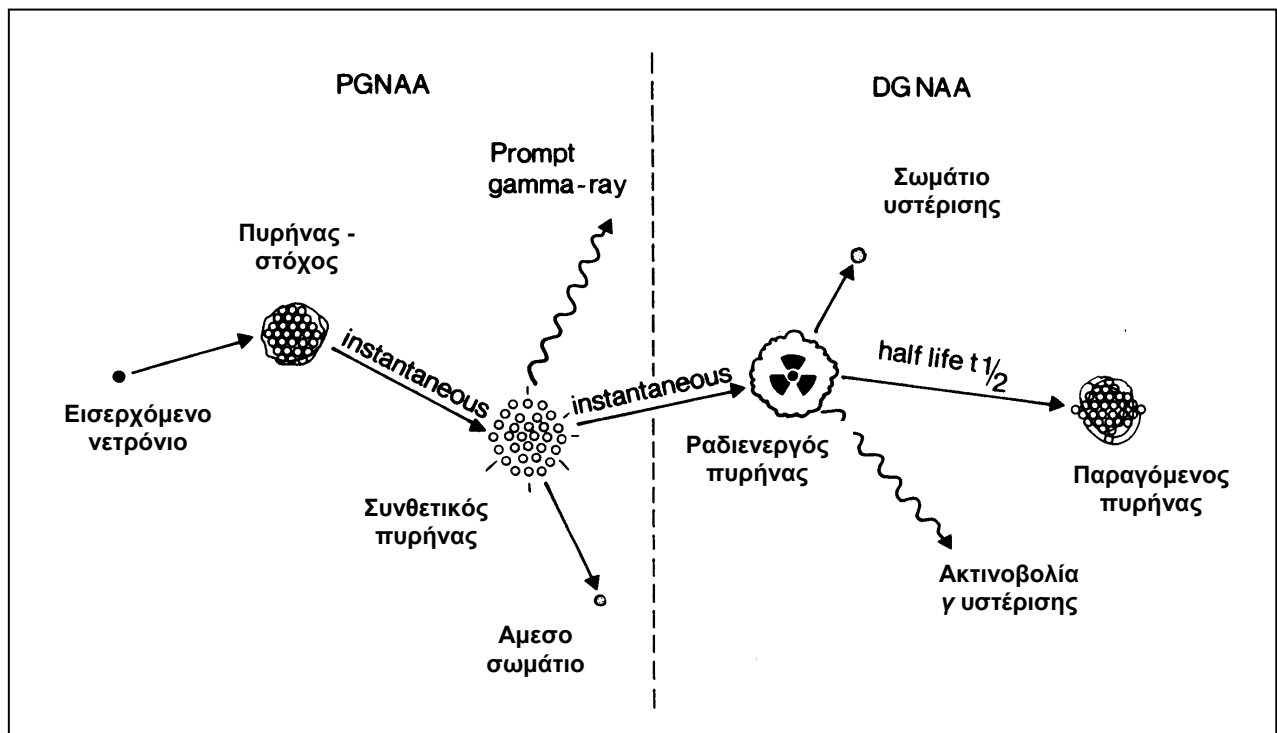
Αρχή Λειτουργίας – Οργανολογία

Η λειτουργία της τεχνικής απαιτεί το βομβαρδισμό του αναλυόμενου δείγματος με νετρόνια προερχόμενα από μια κατάλληλη ραδιενεργή πηγή. Ο βομβαρδισμός δημιουργεί τεχνητά ραδιενεργά ισότοπα των περιεχομένων χημικών στοιχείων μέσω πυρηνικών αντιδράσεων, τα οποία στη συνέχεια εκπέμπουν ραδιενέργεια (χαρακτηριστική ακτινοβολία γ) που ανιχνεύεται και μετράται σε ένα φασματόμετρο ακτίνων γ . Η πυρηνική ενεργότητα κατά τον αρχικό βομβαρδισμό αυξάνει εκθετικά και εξαρτάται από το χρόνο ημίσειας ζωής του κάθε ραδιοϊσοτόπου (Εικόνα 4.6). Γι' αυτό το λόγο ισότοπα με μεγάλους σχετικά χρόνους ημίσειας ζωής απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο έκθεσης στην πρωτογενή ραδιενεργό πηγή. Ακολούθως, η πυρηνική ενεργότητα αρχίζει να ελαττώνεται ανάλογα με το ρυθμό διάσπασης των ισοτόπων που δημιουργήθηκαν στο δείγμα. Ο χρόνος ημίσειας ζωής των παραγόμενων ισοτόπων ποικίλει με ελάχιστο μικρότερο της ώρας και μέγιστο τους 2-3 μήνες.



Εικόνα 4.6: Καμπύλες αύξησης και ελάττωσης της ραδιενέργειας ενός φυσικού δείγματος μετά από το βομβαρδισμό του με νετρόνια.

Ο πιο συνήθης τύπος πυρηνικής αντίδρασης που χρησιμοποιείται στην ΝΑΑ είναι η πρόσληψη νετρονίου (n, gamma reaction) από τον πυρήνα-στόχο ενός σταθερού ισότοπου στοιχείου (Εικόνα 4.7). Όταν συμβεί μια τέτοια πρόσληψη, ο πυρήνας του σταθερού ισότοπου αυξάνει σε μάζα και γίνεται ασταθής. Στη συνέχεια, ο ασταθής πυρήνας αποδιεγείρεται αμέσως μεταπίπτοντας σε μια πιο σταθερή κατάσταση με ταυτόχρονη εκπομπή ενός σωματιδίου (prompt particle) και ενός ή περισσοτέρων χαρακτηριστικών φωτονίων γ (prompt gamma photons). Στις περισσότερες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η δημιουργία ενός νέου ραδιενεργού πυρήνα. Ο νεοσχηματισμένος αυτός πυρήνας συνεχίζει να εκπέμπει σωματία β και ακτινοβολία γ υστέρησης (delayed gamma photons), με αρκετά πιο αργό ρυθμό από την αρχική άμεση αποδιέγερση, ο οποίος εξαρτάται από τον χρόνο ημίσειας ζωής του κάθε στοιχείου. Η ακτινοβολία αυτή μετράται στον ανιχνευτή, προσδιορίζοντας τη χημική σύσταση του δείγματος.



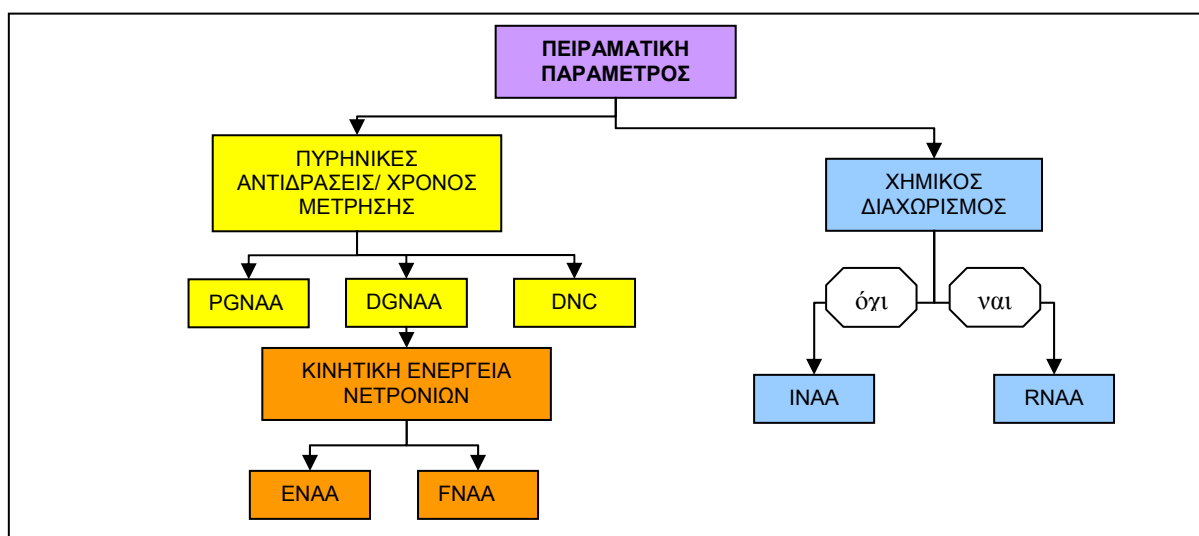
Εικόνα 4.7: Διαγραμματική αρχή λειτουργίας της αναλυτικής τεχνικής ΝΑΑ. (Πηγή: <http://en.wikipedia.org>)

Ανάλογα με τις πειραματικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται διακρίνονται διαφορετικές υποκατηγορίες της αναλυτικής τεχνικής (Εικόνα 4.8). Έτσι, ανάλογα με το είδος των πυρηνικών αντιδράσεων που συντελούνται και το χρόνο μέτρησής τους διακρίνονται οι:

- Prompt gamma ray (**PGAA**) όπου μετράται η ακτινοβολία γ που προκύπτει άμεσα από τον διεγερμένο πυρήνα -στόχο μετά την ακτινοβόλησή του και εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό χημικών στοιχείων τα οποία δεν σχηματίζουν ραδιενεργά παράγωγα αφού ακτινοβοληθούν (π.χ. υδρογόνο και βόριο) ή στοιχεία με πολύ μικρούς χρόνους ημίσειας ζωής.
- Delayed gamma ray (**DGNAA**) όπου μετράται η ακτινοβολία γ υστέρησης που εκπέμπεται από το προκύπτον συνθετικό ραδιενεργό ισότοπο μετά την αρχική ακτινοβόληση. Η τεχνική DGNAA περιλαμβάνει 2 υποκατηγορίες ανάλογα με την κινητική ενέργεια των εισερχόμενων νετρονίων: την Epithermal NAA (**ENAA**) η οποία χρησιμοποιεί εισερχόμενα νετρόνια μέτριας κινητικής ενέργειας (0.5eV – 0.5 MeV) γνωστά ως «επιθερμικά νετρόνια» και την Fast NAA (**FNAA**) η οποία χρησιμοποιεί εισερχόμενα νετρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας (> 0.5 MeV). Η τεχνική εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό πληθώρας χημικών στοιχείων τα οποία σχηματίζουν τεχνητά ραδιοϊσότοπα.
- Delayed neutron counting (**DNC**) η οποία χρησιμοποιείται για τον ταχύ προσδιορισμό ουρανίου με βελτιωμένα όρια ανίχνευσης.

Ανάλογα με τη χημική επεξεργασία των ακτινοβολημένων δειγμάτων διακρίνονται επίσης οι:

- Instrumental NAA (**INAA**) η οποία διενεργείται χωρίς κάποια χημική επεξεργασία
- Radiochemical NAA (**RNAA**) κατά την οποία τα δείγματα υποβάλλονται σε χημικό διαχωρισμό του ισότοπου ενδιαφέροντος με σκοπό αφ' ενός την προσυγκέντρωσή του στο δείγμα και αφ' ετέρου την αποτροπή παρεμποδίσεων άλλων πυρήνων.



Εικόνα 4.8: Διάκριση τεχνικών NAA με κριτήριο τις χρησιμοποιούμενες πειραματικές παραμέτρους.

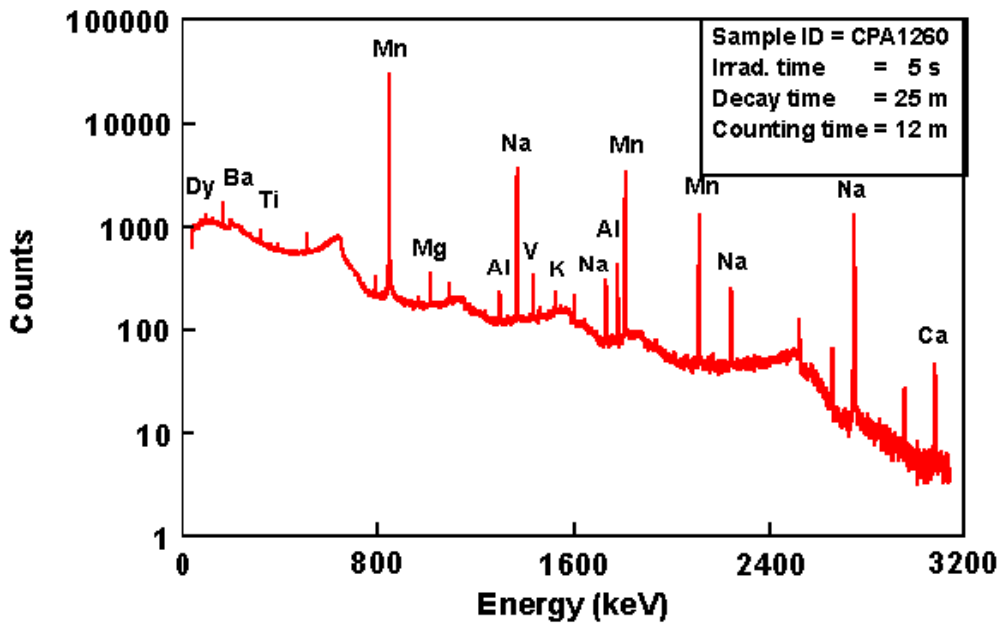
Η βασική οργανολογία της τεχνικής NAA περιλαμβάνει μια πηγή νετρονίων, ένα φασματόμετρο και Η/Υ με κατάλληλα προγράμματα για τη λήψη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ως πηγή νετρονίων χρησιμοποιείται ένας πυρηνικός αντιδραστήρας, ο οποίος βρίσκεται στον πυθμένα μιας δεξαμενής νερού. Ένας τυπικός αντιδραστήρας αποτελείται από 60 ράβδους εμπλουτισμένου ουρανίου περιεκτικότητας 20% σε ^{235}U , οι οποίοι είναι μονωμένοι με Pb. Η σχάση κάθε πυρήνα ^{235}U ελευθερώνει κατά μέσο όρο 2.5 νετρόνια αποτελώντας μια σταθερή πηγή νετρονίων ανάλογη της περιεκτικότητας του ουρανίου στην καρδιά του αντιδραστήρα. Τα παραγόμενα νετρόνια διοχετεύονται με σταθερή ροή από $10^{11}\text{n cm}^2 \text{sec}^{-1}$, έως $10^{16}\text{n cm}^2 \text{sec}^{-1}$ στα υπό ανάλυση δείγματα, τυπικής μάζας 100- 500 mg, τα οποία τοποθετούνται μέσα σε ειδικούς υποδοχείς πολυαιθυλενίου ή χαλαζία, κοντά ή εντός της καρδιάς του αντιδραστήρα για κατάλληλο χρονικό διάστημα (από δευτερόλεπτα έως μερικές εβδομάδες).

Ο χρόνος ενεργοποίησης των δειγμάτων στον πυρηνικό αντιδραστήρα εξαρτάται από τις ιδιότητες του πυρήνα-στόχου και τα αναμενόμενα επίπεδα συγκέντρωσης του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Γενικά, ο χρόνος ενεργοποίησης θα πρέπει να είναι πολλαπλάσιος του χρόνου ημίσειας ζωής των προσδιοριζόμενων στοιχείων. Επίσης, μετά την απόσυρση των δειγμάτων από τον πυρηνικό αντιδραστήρα και πριν τη μέτρηση της ακτινοβολίας γ στο φασματόμετρο μεσολαβεί μια χρονική περίοδος «ψύξης» (cooling) κατά την οποία τα ραδιενεργά δείγματα παραμένουν εντός κλειστών δοχείων μολύβδου. Η περίοδος αυτή είναι απαραίτητη για τη διάσπαση ραδιενεργών πυρήνων με μικρό χρόνο ημίσειας ζωής οι οποίοι είναι πιθανό να προκαλέσουν παρεμποδίσεις στον προσδιορισμό του αναλυτή. Το τυπικό σύστημα ανίχνευσης και μέτρησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας γ της τεχνικής DGNAA περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή γερμανίου υψηλής ευκρίνειας, έναν ενισχυτή, έναν μετατροπέα σήματος (αναλογικού σε ψηφιακό) και έναν πολυκάναλο αναλυτή συνδεδεμένο με Η/Υ. Οι τεχνικές PGAA και DNC λειτουργούν με διαφορετικούς τύπους ανιχνευτών.

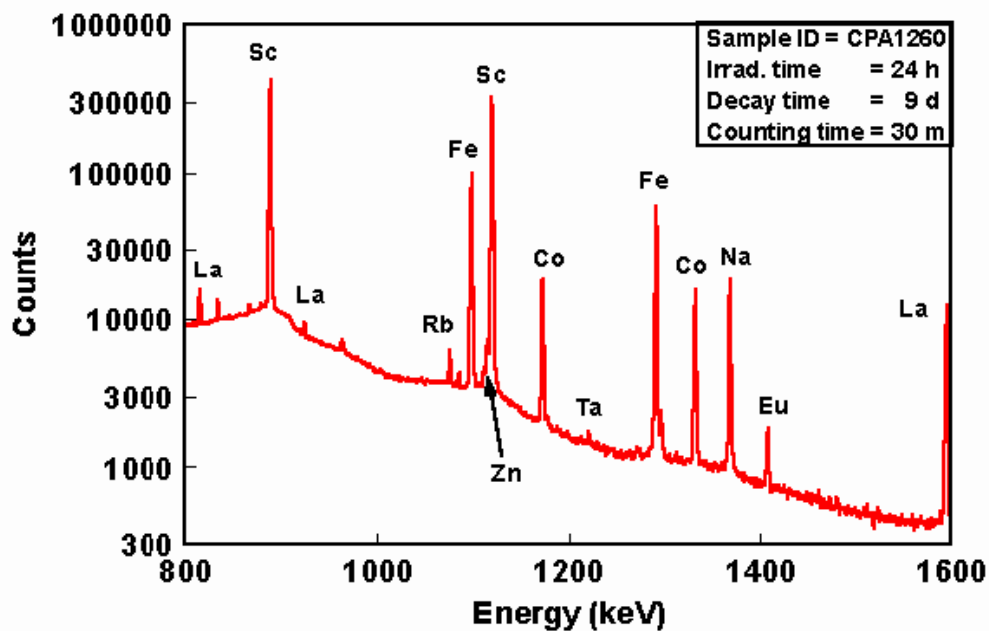
Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Η μέτρηση της εκπεμπόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας γ πραγματοποιείται επαναληπτικά, μετά την πάροδο διαφόρων χρόνων «ψύξης». Οι χρόνοι που απαιτούνται για τη μέτρηση εξαρτώνται από το χρόνο ημίσειας ζωής κάθε στοιχείου και την ολική ενεργότητα του δείγματος (Εικόνες 4.9, 4.10). Η τεχνική NAA έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού 74 χημικών στοιχείων με ελάχιστα όρια ανίχνευσης από 0.1 έως 10^6 ng g^{-1} . Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης παρατηρούνται για τα Au, Ir, Sm, στοιχεία ιδιαίτερης σημασίας στην έρευνα εντοπισμού κοιτασμάτων. Χαμηλά όρια ανίχνευσης παρατηρούνται επίσης για στοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (As, Sb, U, Th) και για στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών. Ακολουθούν με υψηλότερα όρια ανίχνευσης τα περισσότερα ιχνοστοιχεία, ενώ φτωχή ανιχνευσιμότητα παρατηρείται για τα στοιχεία Ca, K, Mg και τέλος τα Pb,

Si, Sn, S τα οποία προσδιορίζονται με χρήση άλλων τεχνικών. Η ακρίβεια της NAA κυμαίνεται γύρω στο 5% και η σχετική επαναληψιμότητα είναι συνήθως καλύτερη του 0.1%.



Εικόνα 4.9: Φάσμα ακτίνων γ δείγματος κεραμικού υλικού με χρόνους ενεργοποίησης 5'', διάσπασης 25' και μέτρησης 12'. (Πηγή: <http://en.wikipedia.org>)



Εικόνα 4.10: Φάσμα ακτίνων γ δείγματος κεραμικού υλικού με χρόνους ενεργοποίησης 24 h, διάσπασης 9 ημέρες και μέτρησης 30'. (Πηγή: <http://en.wikipedia.org>)

Η ποιοτική ανάλυση με ΝΑΑ περιλαμβάνει την επεξεργασία του φάσματος των ακτίνων γ και την αναγνώριση ενεργοποιημένων πυρήνων. Ο τελικός προσδιορισμός των στοιχείων του δείγματος γίνεται με χρήση ειδικών βιβλιοθηκών και σύγκριση του φάσματος με πρότυπα φάσματα στοιχείων. Η ποσοτική ανάλυση είναι δυνατή με σύγκριση των αναλυτικών αποτελεσμάτων του άγνωστου δείγματος με αυτά από σύγχρονη ενεργοποίηση γνωστών standards. Ο τελικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται μετά από τις απαραίτητες διορθώσεις. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά της τεχνικής ΝΑΑ.

Πίνακας 4.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ΝΑΑ.

| <i>Πλεονεκτήματα</i> | <i>Μειονεκτήματα</i> |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ● Πολυστοιχεική ανάλυση >50 στοιχείων ● Μη καταστρεπτική τεχνική, δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος ● Δυνατότητα ανάλυσης στερεών, υγρών, αερίων δειγμάτων ● Χαμηλά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία ● Δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων (μg/ kg – 100%) | <ul style="list-style-type: none"> ● Μεγάλος χρόνος ανάλυσης ● Αδυναμία ανίχνευσης (Pb, S, Si) – υψηλά όρια ανιχνευσιμότητας ορισμένων στοιχείων ● Παραγωγή ραδιενεργών αποβλήτων μετά το πέρας της ανάλυσης ● Απαιτείται η λειτουργία πυρηνικού αντιδραστήρα |

Γενικά η ΝΑΑ αποτελεί μια αναγνωρισμένη σύγχρονη αναλυτική τεχνική με πάμπολλες εφαρμογές στην αναλυτική γεωχημεία. Η ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων με αυτή την τεχνική έχει αποδειχθεί πολύτιμη στη διερεύνηση των διεργασιών σχηματισμού ποικίλων πετρολογικών τύπων μέσω του προσδιορισμού στοιχείων της ομάδας REE και άλλων ιχνοστοιχείων. Τυπικό παράδειγμα εφαρμογής της ΝΑΑ στη γεωλογία αποτελεί ο εντοπισμός της ανωμαλίας στη συγκέντρωση Ir στο στρώμα ιζήματος που αντιστοιχεί χρονολογικά στο τέλος του Κρητιδικού. Η σπουδαία αυτή ανακάλυψη υποστηρίζει τη θεωρία εξαφάνισης των δεινοσαύρων λόγω της πρόσκρουσης ενός μετεωρίτη στην γήινη επιφάνεια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

- Argyrazi, A., Ramsey, M.H. and Potts, P.J. (1997) Evaluation of Portable X-ray Fluorescence Instrumentation for *in situ* measurements of lead on contaminated land, *Analyst*, 122, 743-749. (βλ. ιστοσελίδα eclass)
- Bell III, J.F., Anderson, R.C., Bishop, J. et al (1998) Mineralogy, composition, and origin of soil and dust at the Mars pathfinder landing site. (βλ. ιστοσελίδα eclass)
- Lachance, G. R. and Claisse, F. (1995) *Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application*, Wiley, New York. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- Vutchkov, M., Lalor, G. and Macko, S. (2005) Inorganic and organic geochemistry techniques, In: *Essentials of Medical Geology*, O. Selinus et al. (Eds), Elsevier Academic, Press, Amsterdam.

5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

5.1 Εισαγωγή

Η ανίχνευση και μέτρηση οργανικών ενώσεων σε γεωχημικά δείγματα απαιτεί τη χρήση ειδικευμένων τεχνικών ανάλυσης. Οι ενώσεις του άνθρακα αποτελούν το θεμέλιο του έμβιου κόσμου αλλά και την κυριότερη πηγή ενέργειας της σύγχρονης παγκόσμιας οικονομίας. Έτσι οι αναλυτικές τεχνικές της οργανικής γεωχημείας έχουν συχνή εφαρμογή στην έρευνα πετρελαίου και ορυκτών ανθράκων καθώς και τη μελέτη βιοδεικτών σε αρχαία και σύγχρονα γεωλογικά περιβάλλοντα. Επίσης, καθώς η σύγχρονη περιβαλλοντική γεωχημεία στοχεύει μεταξύ άλλων στη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανόργανων και οργανικών υλικών στην επιφάνεια του γήινου περιβάλλοντος, απαραίτητο εργαλείο στη σχετική έρευνα αποτελούν οι διάφορες τεχνικές ανάλυσης της οργανικής γεωχημείας.

Επιπλέον, μεγάλο μέρος της ρύπανσης του πλανήτη στις μέρες μας οφείλεται σε οργανικές ουσίες προέλευση των οποίων είναι η χημική βιομηχανία. Η μέτρηση των συγκεντρώσεων τέτοιων ουσιών απαιτεί την ανάπτυξη ευαίσθητων αναλυτικών τεχνικών δεδομένου ότι μεγάλο μέρος των οργανικών ενώσεων χαρακτηρίζεται από υψηλή πτητικότητα και κινητικότητα στο επιφανειακό περιβάλλον. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στην αναλυτική τεχνική της Αέριας Χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) με σύστημα ανίχνευσης τη Φασματομετρία Μαζών (GC-MS) ως παράδειγμα αναλυτικής τεχνικής προσδιορισμού οργανικών ενώσεων σε γεωχημικά δείγματα.

5.2 Αέρια Χρωματογραφία Φασματομετρίας Μαζών (GC-MS)

Η τεχνική GC-MS συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αέριας χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μαζών για τον προσδιορισμό διαφόρων ουσιών εντός του υπό ανάλυση δείγματος. Η χρωματογραφία είναι ουσιαστικά ένας μηχανισμός διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος. Εφευρέτης της τεχνικής είναι ο Ρώσος βοτανολόγος Mikhail Semyonovich Tsvet ο οποίος το 1900 μελετώντας την χλωροφύλλη χρησιμοποίησε μια στήλη που περιείχε ανθρακικό ασβέστιο προκειμένου να διαχωρίσει τις χρωστικές ουσίες φυτών. Τα πειράματα αυτά έδωσαν και το όνομα της τεχνικής. Το 1952 οι AJP Martin και RLM Synge έλαβαν το βραβείο Νόμπελ Χημείας παρουσιάζοντας την χρωματογραφία χημικού διαχωρισμού. Εκτοτε η τεχνική της χρωματογραφίας αναπτύχθηκε ταχέως και σήμερα έχει πολλές εφαρμογές στη χημεία, φαρμακολογία, μελέτη του περιβάλλοντος κλπ.

Η χρήση της φασματομετρίας μαζών ως σύστημα ανίχνευσης της αέριας χρωματογραφίας αναπτύχθηκε τη δεκαετία 1960. Τα αρχικά ογκώδη και εύθραυστα συστήματα ανάλυσης εξελίχθηκαν με τη βοήθεια των Η/Υ σε πολύ πιο εύχρηστα και ικανά να ολοκληρώνουν την ανάλυση ταχύτερα. Έτσι το 1996 τα πλέον εξελιγμένα συστήματα GC-MS είχαν δυνατότητα προσδιορισμού 5 ουσιών εντός 90 δευτερολέπτων, ενώ η πρώτη γενιά μηχανημάτων θα χρειαζόνταν τουλάχιστον 16 λεπτά για την ίδια ανάλυση.

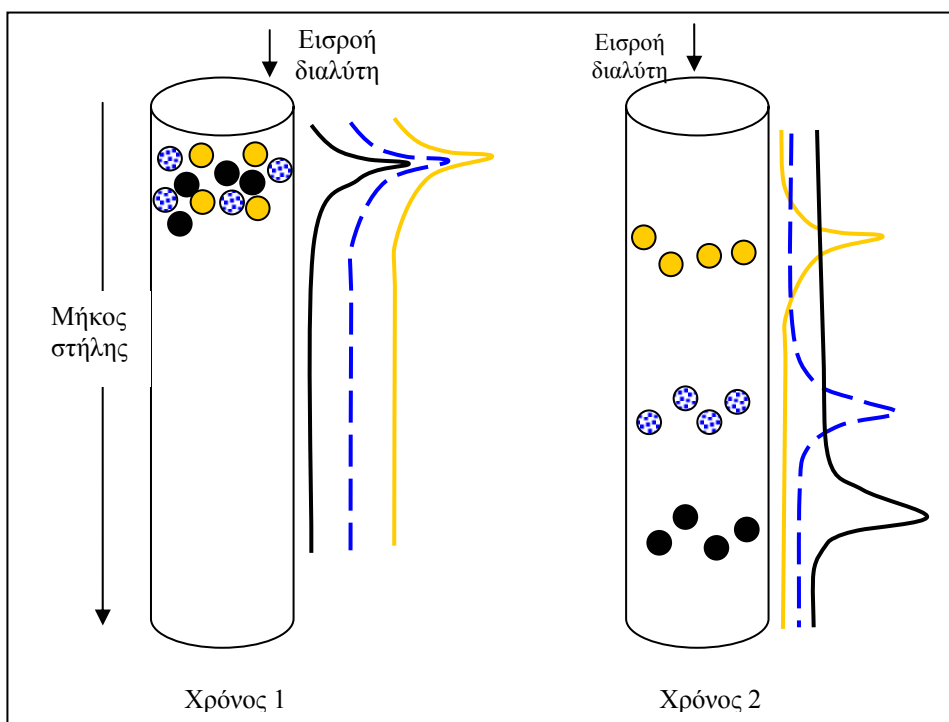
Αρχή Λειτουργίας – Οργανολογία

Κάθε σύστημα GC-MS αποτελείται από δύο κυρίως μέρη: τη μονάδα αέριας χρωματογραφίας και τη μονάδα φασματόμετρου μαζών (Εικόνα 5.1).



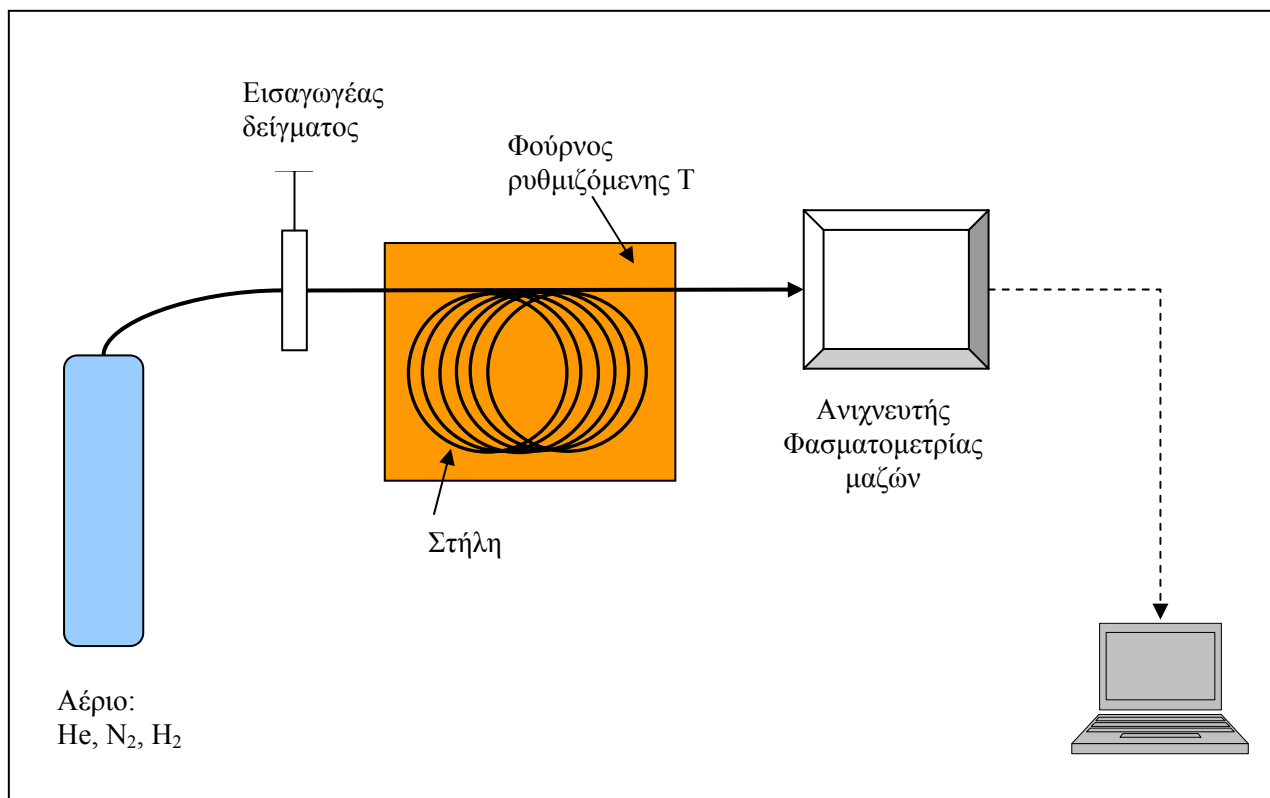
Εικόνα 5.1: Σύστημα GC-MS του Πανεπιστημίου Αθηνών. Στην κάτω φωτογραφία διακρίνεται η χρωματογραφική στήλη εντός του φούρνου στα αριστερά.

Η αρχή λειτουργίας της αέριας χρωματογραφίας βασίζεται στη διαφορά ταχύτητας μεταφοράς των διαφόρων συστατικών ενός μίγματος δια μέσου μιας επιφάνειας ορισμένου υλικού. Η ταχύτητα μετακίνησης κάθε ένωσης είναι ανάλογη με τις χημικές αντιδράσεις ή άλλου είδους αλληλεπιδράσεις των συστατικών του μίγματος με το υλικό του υποστρώματος (Εικόνα 5.2). Τα συστήματα χρωματογραφίας λειτουργούν με τη βοήθεια δύο φάσεων, μία σταθερή και μία κινούμενη. Εάν η κινούμενη φάση είναι υγρή η τεχνική ονομάζεται υγρή χρωματογραφία (LC) ενώ αν είναι αέρια ονομάζεται αέρια (GC). Η τυπική αέρια φάση των συστημάτων αέριας χρωματογραφίας είναι το He.



Εικόνα 5.2: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας της χρωματογραφίας κατά την οποία μόρια ενώσεων διαχωρίζονται από μίγματα ουσιών.

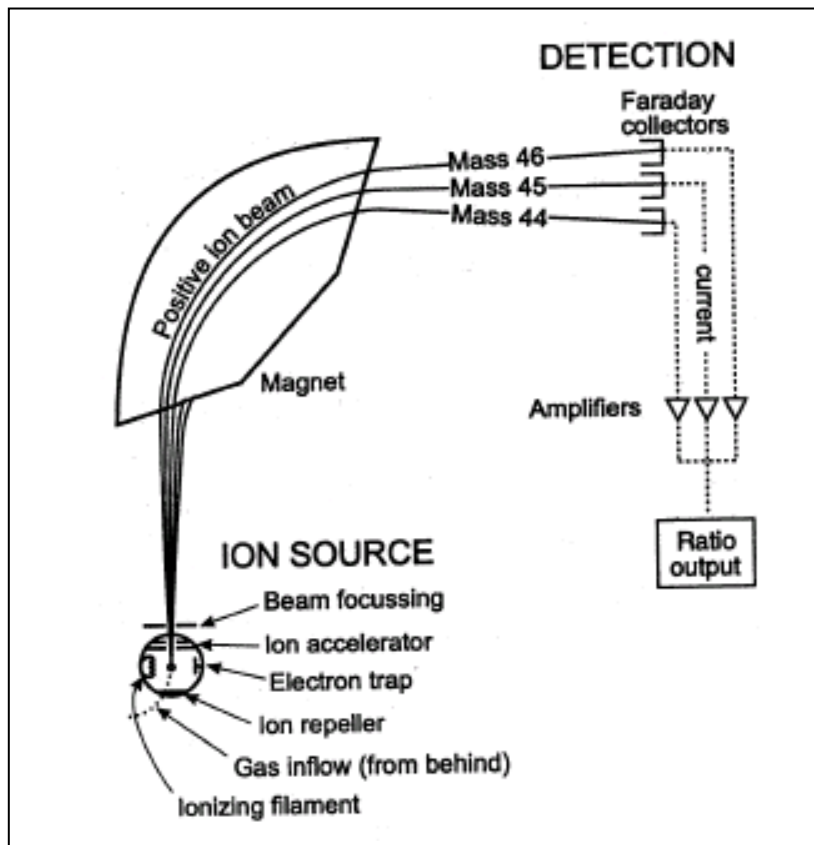
Τα υπό ανάλυση δείγματα αποσπώνται από το φυσικό τους υπόστρωμα με χρήση ύδατος ή οργανικών διαλυτών και στη συνέχεια συμπυκνώνονται και εισάγονται στη χρωματογραφική στήλη το μήκος της οποίας μπορεί να κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως 50 m και η διάμετρός της μπορεί να είναι της τάξης των mm ή μm. Ο όγκος του αναλυτικού δοκιμίου είναι της τάξης κλασμάτων του μl (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3: Σχηματική διάταξη του οργάνου GC-MS.

Μετά το διαχωρισμό των μορίων χημικών ενώσεων εντός της χρωματογραφικής στήλης, αυτά εισέρχονται στο φασματόμετρο μαζών το οποίο αποτελείται από: μία πηγή ιόντων, έναν μαγνήτη και ένα σύστημα συλλεκτών ιόντων (Εικόνα 5.4). Όλα τα παραπάνω βρίσκονται εντός συστήματος κενού, τυπικής πίεσης 10^{-6} - 10^{-9} mm Hg. Τα αέρια μόρια βομβαρδίζονται με ηλεκτρόνια στην πηγή ιόντων (ion source) και παράγουν θραύσματα ιόντων. Τα παραγόμενα ιόντα εκτρέπονται στη συνέχεια διερχόμενα από ένα μαγνητικό πεδίο (magnet). Η τροχιά που διαγράφουν μετά από την εκτροπή τους εξαρτάται από την ιοντική μάζα, την τάση στην πηγή ιόντων και το ιοντικό φορτίο. Έτσι το παραγόμενο φάσμα κάθε ιοντικού θραύσματος είναι χαρακτηριστικό του αρχικού μορίου της ένωσης από όπου προήλθε κάνοντας δυνατό τον προσδιορισμό του.

Στη φασματομετρία σταθερών ισοτόπων, με την εφαρμογή ενός στατικού μαγνητικού πεδίου τα ιόντα οδηγούνται εντός συστήματος πολλαπλών συλλεκτών (Faraday collectors) όπου γίνεται η εστίαση και η καταμέτρησή τους. Κάθε μεταλλικό κύπελλο συλλέκτη συνδέεται με έναν ενισχυτή (amplifier) ο οποίος τροφοδοτεί τελικά το σήμα της ανίχνευσης σε έναν Η/Υ. Το παραγόμενο σήμα δίνεται ως ισοτοπικός λόγος (ratio output) με βάση δεδομένα standards για κάθε κύπελλο συλλέκτη, εξ' ου και η ονομασία της τεχνικής isotope ratio mass spectrometry (IR-MS).



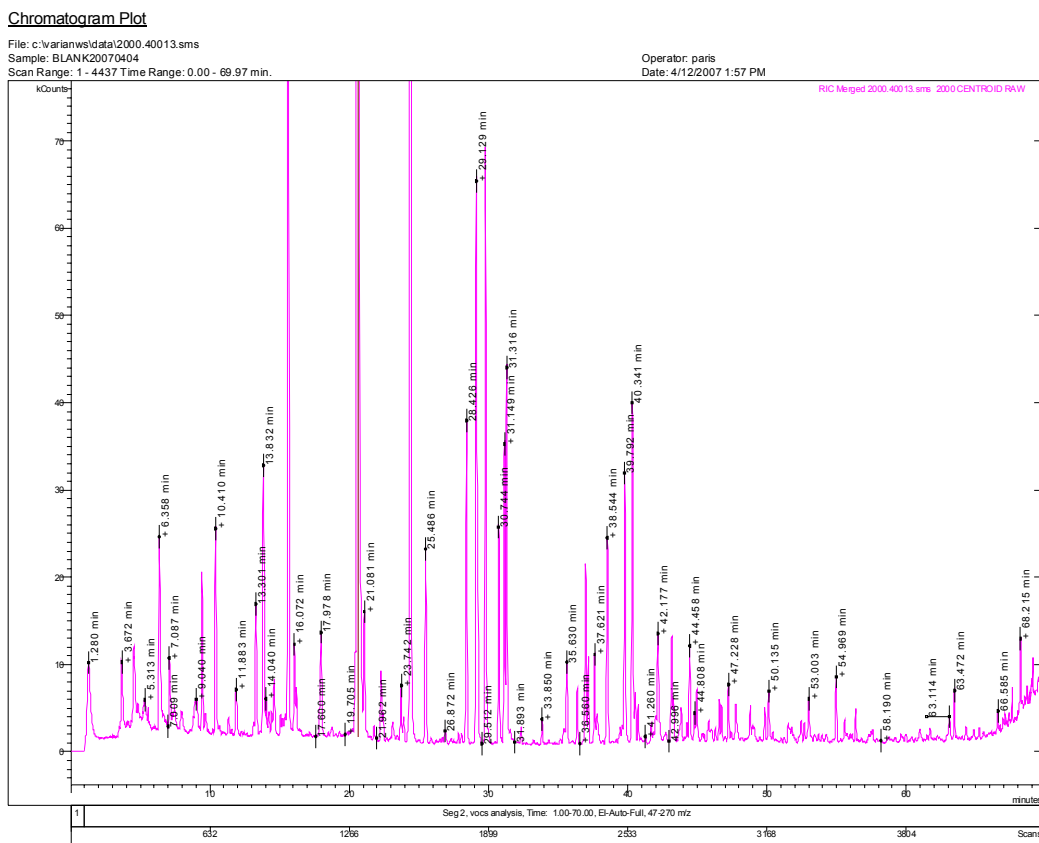
Εικόνα 5.4: Σχηματική απεικόνιση φασματομέτρου μαζών για τον προσδιορισμό σταθερών ισοτόπων στοιχείων. Πηγή: USGS

Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Η διάταξη της αέρια χρωματογραφίας βελτιστοποιείται με αλλαγή της στήλης και εφαρμογή κατάλληλου προγράμματος θέρμανσης στον φούρνο ανάλογα με τον εκάστοτε αναλυτικό στόχο, δηλαδή το είδος των ενώσεων που πρόκειται να προσδιοριστούν. Ένα τυπικό φάσμα διαχωρισμού ενώσεων πτητικών υδρογονανθράκων (VOCs) σε ένα δείγμα αεροζόλ το οποίο είχε συλλεχθεί σε μεταλλικό κάνιστρο (Εικόνα 5.5) παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.6.



Εικόνα 5.5: Μεταλλικό κάνιστρο συλλογής δείγματος αεροζόλ για ανάλυση με GC-MS.



Εικόνα 5.6: Χρωματογράφημα GC-MS ενώσεων πτητικών υδρογονανθράκων οι οποίες διαχωρίστηκαν από ένα δείγμα αεροζόλ. Σε κάθε κορυφή σημειώνεται ο χρόνος που απαιτήθηκε από μια συγκεκριμένη χημική ένωση για να διασχίσει το μήκος της χρωματογραφικής στήλης.

Γενικά, η τεχνική GC-MS κερδίζει συνεχώς έδαφος στον προσδιορισμό οργανικών ρύπων στο περιβάλλον, δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα συγκεντρώσεων ζιζανιοκτόνων σε περιβαλλοντικά μέσα με χαμηλό κόστος. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η εφαρμογή της τεχνικής στην κοσμοχημεία καθώς αρκετά συστήματα GC-MS έχουν ταξιδέψει ως τους πλανήτες Άρη, Αφροδίτη καθώς και το μεγαλύτερο φεγγάρι του Κρόνου, τον Τιτάνα. Επίσης, η δυνατότητα προσδιορισμού σταθερών ισοτόπων που παρέχει η τεχνική αυτή, παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον στην ανίχνευση πηγών, βιογεωχημικών και διαγενετικών διεργασιών σε ποικίλα γεωλογικά υλικά. Έως σήμερα η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί στη μελέτη υδρογονανθράκων, λιπαρών οξέων, υδατανθράκων και αμινοξέων.

5.2.1 Αέρια χρωματογραφία φασματομετρίας μαζών λόγου ισοτόπων με καύση GC/ C/ IRMS

Η τεχνική GC/ C/ IRMS (Gas Chromatography Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry) αποτελεί μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη οργανολογία η οποία χρησιμοποιείται από τους γεωεπιστήμονες για τον προσδιορισμό σχετικών λόγων των ελαφρών, σταθερών ισοτόπων του άνθρακα ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), υδρογόνου ($^2\text{H}/^1\text{H}$), αζώτου ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) και οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Ο προσδιορισμός

γίνεται σε απομονωμένες ενώσεις οι οποίες διαχωρίζονται από περίπλοκα μίγματα ουσιών. Ο λόγος των προαναφερόμενων ισοτόπων σε ποικίλα φυσικά υλικά, είναι δυνατό να διαφοροποιείται σε μικρό βαθμό ως αποτέλεσμα φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Έτσι, η μέτρησή τους σε γεωχημικά δείγματα αποτελεί διαγνωστικό εργαλείο προσδιορισμού περιβαλλοντικών διεργασιών μεγάλης σημασίας. Προϋπόθεση για την εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι η σύσταση του αναλυόμενου υλικού επιδέχεται διαχωρισμό μέσω της αέριας χρωματογραφίας, δηλαδή αποτελείται από θερμικά σταθερές ενώσεις αερίων.

Κατά τη λειτουργία της τεχνικής, το διάλυμα του δείγματος εξατμίζεται και περνά από την χρωματογραφική στήλη όπου γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Οι ενώσεις άνθρακα και αζώτου που εξέρχονται από τη στήλη περνούν στη συνέχεια μέσα από έναν αντιδραστήρα καύσης αποτελούμενο από έναν κύλινδρο αλουμινίου στο εσωτερικό του οποίου υπάρχουν καλώδια Cu, Ni, Pt θερμοκρασίας 940 °C. Στο αντιδραστήρα αυτό οι ενώσεις καίγονται δια οξειδώσεως. Ακολουθεί η αναγωγή των σχηματιζόμενων οξειδίων του αζώτου σε άζωτο εντός ενός αντιδραστήρα αναγωγής αποτελούμενο από κύλινδρο αλουμινίου ο οποίος περιέχει τρία καλώδια Cu θερμοκρασίας 600 °C. Τέλος το δείγμα αφυδατώνεται με τη βοήθεια μιας ειδικής διάταξης και εισέρχεται στην πηγή ιόντων του φασματόμετρου μαζών.

Τα ιονιζόμενα αέρια (CO₂, H₂, N₂, CO) διαχωρίζονται με την επίδραση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και ανιχνεύονται από μια σειρά συλλεκτών ιόντων. Ο τελικός ισοτοπικός λόγος υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\delta^N E = [R_{sample} / R_{standard} - 1] 10^3 (\text{‰})$$

όπου N το βαρύ ισότοπο του στοιχείου E , και R ο λόγος βαρύ/ ελαφρύ ισότοπο (π.χ. ¹³C/ ¹²C) του στοιχείου. Το standard που χρησιμοποιείται για τον άνθρακα είναι το Pee Dee Belemnite limestone (PDB) ενώ ως standard αζώτου χρησιμοποιείται το ατμοσφαιρικό άζωτο. Οι τιμές αναφέρονται σε ποσοστά ‰.

Εφαρμογές ενδιαφέροντος της τεχνικής IRMS για τους γεωλόγους αφορούν κυρίως την υδρογεωλογία και την παλαιοκλιματολογία. Σε υδρογεωλογικές έρευνες προσδιορίζεται ο ισοτοπικός λόγος του υδρογόνου. Υπενθυμίζεται ότι το δευτέριο αποτελεί το βαρύ ισότοπο του στοιχείου με σχεδόν διπλάσια μάζα από το σύνηθες ισότοπο του υδρογόνου. Μόρια νερού τα οποία περιέχουν το σύνηθες ισότοπο ¹H και ¹⁶O έχουν μάζα ίση με 18, ενώ μόρια νερού τα οποία περιέχουν δευτέριο έχουν μάζα ίση με 19, είναι δηλαδή βαρύτερα κατά 5%. Ο προσδιορισμός της ισοτοπικής αναλογίας των ατόμων υδρογόνου σε δείγματα νερού μπορεί να δώσει πληροφορίες για την θαλάσσια ή μετεωρική προέλευση του νερού εντός του υδροφορέα μετά από σύγκριση με κατάλληλα standards

(Vienna Standard Mean Ocean Water – VSMOW για το θαλασσίνο νερό και Standard Light Arctic Precipitation- SLAP για το μετεωρικό).

Επίσης η τεχνική IRMS χρησιμοποιείται στην παλαιοκλιματολογία για τον προσδιορισμό της παλαιοθερμοκρασίας με βάση τις μεταβολές του ισοτοπικού λόγου του περιεχόμενου οξυγόνου μικροοργανισμών που έζησαν σε παλαιότερες γεωλογικές περιόδους. Συγκεκριμένα, ως γνωστό είδη τρηματοφόρων δεσμεύουν οξυγόνο για τη δημιουργία του ασβεστιτικού τους κελύφους. Η ισοτοπική αναλογία $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ εντός του ανθρακικού ασβεστίου μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ισοτοπικής σύστασης του θαλάσσιου νερού κατά το σχηματισμό του κελύφους. Μετά τον θάνατο των τρηματοφόρων τα κελύφη τους αποτελούν μέρος του ιζήματος του ωκεάνιου πυθμένα, έτσι η χαρτογράφηση της μεταβολής της ισοτοπικής αναλογίας του οξυγόνου σε επιλεγμένα είδη τρηματοφόρων που απαντούν εντός μιας στρωματογραφικής στήλης επιτρέπει τον προσδιορισμό των συνθηκών θερμοκρασίας που επικρατούσαν κατά την περίοδο ζωής τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

Vutchkov, M., Lalor, G. and Macko, S. (2005) Inorganic and organic geochemistry techniques, In: *Essentials of Medical Geology*, O. Selinus et al. (Eds), Elsevier Academic, Press, Amsterdam.

Διευθύνσεις διαδικτύου:

http://e.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography-mass_spectrometry

http://e.wikipedia.org/wiki/Isotope_ratio_mass_spectrometry

6. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΗΣΕΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Οι γεωχημικές διασκοπίσεις με στόχο τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων χημικών στοιχείων σε γεωλογικά ή βιολογικά μέσα, περιλαμβάνουν συνήθως τη συλλογή χονδρικών δειγμάτων στην ύπαιθρο, την προετοιμασία τους και τη χημική ανάλυση στο εργαστήριο. Η εκτιμώμενη μέση τιμή της συγκέντρωσης των χημικών στοιχείων ή ενώσεων στα δείγματα υποδεικνύει την ύπαρξη «γεωχημικών ανωμαλιών» μετά από σύγκριση με μια ορισμένη τιμή «κατωφλίου» για κάθε χημικό στοιχείο. Ωστόσο η αβεβαιότητα που συνοδεύει τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων, καθ' όλα τα στάδια της συλλογής, προετοιμασίας και χημικής ανάλυσης, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων της έρευνας.

Γενικά, το αληθές περιεχόμενο σε στοιχεία ενός γεωχημικού δείγματος δεν είναι ποτέ γνωστό λόγω σφαλμάτων κατά τη διαδικασία της δειγματοληψίας και της χημικής ανάλυσης. Τα σφάλματα αυτά επηρεάζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μέτρησης προσδίδοντάς τους κάποια αβεβαιότητα (measurement uncertainty). Ο όρος "ποιοτικός έλεγχος" (quality control) αναφέρεται στην ποσοτικοποίηση των σφαλμάτων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης και την εκτίμηση του μεγέθους της αβεβαιότητας που συνοδεύει τις μετρήσεις, αποτελεί δε απαραίτητη διαδικασία που προηγείται της αποτίμησης των αποτελεσμάτων σε κάθε γεωχημική έρευνα.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης του προβλήματος της εκτίμησης της αβεβαιότητας σε γεωχημικές διασκοπίσεις. Σε αντίθεση με την εργαστηριακή αναλυτική χημεία, το πρόβλημα που απασχολεί τους γεωχημικούς είναι πιο σφαιρικό και τα προγράμματα ποιοτικού ελέγχου αποσκοπούν στην εκτίμηση της αβεβαιότητας καθ' όλα τα στάδια της έρευνας δηλαδή από την υπαίθρια δειγματοληψία έως την τελική χημική ανάλυση. Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν μεθόδους γεωστατιστικής (Chang et al., 1998) μέσω των οποίων υπολογίζεται η συνάρτηση συσχέτισης της μετρούμενης παραμέτρου με τις χωρικές διαστάσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα η δειγματοληψία υπαίθρου. Όταν η συνάρτηση αυτή είναι γνωστή (model semivariogram) είναι δυνατό να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή της παραμέτρου σε σημεία του χώρου από όπου δεν έχουν συλλεχθεί δείγματα. Η αβεβαιότητα στην εκτιμώμενη τιμή της μετρούμενης παραμέτρου υπολογίζεται με βάση την ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού σφάλματος.

Μία άλλη προσέγγιση του προβλήματος εφαρμόζει στατιστικές μεθόδους σύμφωνα με τις προδιαγραφές ISO – Guide to the expression of uncertainty in measurement (ISO-GUM) (ISO, 1995), είτε με χρήση εμπειρικών μεθόδων οι οποίες βασίζονται στην επανάληψη των μετρήσεων από ένα ή περισσότερους οργανισμούς μέσω Σχημάτων Δοκιμών Ικανότητας (ΣΔΙ) και διεργαστηριακών συγκρίσεων (Argyraiki et al., 1995a, Argyraki et al., 1995b), είτε υπολογίζοντας την συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty) σύμφωνα με ένα μοντέλο διάδοσης αβεβαιοτήτων. Ο τελευταίος τρόπος εκτίμησης απαιτεί προσδιορισμό των επί μέρους αβεβαιοτήτων στα διάφορα στάδια της δειγματοληψίας, προετοιμασίας και χημικής ανάλυσης (Kurfust et al., 2004, Wagner et al., 2001).

6.2 Ορολογία και Πηγές Σφαλμάτων

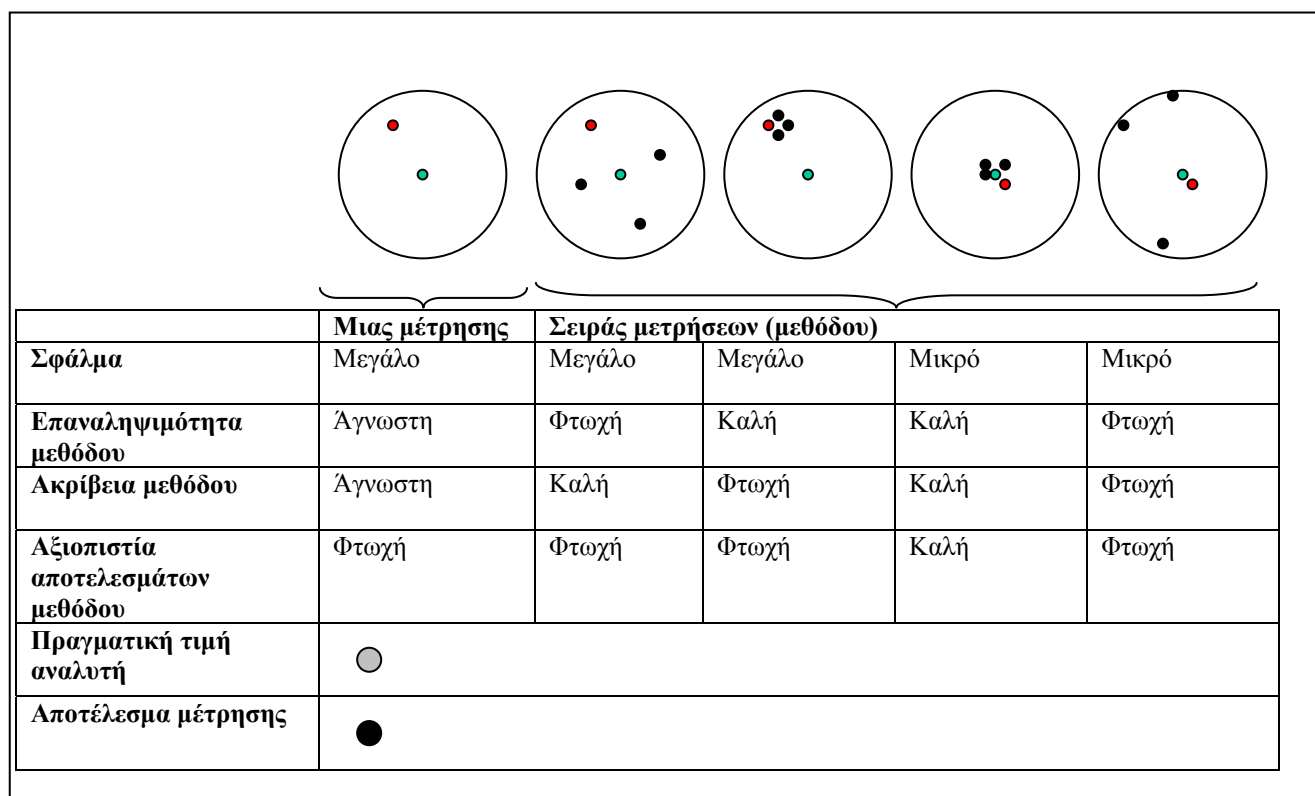
Μερικοί σημαντικοί όροι, σχετικοί με τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων μέτρησης παρουσιάζονται στη συνέχεια (ISO, 1995, Μαθιουλάκης, 2004) και απεικονίζονται γραφικά στην Εικόνα 6.1.

- **Αβεβαιότητα της μέτρησης (measurement uncertainty):** Το εύρος τιμών αποτελεσμάτων μέτρησης που περιέχει την πραγματική τιμή του αναλυτή με μεγάλη πιθανότητα.
- **Τυχαίο σφάλμα (random error):** Δικατευθυνόμενο σφάλμα το οποίο εξουδετερώνεται με αύξηση αριθμού μετρήσεων (επαναληπτικές μετρήσεις) και οφείλεται σε μη μόνιμες αιτίες.
- **Συστηματικό σφάλμα ή καθορισμένο (systematic error):** Μονοκατευθυνόμενο σφάλμα, το οποίο δεν μεταβάλλεται όσες φορές κι αν επαναληφθεί η μέτρηση. Είναι σταθερό για σειρά μετρήσεων και μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένες αιτίες.
- **Επαναληψιμότητα (precision) ή ακρίβεια -κατά ΕΛΟΤ:** Χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων. Εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση, s (standard deviation). Για μικρό αριθμό μετρήσεων η τυπική απόκλιση δίνεται από τον τύπο:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ όπου } \bar{x} \text{ η μέση τιμή της σειράς μετρήσεων και } n \text{ το πλήθος των μετρήσεων.}$$

Οφείλεται σε τυχαίο σφάλμα και χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίησή του.

- **Διακύμανση ή διασπορά ή μεταβλητότητα τιμών αποτελεσμάτων (variance):** Το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης, s^2
- **Ακρίβεια (accuracy) ή ορθότητα-κατά ΕΛΟΤ:** Το μέτρο εγγύτητας της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή. Η διαφορά μπορεί να οφείλεται σε τυχαίο ή συστηματικό σφάλμα.



Εικόνα 6.1: Γραφική απεικόνιση εννοιών αξιοπιστίας αποτελεσμάτων μέτρησης.

Πηγές σφαλμάτων

Συνήθεις πηγές συστηματικών (+) ή τυχαίων (\pm) σφαλμάτων κατά τη γεωχημική δειγματοληψία και ανάλυση περιλαμβάνουν:

Δειγματοληψία

- Μόλυνση λόγω εξοπλισμού δειγματοληψίας (\pm)
- Ασάφεια του πρωτοκόλλου δειγματοληψίας (συνήθως (+) π.χ. δειγματοληψία του ορίζοντα Α αντί του Β)
- Λάθη στην αρίθμηση των σακουλών δειγματοληψίας (\pm)
- Λάθη στην ακριβή καταγραφή της υπαίθριας θέσης δειγματοληψίας (\pm)

Προπαρασκευή Δείγματος

- Μόλυνση κατά το κοσκίνισμα (+)
- Αποτυχία να διατηρηθεί το σωστό μέγεθος κλάσματος κόκκων του υλικού (\pm)
- Λάθη στην αρίθμηση των σακουλών ή φιαλιδίων (\pm)

Χημική Ανάλυση

- Σφάλματα στη ζύγιση του δείγματος (\pm)
- Λάθη στην αρίθμηση των δοκιμαστικών σωλήνων (\pm)
- Σφάλματα στη μέθοδο διαλυτοποίησης, π.χ. σφάλματα ογκομέτρησης (\pm)
- Μόλυνση των αντιδραστηρίων (+) π.χ. απεσταγμένο νερό, HCl, HNO₃

- Μόλυνση των υαλικών (+) π.χ. δοκιμαστικών σωλήνων κλπ.
- Σφάλματα στην προπαρασκευή των standards (±), π.χ. ζύγιση, αραιώση
- Μόλυνση των standards (+)
- Σφάλματα βαθμονόμησης οργάνου μέτρησης (+)
- Σφάλματα ρύθμισης οργάνου μέτρησης (+) π.χ. φλόγα AAS, μήκος κύματος
- Drift οργάνου (+)
- Ηλεκτρονικός θόρυβος (±)
- Παράλλαξη στην ανάγνωση της ένδειξης του οργάνου (±)

6.3 Επαναληψιμότητα

Ο προσδιορισμός της επαναληψιμότητας γεωχημικών μεθόδων μέτρησης αποτελεί τον τρόπο ποσοτικοποίησης των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης και εκφράζεται συνήθως με την τυπική απόκλιση s μιας σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, δηλαδή πρακτικά αποτελεί ένδειξη του μεγέθους της διασποράς μεταξύ μιας σειράς μετρήσεων. Έτσι όσο μικρότερη είναι η εκτιμώμενη τιμή της τόσο μεγαλύτερη είναι η συμφωνία μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και συνεπώς τόσο καλύτερη η ποιότητα της μέτρησης.

Η επαναληψιμότητα, p , εκφράζεται κανονικά επί τη βάσει ενός εκατοστιαίου ποσοστού στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, δηλαδή σε δύο σταθερές αποκλίσεις επί εκάστης πλευράς της μέσης τιμής \bar{x} των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων.

$$p = 100 \cdot 2s / \bar{x}$$

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητα μιας αναλυτικής μεθόδου για προσδιορισμό ουρανίου στο νερό ενός ποταμού. Για το σκοπό αυτό, ένα δείγμα ποτάμιου νερού αναλύθηκε 4 φορές με τη συγκεκριμένη μέθοδο και έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

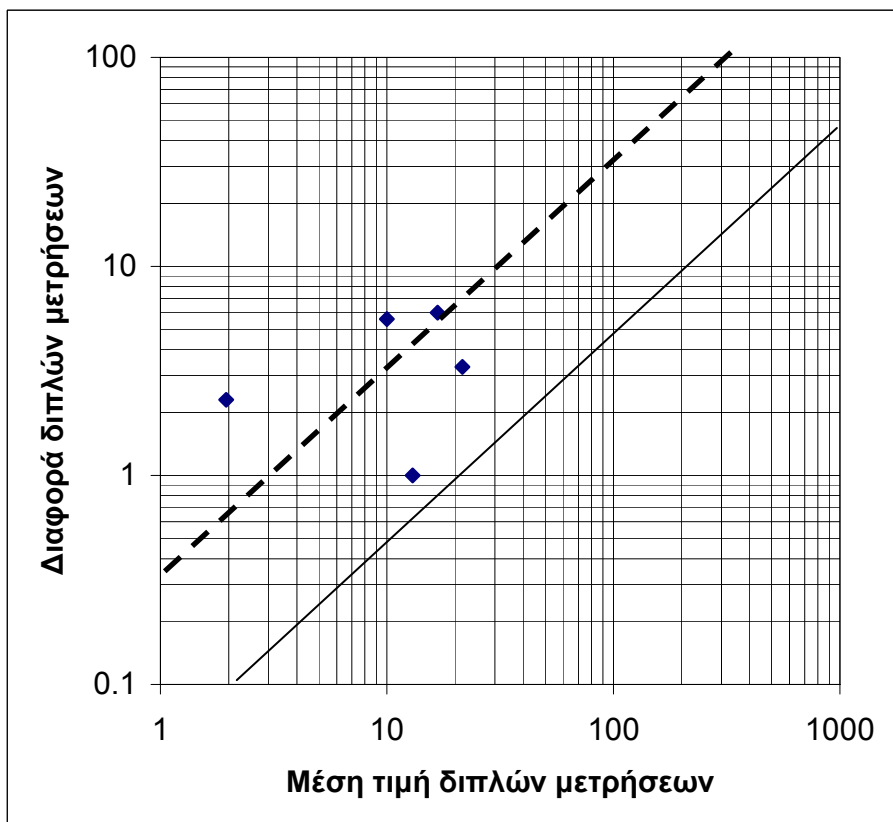
| | Ανάλυση 1 | Ανάλυση 2 | Ανάλυση 3 | Ανάλυση 4 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| U ($\mu\text{g l}^{-1}$) | 4 | 8 | 2 | 6 |

Μέση τιμή μετρήσεων: $\bar{x} = \Sigma x / n = (4 + 8 + 2 + 6) / 4 = 5 \mu\text{g l}^{-1}$

Τυπική απόκλιση: $s = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{5} = 2.236 \mu\text{g l}^{-1}$

Επαναληψιμότητα: $p = 100 \cdot 2s / \bar{x} = 200 \cdot 2.236 / 5 = 103\%$ (Φτωχή)

Το θέμα του κόστους της δειγματοληψίας, της προετοιμασίας και της ανάλυσης των γεωχημικών δειγμάτων λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας στον αριθμό των επαναλήψεων της μέτρησης, έτσι ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται συνήθως βάσει ενός ποσοστού διπλών αναλύσεων (συνήθως 10%) επί του συνόλου των αναλύσεων της γεωχημικής διασκόπησης. Η επαναληψιμότητα, στην περίπτωση διπλών μετρήσεων, υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή και την απόλυτη διαφορά μεταξύ των ζευγών μετρήσεων. Η μέθοδος αυτή δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα εφόσον η τιμή της τυπικής απόκλισης μονάχα 2 μετρήσεων δεν αποτελεί στέρεα στατιστική βάση. Ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται με χρήση «γραφημάτων επαναληψιμότητας 10%» (Εικόνα 6.2) στα οποία προβάλλονται οι μέσες τιμές και οι απόλυτες διαφορές των ζευγών μετρήσεων.



Εικόνα 6.2: Γράφημα επαναληψιμότητας 10%. Η διαγώνια συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει τη διάμεση τιμή για επαναληψιμότητα 10%.

Παράδειγμα:

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητα μιας αναλυτικής μεθόδου (analytical precision) για τον προσδιορισμό συγκέντρωσης αρσενικού σε 50 δείγματα ιζημάτων ρεμάτων. Για το

σκοπό αυτό εκτελούμε διπλές αναλύσεις (A1, A2) σε $n = 5$ τυχαία επιλεγμένα δείγματα (10% του συνόλου των δειγμάτων), οι οποίες δίνουν τα εξής αποτελέσματα:

| ΔΕΙΓΜΑ | A1 As ($\mu\text{g g}^{-1}$) | A2 As ($\mu\text{g g}^{-1}$) | Μέση τιμή | Διαφορά d (A1-A2) | $ d $ |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------------|-------|
| Δ3 | 3.1 | 0.8 | 1.95 | 2.3 | 2.3 |
| Δ9 | 13.5 | 12.5 | 13 | 1.0 | 1.0 |
| Δ26 | 13.7 | 19.7 | 16.70 | -6.0 | 6.0 |
| Δ38 | 12.8 | 7.2 | 10 | 5.6 | 5.6 |
| Δ47 | 22.9 | 19.6 | 21.55 | 3.3 | 3.3 |

Οι μέσες τιμές και οι διαφορές των διπλών μετρήσεων προβάλλονται στο γράφημα της Εικόνας 6.2 και η νέα γραμμή της διάμεσης τιμής των σημείων που προβάλλονται (διακεκομμένη) χαράσσεται παράλληλα στην διάμεση του 10%.

Η τιμή της διαφοράς που αντιστοιχεί στη μέση τιμή $100 \mu\text{g g}^{-1}$ είναι $32 \mu\text{g g}^{-1}$.

Υποθέτοντας ότι η τιμή αυτή είναι μια εκτίμηση της τυπικής απόκλισης s , η επαναληψιμότητα των μετρήσεων της χημικής ανάλυσης υπολογίζεται ως: $p = 2s = 64\%$

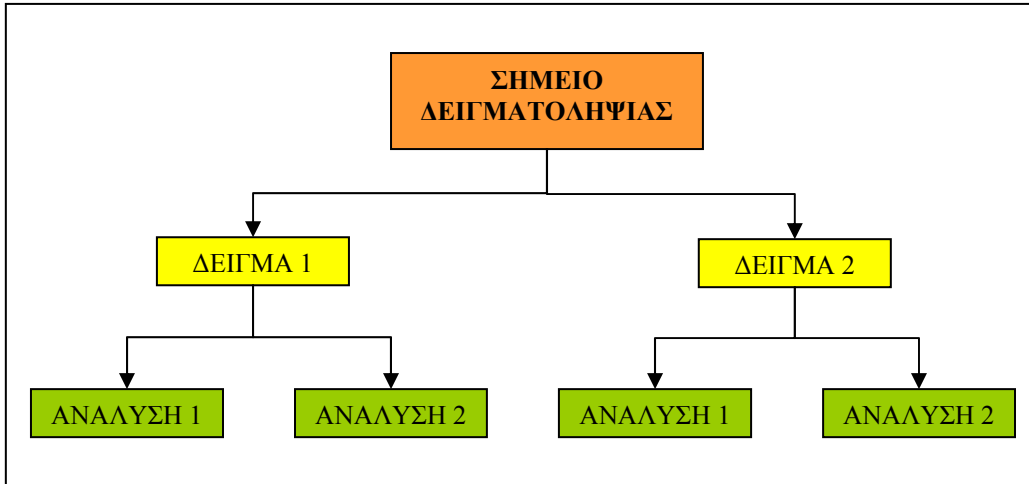
Με τη μέθοδο των διπλών μετρήσεων είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας και επομένως η ποσοτικοποίηση των τυχαίων σφαλμάτων κατά τα διάφορα στάδια της μέτρησης, τα οποία προηγούνται της χημικής ανάλυσης, π.χ. σφάλματα δειγματοληψίας με συλλογή διπλών δειγμάτων στην ύπαιθρο, σφάλματα στη ζύγιση με διπλές ζυγίσεις κλπ. Η ολική επαναληψιμότητα της μεθόδου προκύπτει με άθροιση των επί μέρους τιμών διακύμανσης (s^2) που υπολογίζονται σε κάθε στάδιο.

Η μέθοδος που περιγράφεται στη συνέχεια, επιτρέπει την εκτίμηση της αβεβαιότητας που οφείλεται στην υπαίθρια δειγματοληψία και την χημική ανάλυση εδαφών (Ramsey and Argyraki, 1997). Βασίζεται στη συλλογή διπλών δειγμάτων στην ύπαιθρο, σε κάποιο ποσοστό του συνολικού αριθμού των θέσεων δειγματοληψίας. Το ποσοστό αυτό έχει καθοριστεί εμπειρικά στο 10% του συνόλου, με ελάχιστο αριθμό 8 θέσεων δειγματοληψίας. Τα διπλά δείγματα είναι ο πλέον οικονομικός τύπος πολλαπλών δειγμάτων τα οποία επιτρέπουν τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας. Η συλλογή τους στην ύπαιθρο γίνεται σε μικρή απόσταση και τυχαία διεύθυνση από το αρχικό σημείο δειγματοληψίας. Η απόσταση αυτή αντιπροσωπεύει το πιθανό σφάλμα στην εκτίμηση της ακριβούς θέσης δειγματοληψίας.

Κάθε ένα από τα διπλά δείγματα υποβάλλεται ακολούθως σε διπλή χημική ανάλυση. Η εξισορροπημένη αυτή πειραματική διάταξη (Εικόνα 6.3) επιτρέπει την εφαρμογή παραμετρικής

ανάλυσης της μεταβλητότητας των τιμών (balanced one-way robust ANOVA) και την εκτίμηση τριών συνιστωσών της συνολικής διακύμανσης (s^2_{total}) της συγκέντρωσης του αναλυτή:

- α) διακύμανση της παραμέτρου της χημικής ανάλυσης s^2_{anal}
- β) διακύμανση της παραμέτρου της δειγματοληψίας s^2_{samp}
- γ) διακύμανση της παραμέτρου της γεωχημικής διασποράς $s^2_{geochem}$



Εικόνα 6.3: Πειραματική διάταξη για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας και τον διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης σε τρεις συνιστώσες με εφαρμογή της στατιστικής τεχνικής ANOVA.

Οι δύο πρώτες συνιστώσες αντιπροσωπεύουν την αβεβαιότητα της μέτρησης, ενώ η τρίτη εκφράζει τη διακύμανση μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας ή το γεωχημικό ανάγλυφο της κατανομής του αναλυτή στον δειγματοληπτικό στόχο.

Έτσι η συνολική διακύμανση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$s^2_{total} = s^2_{anal} + s^2_{samp} + s^2_{geochem}$$

η αβεβαιότητα της μέτρησης s_{meas} υπολογίζεται ως:

$$u = s_{meas} = \sqrt{(s^2_{samp} + s^2_{anal})}$$

Η διευρυμένη αβεβαιότητα U μέσω ενός συντελεστή κάλυψης ίσο με 2 (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) είναι:

$$U = 2u = 2 s_{meas}$$

ή εκφρασμένη ως ποσοστό επί της εκτιμώμενης μέσης τιμής (\bar{x}) του αναλυτή:

$$\%U = 200s_{meas} / \bar{x}$$

Παράδειγμα: Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης 10 διπλών εδαφικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) είναι τα εξής:

| Κωδικός δείγματος | Δ1Α1 | Δ1Α2 | Δ2Α1 | Δ2Α1 |
|-------------------|------|------|------|------|
| A4 | 787 | 769 | 811 | 780 |
| B7 | 338 | 327 | 651 | 563 |
| C1 | 289 | 297 | 211 | 204 |
| D9 | 662 | 702 | 238 | 246 |
| E8 | 229 | 215 | 208 | 218 |
| F7 | 346 | 374 | 525 | 520 |
| G7 | 324 | 321 | 77 | 73 |
| H5 | 56 | 61 | 116 | 120 |
| I9 | 189 | 189 | 176 | 168 |
| J5 | 61 | 61 | 91 | 119 |

Με βάση τα αποτελέσματα της στατιστικής τεχνικής ANOVA που προέκυψαν από τα δεδομένα, υπολογίστηκε επαναληψιμότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου δειγματοληψίας ίση 83.3% της συγκέντρωσης Pb, ποσοστό πολύ υψηλότερο της αναλυτικής επαναληψιμότητας (7.5%). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί κανόνα στις γεωχημικές διασκοπίσεις, δηλαδή η διαδικασία της δειγματοληψίας αποτελεί σημαντικότερη πηγή αβεβαιότητας έναντι της χημικής ανάλυσης. Η πρακτική σημασία της παραπάνω παρατήρησης αφορά την εξοικονόμηση πόρων κατά την ανάλυση, θέτοντας ένα όριο στη βελτίωση της ποιότητας της εργαστηριακής ανάλυσης.

6.4 Απόλυτη Ακρίβεια

Η απόλυτη ακρίβεια αποτελεί μέτρο ποσοτικοποίησης των συστηματικών σφαλμάτων της ανάλυσης και έχει μεγάλη σημασία για ορισμένους στόχους έρευνας της εφαρμοσμένης γεωχημείας. Ειδικά, η απόλυτη ακρίβεια ενδιαφέρει όταν τα αποτελέσματα των μετρήσεων πρόκειται να συγκριθούν:

- με αποτελέσματα άλλων ερευνητών
- με συγκεντρώσεις του ίδιου αναλυτή σε μια άλλη περιοχή
- με συγκεντρώσεις του ίδιου αναλυτή σε άλλο μέσο (π.χ. πέτρωμα, έδαφος)
- με επιτρεπτά όρια ρύπανσης

Τα συστηματικά αναλυτικά σφάλματα υπολογίζονται με ανάλυση πιστοποιημένων δειγμάτων αναφοράς (Certified Reference Materials ή CRMs) γνωστής συγκέντρωσης αναλυτή, συγχρόνως με την ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά των πιστοποιημένων δειγμάτων συνοψίζονται στα εξής:

- είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες,

- είναι σταθερά και οι μεταβολές του περιβάλλοντος δεν επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του αναλυτή,
- είναι ομοιογενή,
- χαρακτηρίζονται από μια συγκεκριμένη «αποδεκτή τιμή» συγκέντρωσης του αναλυτή η οποία έχει προκύψει από επαναλαμβανόμενες αναλύσεις του δείγματος από διαφορετικά εργαστήρια και μεθόδους .

Πιστοποιημένα δείγματα διατίθενται στο εμπόριο από διάφορους οργανισμούς π.χ. USGS και NIST των ΗΠΑ, BCR της ΕΕ κλπ. Τα δείγματα αυτά συνοδεύονται από ένα πιστοποιητικό στο οποίο αναγράφονται οι αποδεκτές τιμές των χημικών στοιχείων που περιέχουν καθώς και τα αντίστοιχα όρια αβεβαιότητάς τους. Ως παράδειγμα αναφέρονται τα πιστοποιημένα εδαφικά δείγματα του οργανισμού NIST: SRM2709, SRM2710 και SRM2711, τα οποία χρησιμοποιούνται σε αναλύσεις προσδιορισμού ιχνοστοιχείων (Πίνακας 6.1).

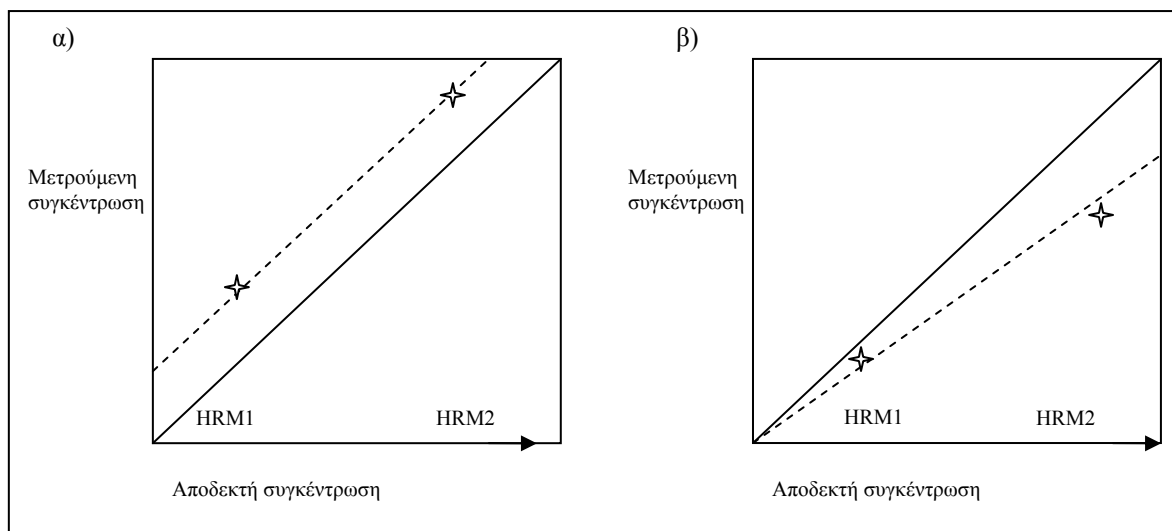
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά εδαφικών υλικών αναφοράς του οργανισμού NIST.

| <i>Υλικό αναφοράς</i> | <i>Είδος υλικού</i> | <i>Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων</i> | <i>Πιστοποιημένες τιμές (μg/g)</i> |
|-----------------------|---------------------|------------------------------------|--|
| SRM 2709 | Έδαφος | Χαμηλές | Pb: 18.9± 0.5, Zn: 106±3, Cu: 34.6± 0.7, Cd: 0.38± 0.01, Fe: 3.5%± 0.11, Mn: 538± 17, As: 17.7± 0.8 |
| SRM 2710 | Έδαφος | Υψηλές | Pb: 5532± 80, Zn: 6952± 91, Cu: 2950± 130, Cd: 21.8± 0.2, Fe: 3.38%± 0.1, Mn: 1.01%± 0.04, As: 626± 38 |
| SRM 2711 | Έδαφος | Μεσαίες | Pb: 1162± 31, Zn: 350.4±4.8, Cu: 114± 2, Cd: 41.7± 0.25, Fe: 2.89%± 0.06, Mn: 638± 28, As: 105± 8 |

Ένας περιοριστικός παράγοντας στη χρήση των CRMs σε αναλύσεις ρουτίνας είναι το υψηλό τους κόστος. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται σε κάθε εργαστήριο ειδικά παρασκευασμένα δείγματα που έχουν αναλυθεί πολλές φορές και θεωρούνται γνωστής συγκέντρωσης. Τα δείγματα αυτά είναι γνωστά ως House Reference Materials (HRMs).

Σε κάθε αναλυτική σειρά δειγμάτων περιλαμβάνονται τουλάχιστο 2 HRMs, αντιπροσωπευτικά του υλικού της μήτρας και του εύρους των συγκεντρώσεων του αναλυτή. Η σύγκριση της μετρούμενης

συγκέντρωσης με την αποδεκτή τιμή στα δείγματα αναφοράς, τα οποία αναλύονται συγχρόνως με τα άγνωστα δείγματα, μπορεί να αποκαλύψει συστηματικές διαφορές στα αποτελέσματα της ανάλυσης (bias). Οι διαφορές αυτές μπορεί να παραμένουν σταθερές για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του αναλυτή (translational bias) ή να μεταβάλλονται με αύξηση της συγκέντρωσης (rotational bias) (Εικόνα 6.4).

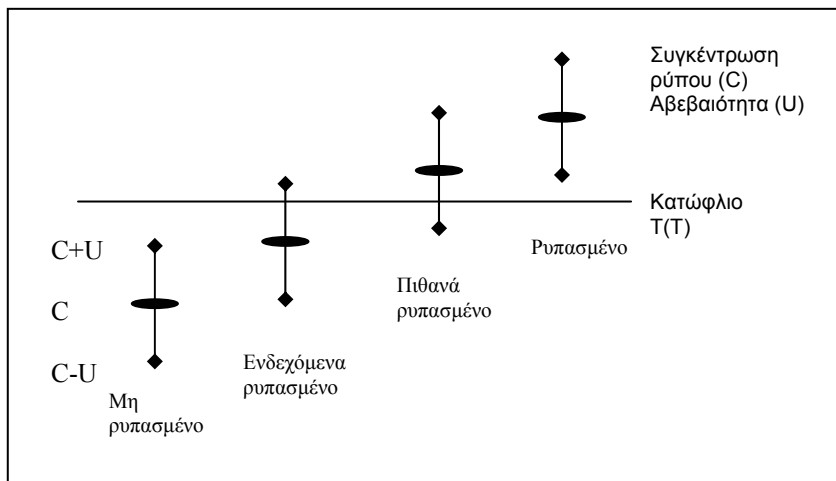


Εικόνα 6.4: Διαγραμματική απεικόνιση εξακρίβωσης συστηματικών σφαλμάτων με χρήση δύο δειγμάτων αναφοράς (HRM1, HRM2). α) σταθερό σφάλμα για όλο το εύρος συγκεντρώσεων (translational bias), β) μεταβαλλόμενο σφάλμα στο εύρος συγκεντρώσεων (rotational bias).

6.5 Εκθέσεις Αποτελεσμάτων Χημικών Αναλύσεων

Τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου θα πρέπει να αναφέρονται στην τελική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης. Πρακτικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα πρέπει να συνοδεύονται από το εύρος των τιμών που εκφράζει την αβεβαιότητά τους. Υπάρχουν παραδείγματα γεωχημικών διασκοπίσεων των οποίων τα συμπεράσματα αλλάζουν δραματικά εάν ληφθούν υπόψη τα αποτελέσματα του ποιοτικού έλεγχου.

Έτσι, όταν ο στόχος της γεωχημικής διασκόπισης είναι η κατάταξη ενός δειγματοληπτικού μέσου, π.χ. εδάφους, με βάση ορισμένα κριτήρια ρύπανσης υπάρχουν διάφορες πιθανές περιπτώσεις κατάταξης εδάφους σύμφωνα με την προσδιοριζόμενη συγκέντρωση (C) ενός ρύπου σε αυτό καθώς και τη συνεκτιμώμενη τιμή της αβεβαιότητας (U) (Ramsey and Argyraki, 1997). Οι περιπτώσεις αυτές παρουσιάζονται γραφικά στην Εικόνα 6.5 όπου φαίνεται ότι είναι δυνατό να ορισθεί ένα διάστημα εμπιστοσύνης στο οποίο εμπίπτει το αποτέλεσμα με μια δεδομένη πιθανότητα. Η σύγκριση του διαστήματος αυτού με το «κατώφλιο» ρύπανσης (T) μπορεί να μας δώσει καθαρή εικόνα για την κατάταξη του εδάφους μόνο σε δύο από τις περιπτώσεις που απεικονίζονται.



Εικόνα 6.5: Κατάταξη ρυπασμένων εδαφών λαμβάνοντας υπόψη την εκτιμώμενη αβεβαιότητα των μετρήσεων.

Τα συνολικά αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων γεωχημικών διασκοπίσεων παρουσιάζονται συνήθως σε εκθέσεις η δομή των οποίων έχει ως εξής:

1. **Εισαγωγή** – Γίνεται σύντομη αναφορά στους στόχους της έρευνας και περιγραφή της περιοχής μελέτης.
2. **Μεθοδολογία υπαίθριας δειγματοληψίας** – Περιγράφεται το πρωτόκολλο δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε (μέσο δειγματοληψίας, τρόπος λήψης των δειγμάτων, εργαλεία, εντοπισμός θέσης, βάθος δειγματοληψίας κλπ.)
3. **Μεθοδολογία προετοιμασίας εργαστηριακών δειγμάτων** – Περιγράφονται οι εργασίες που προετοιμασίας των δειγμάτων για χημική ανάλυση.
4. **Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης** – Περιγράφεται η μέθοδος διαλυτοποίησης, το πρόγραμμα ποιοτικού έλεγχου που ακολουθήθηκε και η αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε.
5. **Αποτελέσματα ποιοτικού έλεγχου** - Δίνονται πληροφορίες για την εκτιμώμενη αβεβαιότητα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν (όριο ανιχνευσιμότητας μεθόδου, επαναληψιμότητα, απόλυτη ακρίβεια). Τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου σχολιάζονται με αναφορές σε πιθανές πηγές σφαλμάτων.
6. **Επεξεργασία αποτελεσμάτων** – Δίνονται τα περιγραφικά στατιστικά της κατανομής του αναλυτή στα δείγματα που αναλύθηκαν (μέση τιμή, διάμεσος, ελάχιστο, μέγιστο, τυπική απόκλιση). Τα αποτελέσματα σχολιάζονται σε συνάρτηση με τα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου.
7. **Συμπεράσματα** – Εξάγονται σε συνάρτηση με τους στόχους της έρευνας και λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της αβεβαιότητας στις μετρήσεις.

- 8. Παραρτήματα** – Παρατίθενται οι αναλυτικοί πίνακες των μετρήσεων με όλα τα αναλυτικά αποτελέσματα. Επίσης οι αναλυτικές διαδικασίες χημικής ανάλυσης. Τέλος είναι δυνατό να παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε σειρά γεωχημικών χαρτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6 – ΠΗΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗΣ ΓΝΩΣΕΩΝ

- Argyaki, A., Ramsey, M.H. and Thompson, M. (1995) Proficiency Testing in Sampling: Pilot Study on Contaminated Land, *Analyst*, **120**, 2799-2803.
- Chang, Y.H., Scrimshaw, M.D., Emmerson, R.H.C. and Lester, J.N., (1998) Geostatistical analysis of sampling uncertainty at the Tollesbury Managed Retreat site in Blackwater Estuary, Essex, UK: kriging and cokriging approach to minimise sampling density, *The Science of the Total Environment*, **221**, 43-57.
- ISO (1995) *Guide to the expression of uncertainty in measurements (GUM)*, ISO ed., Geneva.
- Kurfurst, U., Desaulles, A., Rehnert, A. and Muntau, H., (2004) Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use, *Accreditation and Quality Assurance*, **9**, 64-75.
- Ramsey, M.H. and Argyraki, A. (1997) Estimation of Measurement Uncertainty from Field Sampling: Implications for the Classification of Contaminated Land, *The Science of the Total Environment*, **198**, 243-257.
- Ramsey, M.H., Argyraki, A. and Thompson, M. (1995) On the Collaborative Trial in Sampling, *Analyst*, **120**, 2309-2312.
- Wagner, G., Mohr M.-E., Spengart, J., Desaulles, A., Muntau, H., Theocharopoulos, S. and Quevauviller, P., (2001) Objectives, concept and design of the CEEM soil project, *The Science of the Total Environment*, **264**, 3-15.
- Μαθιουλάκης, Μ. (2004) *Μέτρηση, ποιότητα μέτρησης και αβεβαιότητα*, Ελληνική Ένωση Εργαστηρίων, Αθήνα.

APPENDIX 1. Periodic Table of the Elements.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1 H 1.00794 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.00260 |
| 3 Li 6.941 | 4 Be 9.01218 | Atomic number Element symbol Atomic mass | | | | | | | | | | 5 B 10.811 | 6 C 12.011 | 7 N 14.0067 | 8 O 15.9994 | 9 F 18.9984 | 10 Ne 20.1797 |
| 11 Na 22.9898 | 12 Mg 24.3050 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.9815 | 14 Si 28.0855 | 15 P 30.9738 | 16 S 32.066 | 17 Cl 35.4527 | 18 Ar 39.948 |
| 19 K 39.0983 | 20 Ca 40.078 | 21 Sc 44.9559 | 22 Ti 47.88 | 23 V 50.9415 | 24 Cr 51.9961 | 25 Mn 54.9380 | 26 Fe 55.847 | 27 Co 58.9332 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.546 | 30 Zn 65.39 | 31 Ga 69.723 | 32 Ge 72.61 | 33 As 74.9216 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.904 | 36 Kr 83.80 |
| 37 Rb 85.4678 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.9059 | 40 Zr 91.224 | 41 Nb 92.9064 | 42 Mo 95.94 | 43 Tc (98) | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.906 | 46 Pd 106.42 | 47 Ag 107.868 | 48 Cd 112.411 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.710 | 51 Sb 121.75 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.905 | 54 Xe 131.29 |
| 55 Cs 132.905 | 56 Ba 137.327 | 57 La 138.906 | ★ 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.948 | 74 W 183.85 | 75 Re 186.207 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.22 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 196.967 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.383 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 208.980 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) |
| 87 Fr (223) | 88 Ra 226.025 | 89 Ac 227.028 | ▲ 104 (261) | 105 (262) | 106 (263) | 107 (262) | 108 (265) | 109 (267) | | | | | | | | | |

★ Lanthanides

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 58 Ce 140.115 | 59 Pr 140.908 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (145) | 62 Sm 150.36 | 63 Eu 151.965 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.925 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.930 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.934 | 70 Yb 173.04 | 71 Lu 174.967 |
|---------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|

▲ Actinides

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 90 Th 232.038 | 91 Pa 231.036 | 92 U 238.029 | 93 Np 237.048 | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (257) | 101 Md (258) | 102 No (259) | 103 Lr (260) |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|