

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 1

■ Ανίχνευση ρύπανσης

- Μπορούν να ανιχνευτούν στοιχεία και χημικές ουσίες που δεν βρίσκονται φυσιολογικά σε μη ρυπασμένο πεδίο;
- π.χ. Είναι το βιοκτόνο ατραζίνη παρόν σε αυτό το πόσιμο νερό;

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 2

- Ορισμός συγκεντρώσεων υποβάθρου (ποια είναι τα φυσιολογικά επίπεδα συγκεντρώσεων των στοιχείων και των χημικών ενώσεων)
- Μέτρηση ή εκτίμηση της συγκέντρωσης απουσία ανθρώπινης παρέμβασης ('control' study).

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 3

- Περιγραφή της κατανομής του ρυπαντή στο χώρο (spatial distribution)



Γεωχημική χαρτογράφηση

Εντοπισμός σημείων υψηλών συγκεντρώσεων, 'hot-spots', (π.χ. για ρυπασμένα ιζήματα και μελέτες ρύπανσης εδάφους).

- ∅ Εφαρμόζεται για την επιλογή περιοχών στις οποίες θα ακολουθήσουν περαιτέρω μελέτες.

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 4

- Χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης του ρύπου (temporal distribution)

- ∅ Διερεύνηση κατά πόσο υπάρχει πραγματική αύξηση της ρύπανσης ή μείωση εξαιτίας κάποιων «διορθωτικών ενεργειών» (πχ απαγόρευση χρήσης) ή κατά πόσο υπάρχει περιοδικότητα.

Π.χ.

Η μείωση της συγκέντρωσης του TBT είναι αποτέλεσμα της απαγόρευσης της χρήσης του;

Οι συγκεντρώσεις του Irgarol αυξάνουν το καλοκαίρι και μεώνονται το χειμώνα;

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 5

■ Ταυτοποίηση των πηγών των ρύπων

Αποτροπή εκπομπών

Νομική ευθύνη (ο υπεύθυνος για την ρύπανση οφείλει να επωμιστεί το κόστος)

Απαιτείται χάρτης χωρικής κατανομής αλλά και γεωχημικής διασποράς.

- ∅ Χρήση GIS για διαχωρισμό φυσιολογικών επιπέδων από ανθρωπογενή ρύπανση.
- ∅ Χρήση διάφορων δεικτών, π.χ. σταθερά ισότοπα, στεροειδή κοκ.

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 6

■ Μελέτη των γεωχημικών διεργασιών ελέγχοντας την κινητικότητα των ρύπων

- ∅ Η ικανότητα να προβλέπουμε τη μελλοντική κινητικότητα των ρύπων

∅ Απαιτούνται:

- § Μέτρηση της συγκέντρωσης του ρύπου στις διαφορετικές φάσεις (νερό, ίζημα, οργανισμοί)
- § Μελέτη της διεργασίας αποικοδόμησης
- § Μελέτη επίδρασης παραγόντων, όπως pH, Eh, οργανικό φορτίο, αργιλοπυριτικά (clays), ανόργανο περιεχόμενο, κοκ

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 7

- Μελέτη επιπτώσεων των ρύπων στα φυτά, τα ζώα και τον άνθρωπο (Ποια είναι τα ασφαλή επίπεδα;)
- ∅ Πολλές οργανικές ουσίες έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία.
- ∅ Εκτίμηση επικινδυνότητας:
 - ∅ πηγή (π.χ. διατροφική, περιβαλλοντική έκθεση) →
 - ∅ τρόπος έκθεσης (απορρόφηση, εισπνοή, δερματική επαφή, διατροφή) →
 - ∅ υποδοχέας (π.χ. αίμα, συκώτι).

Στόχος Περιβαλλοντικής Μελέτης - 8

- Νομοθετική ρύθμιση της ρύπανσης
- ∅ Η ικανότητα των κυβερνήσεων να προστατέψουν και να βελτιώσουν το περιβάλλον εξαρτάται από τα επιβαλλόμενα νομοθετικά ανώτατα όρια των συγκεντρώσεων των ρύπων στα διάφορα μέσα (π.χ. νερό, αέρας, έδαφος, τροφή).
- ∅ Η ρύθμιση των ανώτατων ορίων πρέπει να βασίζεται σε καθορισμένο επίπεδο επικινδυνότητας για τον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά (π.χ. το TDI για το Cd είναι 1 $\mu\text{g}/\text{day}/\text{kg}$ body weight),
-όμως συχνά είναι αυθαίρετο και βασίζεται στα ισχύοντα όρια ανίχνευσης των υπαρχουσών μεθόδων (π.χ. 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ για το As στο πόσιμο νερό).

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ: Γενική πορεία

1. Δειγματοληψία
2. Φύλαξη και συντήρηση δείγματος
3. Αρχική προκατεργασία: ξήρανση, άλεση, κοσκίνισμα, διήθηση, φυγοκέντρωση, κοκ
4. Ζύγιση ή ογκομέτρηση
5. Χώνευση ή Εκχύλιση Δείγματος
6. Ανάλυση
7. Αποτελέσματα: Τυφλά (αντιδραστηρίων και δείγματος), πρότυπα διαλύματα, επιφορτισμένα δείγματα και CRMs (ανακτήσεις), άγνωστα δείγματα (επαναληψιμότητα)
8. Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ:

Τυχαία (random) ή **στοχευόμενη** (purposeful/targeted) δειγματοληψία. Στην τυχαία δειγματοληψία δεν υπάρχει επιλεκτικότητα στα δείγματα.

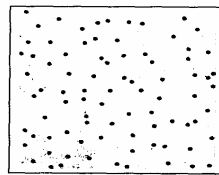
Σε κάθε πρωτόκολλο δειγματοληψίας περιλαμβάνεται:

1. Επιλογή θέσεων στην περιοχή δειγματοληψίας
2. Μέγεθος και σχήμα της περιοχής δειγματοληψίας
3. Αριθμός υποδειγμάτων σε κάθε δείγμα

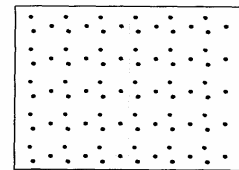
Χωρίς αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, τα αποτελέσματα μπορεί να είναι άχρηστα

Κατανομή ρυπαντή στην περιοχή δειγματοληψίας:

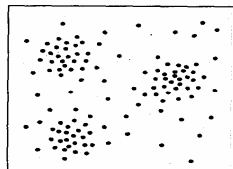
- a) Τυχαία
- b) Ομοιογενής
- c) Ανομοιόμορφη
- d) Διαστρωματώσεις
- e) Βαθμωτή



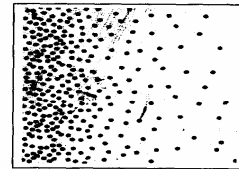
(a) Random



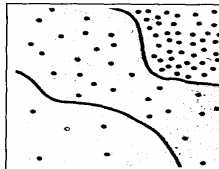
(b) Uniform (homogenous)



(c) Patchy



(d) Stratified (homogenous within sub-areas)



(e) Gradient

Πριν από κάθε δειγματοληψία

Ερωτήσεις:

1. Έχουν γίνει οι απαραίτητες διευθετήσεις ώστε να πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία (άδειες από αρμόδιους φορείς, ιδιοκτήτες περιοχής κτλ);
2. Απαιτείται ειδικός εξοπλισμός για τη δειγματοληψία και αν ναι, είναι διαθέσιμος;
3. Πόσα δείγματα και πόσα υποδείγματα απαιτούνται;
4. Τα δείγματα προορίζονται για ποιοτική ή ποσοτική ανάλυση;
5. Ποιες είναι οι φυσικές ή οι χημικές αναλύσεις που θα ακολουθήσουν;
6. Ποιες αναλυτικές μέθοδοι θα πραγματοποιηθούν και τι εξοπλισμός απαιτείται;

Πριν από κάθε δειγματοληψία

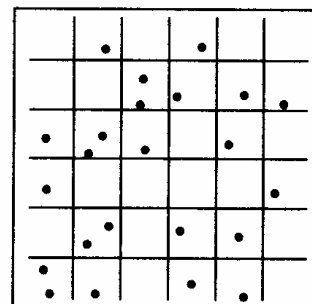
Ερωτήσεις:

7. Τι ποσότητα (μάζα ή όγκος) απαιτείται;
8. Ακολουθείται κάποια πορεία διασφάλισης ποιότητας;
9. Τι είδους περιέκτες απαιτούνται για τη φύλαξη των δειγμάτων και διαθέτονται αρκετοί;
10. Απαιτείται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία – καθάρισμα των περιεκτών πριν τη χρήση και αν ναι, έχει γίνει;
11. Απαιτείται κάποια ιδιαίτερη συντήρηση των δειγμάτων και αν ναι, τι είδους;

Μέθοδοι δειγματοληψίας

Τυχαία δειγματοληψία:

Τοποθετείται ένα δισδιάστατο πλέγμα συντεταγμένων στην περιοχή δειγματοληψίας και η επιλογή των δειγμάτων γίνεται εντελώς στην τύχη. Κάθε σημείο έχει την ίδια πιθανότητα να επιλεγεί για δειγματοληψία. Ιδανική στρατηγική, αν ο ρυπαντής κατανέμεται ομοιόμορφα στο πεδίο.

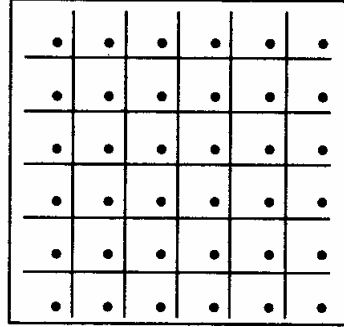


(a) Random

Μέθοδοι δειγματοληψίας

Συστηματική δειγματοληψία:

Το πρώτο σημείο επιλέγεται τυχαία και τα υπόλοιπα λαμβάνονται σε σταθερές αποστάσεις και θέσεις. Προκύπτουν πιο ακριβή δεδομένα. Αν όμως η κατανομή του ρυπαντή ακολουθεί μια περιοδική διακύμανση τότε μπορεί να προκύψουν συστηματικά σφάλματα στη δειγματοληψία (μεροληψία).

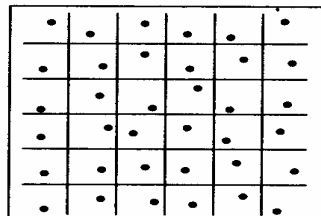


(b) Systematic

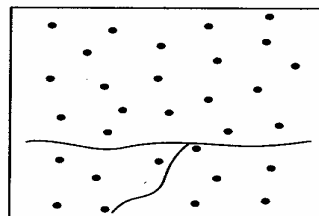
Μέθοδοι δειγματοληψίας

Δειγματοληψία σε διαστρωματώσεις:

Χρησιμοποιείται αν ο ρυπαντής δεν είναι ομοιογενώς κατανομημένος (η πιο συνήθης περίπτωση). Η περιοχή διαιρείται σε μικρότερες περιοχές οι οποίες εμφανίζουν σχετική ομοιογένεια. Κάθε υπο-περιοχή δειγματοληπτείται τυχαία. Η διαίρεση δίνει είτε ισοδύναμες υπο-περιοχές είτε σταθμισμένες περιοχές.



(c) Stratified random (1) – sub-divided into equal areas



(d) Stratified random (2) – weight related to sub-area of habitat

Δειγματοληψία αέρα

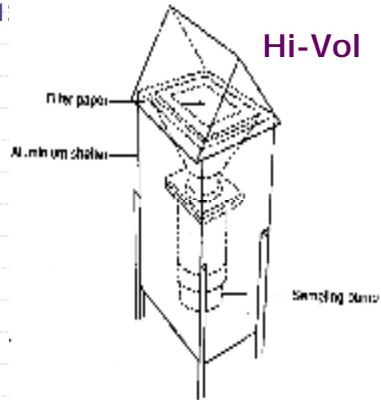
Όπως στα αιωρούμενα σωματίδια:

1. Μεγάλου όγκου (Hi-Vol)
2. Μικρού όγκου (Low-Volume)

Φίλτρα από:

1. Κυτταρίνη
2. Teflon
3. Υαλονήματα

Το τυφλό του φίλτρου καθορίζει συχνά το όριο ανίχνευσης



ΤΥΦΛΑ ΦΙΛΤΡΩΝ

Φίλτρα από υαλονήματα

ELEMENT	10 ΔΕΛΤΑΝ μ/μ (101001)		17 ΜΙΚΤΗΡΑ μ/μ (11020 1207)		18 ΠΡΑΤΗΡΑ μ/μ (11051 047)		19 ΥΑΛΟΝΗΜΑΤΑ μ/μ (11440 047)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
L1	24	6	71	1.1	<	5	<	1
M	3	3.6	<	1	<	5	<	1
S	5100	400	21007	2200	100	14	32	2
Ka	81000	8000	100007	1400	27100	1100	8000	700
Ma	940	140	2400	210	1800	250	390	92
V	3	1.4	8	1.0	<	2	<	2
Cr	71	12	85	0	170	33	<	0.2
Nh	19	5	12	4.2	4	1.0	<	2
Pa	2080	150	<	1000	<	1000	<	1000
Ca	<	0.5	<	0.5	<	0.5	<	0.5
Al	<	5	<	22	<	5	<	10
Cu	15	27	50	15	11	6	110	43
Zn	11000	1400	35000	3200	60	70	22	32
Ba	-	-	-	-	<	1	<	1
As	0	11	<	5	<	1	<	1
Rb	120	25	130	10	<	0.4	<	0.5
Sp	280	25	530	38	50	1.5	12	2.1
Y	0.5	0.7	0.5	0.2	0.3	0.1	<	2.2
Mb	2	2.5	<	1	0	1.5	<	1
Cl	<	1	2	1.1	<	1	<	1
Sn	2	1.0	3	0.8	1	0.3	<	2.5
Ta	<	10	<	10	<	10	<	20
Ca	10	2	0	0.5	<	0.3	<	0.3
Ba	1000	1000	14000	3300	50	0.4	<	0.3
Lm	1	0.5	2	0.2	<	0.3	<	0.3
Tl	1	0.4	2	0.2	<	0.2	<	0.2
Pb	0.2	0	15	10	3	0.3	0	0
Hf	<	0.2	<	0.2	<	0.6	<	0.2
Th	0.3	0.2	<	0.1	<	0.1	<	0.1
U	-	-	<	0.1	<	0.1	<	0.1

ΤΥΦΛΑ ΦΙΛΤΡΩΝ

Φίλτρα από
χαρτί

ELEMENT	5 GELMAN GN-4 (648781)		6 MELLEPORE MF (4AMP 04700)		7 NUCLEPORE FALFA-F11 (141105)		8 GHEMAN VCF (7:33 104)	
	i	s	i	s	i	s	i	s
L1	< 1	-	< 1	-	< 1	0.8	< 1	-
Ba	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-
B	< 10	-	16	1	< 12	-	18	3
Ca	15000	980	4700	180	3700	173	3000	230
Hg	130	98	200	33	310	280	650	240
V	< 1	-	< 1	0.3	< 1	-	< 1	-
Cr	290	28	51	6.0	320	42	310	88
Mn	< 2	0.8	3	0.4	13	1	< 2	-
Fe	<1 000	-	<1 000	-	<1 000	-	<1 000	-
Co	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-
Ni	< 5	-	< 5	1.3	< 5	-	< 5	-
Cu	19	18	24	1	37	4	5	3.5
Zn	31	17	330	17	180	63	32	17
Sa	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-
As	< 5	-	-	-	< 5	-	< 1	1.3
Rb	< 3.5	-	1	0.1	< 0.5	-	1	0.2
Sr	2.8	0.2	2	0.2	3	0.2	14	2
Y	< 3.7	-	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-
Mo	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-
Cd	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-
Sb	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-
Te	< 10	-	< 10	-	< 10	-	< 10	-
Cs	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-
Ba	< 1	-	4	0.7	8	1.2	4	1.2
La	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-
Pb	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-	0.4	0.1
Pd	< 1	-	7	2.0	1	-	3	2.8
Bi	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	0.1	< 0.2	-
Th	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-
U	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-

ΤΥΦΛΑ ΦΙΛΤΡΩΝ

Φίλτρα από
teflon

ELEMENT	1 GELMAN TF-1000 (66155)		2 GELMAN teflon (PSPJ047)		3 MELLEPORE Fluoropore (FALP 04700)		4 NUCLEPORE Fluoropore (131110)	
	i	s	i	s	i	s	i	s
L1	< 1	0.8	< 1	-	< 1	-	< 1	-
Ba	< 1	-	< 1	-	< 5	-	< 1	-
B	< 10	4.0	< 10	-	< 10	-	< 10	-
Na	< 500	-	< 500	-	< 500	-	< 500	-
Hg	28	33	180	140	140	56	300	90
V	< 1	0.3	< 1	-	< 1	-	< 1	-
Cr	7	1.0	35	10	21	7	85	7
Mn	< 2	-	< 2	-	< 2	-	< 2	1.0
Fe	<1 000	-	<1 000	-	<1 000	-	<1 000	-
Co	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-
Ni	< 5	-	< 5	-	< 5	-	< 5	-
Cu	< 4	-	< 4	-	< 4	-	7	3.4
Zn	< 3	1.8	< 3	3.0	7	2.3	18	4
Se	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-
As	< 5	-	< 5	-	-	-	-	-
Rb	< 0.5	0.2	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-
Sr	< 0.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	200	12
Y	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-
Mo	< 1	-	< 1	0.7	< 1	-	< 1	-
Cd	< 1	0.7	< 1	0.8	< 1	-	< 1	0.6
Sb	< 0.5	-	< 0.5	-	< 0.5	-	3	3.4
Te	< 10	-	< 10	-	< 10	-	< 10	-
Cs	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-
Ba	3	4.4	2	2.0	2	0.5	4	1.7
La	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-	< 0.3	-
Pb	0.8	0.6	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-
Pd	< 1	1.3	< 1	2.4	< 1	-	< 1	1.1
Bi	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-	< 0.2	-
Th	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-	< 0.1	-
U	< 0.1	-	-	-	< 0.1	-	< 0.1	-

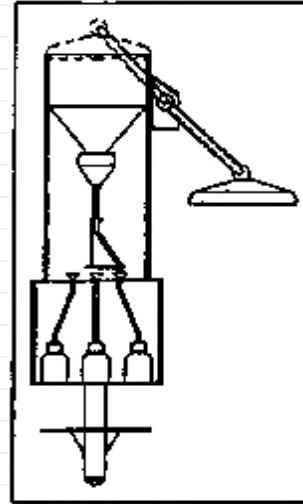
Δειγματοληψία βροχής

Αυτόματος δειγματολήπτης υγρής – ξηρής εναπόθεσης: Αισθητήρας κατακρήμνισης ενεργοποιεί τη δειγματοληψία βροχής.

Το υλικό συλλογής αδρανές: PTFE ή PE (αντικαθίσταται στο έτος)

Καταγράφεται πάντοτε ο όγκος βροχής. Γνωστή είναι επίσης η επιφάνεια του δειγματολήπτη.

Εναπόθεση ΒΜ ή Επιφανειακή συγκέντρωση σε $\mu\text{g m}^{-2}$.



Δειγματοληψία υδάτων

Το νερό είναι **ανομοιογενές** δείγμα (χωρικά και χρονικά).

Η **στρωματοποίηση** ποικίλει με τη ροή, τη θερμοκρασία και τη χημική σύσταση.

Δειγματολήπτες: **Αυτόματοι ή μη αυτόματοι.**

Αυτόματοι δειγματολήπτες:

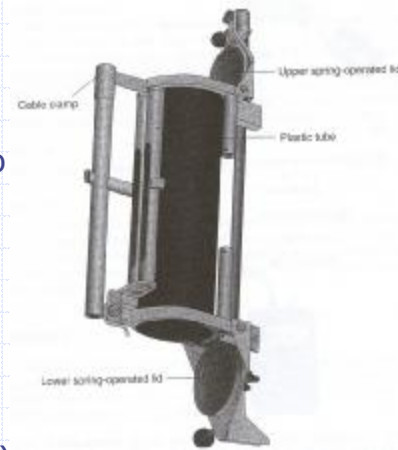
Χρησιμοποιούνται συνήθως σε ποτάμια ή σε σημειακές πηγές (π.χ. έξοδος αποβλήτων) και συλλέγουν δείγματα χρονικά σταθμισμένα (σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα) ή ανάλογα με τη ροή.

Δειγματοληψία υδάτων

Χειροκίνητος δειγματολήπτης για επιφανειακά ή θαλάσσια ύδατα: Αποτελούνται από ένα σωλήνα από αδρανές πλαστικό υλικό γνωστού όγκου (1-30 L).

Χρησιμοποιούνται σε ανοικτά ύδατα (ωκεανοί, πελάγη, λίμνες).

Συγκρατείται με βαθμονομημένο σχοινί (για μέτρηση βάθους) και κλείνει πάνω-κάτω όταν συλλεχθεί το δείγμα.



Δειγματοληψία υδάτων

Ένας **χειροκίνητος δειγματολήπτης** ύδατος θα πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Να έχει αρκετό βάρος ώστε να βυθίζεται ταχύτατα και κάθετα (χωρίς να ολισθαίνει οριζόντια)
2. Να έχει κατάλληλο μηχανισμό κλεισίματος και σφραγίσματος ώστε να μην επιτρέπει τη διαρροή του δείγματος ή την είσοδο του περιβάλλοντος νερού
3. Να είναι αδρανής, ώστε να μη επιμολύνεται το δείγμα
4. Να είναι εύκολος στη χρήση και στην επισκευή, και
5. Να έχει ικανοποιητική χωρητικότητα.

Δειγματοληψία ιζημάτων

Τα ιζήματα δημιουργούνται από την κατακρήμνιση των αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό.

Δρουν ως αποθήκη βαρέων μετάλλων και «καταγράφουν» την ιστορία της υδάτινης στήλης στους πυρήνες του. Το βάθος του πυρήνα είναι ανάλογο του χρόνου.

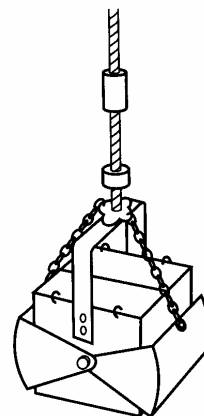
Χρησιμοποιούνται ποικιλία από δειγματολήπτες. Σε μικρά βάθη και για επιφανειακά ιζήματα χρησιμοποιούμε μικρά πλαστικά φτυάρια ή σέσουλες.

Αν γίνει δειγματοληψία πυρήνα μαλακού ιζήματος τότε χρησιμοποιούνται κύλινδροι από PVC και το δείγμα τεμαχίζεται ανάλογα με το βάθος.

Δειγματοληψία ιζημάτων

Για δειγματοληψία σε μεγαλύτερα βάθη, χρησιμοποιούνται:

1. είτε κύλινδροι με μηχανισμό σφραγίσματος πάνω-κάτω και καταγραφή του βάθους για δειγματοληψία πυρήνων,
2. είτε ο δειγματολήπτης ιζήματος *Eckman*, για δειγματοληψία λασπώδους ή αμμώδους ιζήματος από συγκεκριμένο βάθος



Δειγματοληψία χωμάτων

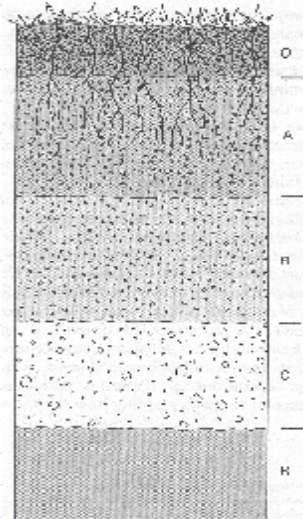
Το χώμα είναι κατεξοχήν ανομοιογενές δείγμα.

L- ή O-οριζοντας: οργανικό τμήμα. Προέρχεται από την αποσύνθεση φυτών και ζώων.

A-οριζοντας: Μίγμα ανόργανης ύλης και οργανικής ύλης από τον O-οριζοντα.

B-οριζοντας: Μικρότερη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.

C-οριζοντας: Σχεδόν απουσιάζει η οργανική ύλη. Βρίσκεται πάνω από τον πετρώδη οριζοντα (**R-οριζοντας**).



Δειγματοληψία χωμάτων

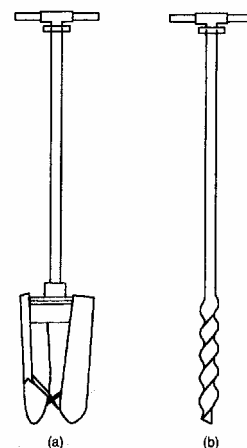
Επιφανειακά δείγματα (χαρακτηριστικά ρύπανσης) συλλέγονται με πλαστικές αξίνες και φαράσια ή κουτάλια.

Το προφίλ του χώματος (πυρήνας) δειγματοληπτείται με κυλίνδρους από PVC (cogers) για μαλακά χώματα, και με τρυπάνια χώματος (augers), για σκληρά χώματα.

Δυο ειδών τρυπάνια υπάρχουν:

(a) Διπλής λεπίδας (twin blade auger)

(b) Σπειροειδή (corkscrew)



ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΦΥΛΑΞΗ

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ:

Τα φίλτρα μετά τη δειγματοληψία φυλάσσονται σε πλαστικά τρυβλία στους 4°C ή και στην κατάψυξη μέχρι 6 μήνες.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΒΡΟΧΗΣ

Συντηρούνται με οξίνιση σε pH < 2 με HNO₃. Μεταφέρονται στο εργαστήριο με φορητά ψυγεία. Φυλάσσονται σε πλαστικά δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας ή πολυπροπυλένιο, στο ψυγείο στους 4°C. Για τα περισσότερα μέταλλα η ανάλυση μπορεί να γίνει μέχρι και 6 μήνες μετά, αλλά επειδή οι συγκεντρώσεις κάποιων τοξικών μετάλλων είναι πολύ χαμηλές (< μg L⁻¹) επιβάλλεται η ανάλυση να γίνει εντός μηνός.

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΦΥΛΑΞΗ

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΔΑΤΩΝ:

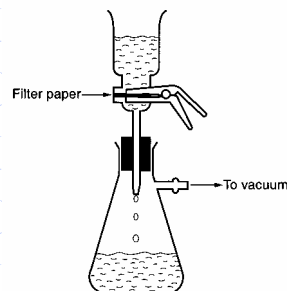
ΓΙΑ ΟΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ: Συντηρούνται με οξίνιση σε pH < 2 με HNO₃ (1,5 mL σε 1L δείγματος). Φυλάσσονται σε πλαστικά δοχεία από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας ή πολυπροπυλένιο, στο ψυγείο στους 4°C.

ΤΟ ΔΙΑΛΥΤΟ ΚΛΑΣΜΑ:

Προηγείται διήθηση (*in situ*) με φίλτρα μεμβρανών 0,45 μm. Συντήρηση-φύλαξη ως ανωτέρω.

ΤΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ:

Το φίλτρο φυλάσσεται σε τρυβλία, ως ανωτέρω.



ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΦΥΛΑΞΗ

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΙΖΗΜΑΤΩΝ:

Τα δείγματα τοποθετούνται σε πλαστικά σακουλάκια ή υάλινα βαζάκια. Μεταφέρονται στο εργαστήριο υπό ψύξη. Ακολουθεί ξήρανση στον αέρα στους 40°C και μετά κοσκίνισμα (2 mm). Τοποθετούνται σε σακουλάκια από πολυαιθυλένιο και συντηρούνται στην κατάψυξη.

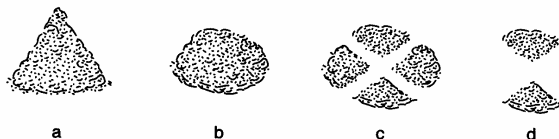
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΩΜΑΤΩΝ:

Αρχικά ακολουθείται παρόμοια πορεία με τα δείγματα ιζημάτων από τη μεταφορά μέχρι την ξήρανση στον αέρα στους 40°C. Επειδή συχνά το δείγμα χώματος είναι έντονα ανομοιογενές πραγματοποιείται κονιορτοποίηση μηχανικά ή χειρωνακτικά.

ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΦΥΛΑΞΗ

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΩΜΑΤΩΝ (συν.):

Τα κονιορτοποιημένα δείγματα πρέπει να αναμιχθούν προσεκτικά με διαδικασία *coning and quartering*:



Φτιάχνουμε έναν κώνο σε γυάλινη επιφάνεια, το συμπιέζουμε για να γίνει επίπεδο, με μια σπάτουλα χωρίζουμε το δείγμα στα τέσσερα και απορρίπτουμε τα δυο απέναντι τμήματα. Τα εναπομείναντα τμήματα αναμιγνύονται και κοσκινίζονται με κόσκινο 2 mm. Τοποθετούνται σε σακουλάκια από πολυαιθυλένιο και συντηρούνται στους 4°C ή στην κατάψυξη.

ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ

Χώνευση ή Εκχύλιση Δείγματος

Τα **στερεά δείγματα** απαιτούν **χώνευση** (digestion) ή **διαλυτοποίηση** (dissolution) με μίγμα οξέων/οξειδωτικών. Χώνευση σημαίνει πλήρη καταστροφή του μητρικού υλικού, ενώ στη διαλυτοποίηση παραμένει υπόλειμμα το οποίο δε μας ενδιαφέρει (θεωρούμε ότι τα βαρέα μέταλλα που προέρχονται από τη ρύπανση δεν εισχωρούν στην κρυσταλλική δομή του μητρικού υλικού, αλλά συνδέονται με αυτό επιφανειακά). Πραγματοποιούνται υπό ατμοσφαιρική πίεση σε θερμαντική πλάκα ή σε θερμαντικούς μανδύες ή υπό πίεση σε κοινά πυριαντήρια ή φούρνους μικροκυμάτων.

Οξέα χώνευσης

HCl (bp 110°C): Διαλυτοποιεί ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, μερικά οξείδια και σουλφίδια. Ασθενές αναγωγικό, δε χρησιμοποιείται για τη χώνευση οργανικής ύλης.

HNO₃ (bp 122°C): Οξειδωτικό, χρησιμοποιείται πιο συχνά όπου δε δρα το HCl, χρήσιμο για τη χώνευση μετάλλων και οργανικής ύλης.

H₂SO₄ (bp 338°C): Παραγωγή πτητικών προϊόντων. Οξειδωτικό, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το HNO₃. ΠΡΟΣΟΧΗ: Δε χρησιμοποιείτε ποτέ σε δοχεία από PTFE.

HClO₄ (bp 203°C): Οι ατμοί του είναι ισχυρό οξειδωτικό της οργανικής ύλης. ΠΡΟΣΟΧΗ: Εκρηκτικό, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση του. Χρήση μετά από κατεργασία με HNO₃.

Οξέα χώνευσης

HF (bp 112°C): Χρησιμοποιείται όταν απαιτείται πλήρη χώνευση πυριτικών δειγμάτων. Σχηματίζονται SiF_6^{2-} .
ΠΡΟΣΟΧΗ: Επικίνδυνο, απαιτείται ιδιαίτερη προφύλαξη κατά τη χρήση του. Δε χρησιμοποιείται ποτέ με γυάλινα σκεύη!

Βασιλικό νερό (μίγμα 1:3 v/v HNO_3 :HCl):

Σχηματίζει το δραστικό ενδιάμεσο NOCl . Προσβάλλει μέταλλα (ακόμη και τα ευγενή), κράματα, θειούχα μεταλλεύματα. Συχνά χρησιμοποιείται για διαλυτοποίηση του δείγματος και το διαλυθέν τμήμα χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα (aqua regia soluble fraction)

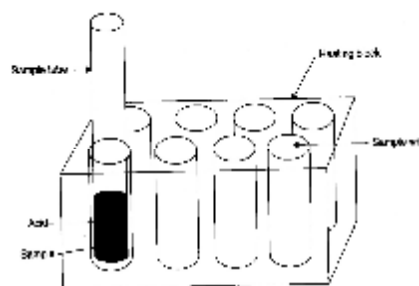
Μέθοδοι χώνευσης

Τα δείγματα χωνεύονται σε δοχεία από TEFLON, PFA ή από χαλαζία (σε ειδικές εφαρμογές)

Χώνευση σε ανοικτά δοχεία (EPA Method 350B):

Απλή, φθηνή, δεν απαιτείται ειδική οργανολογία, αλλά απαιτεί την προσοχή του αναλυτή, έχουμε συχνά επιμολύνσεις και απώλειες πτητικών μετάλλων.

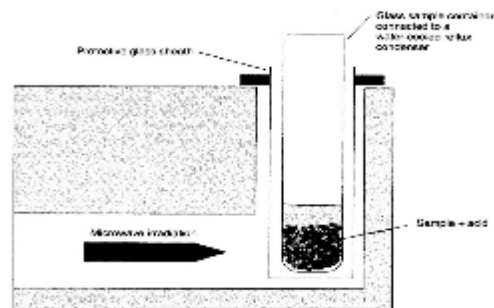
Η χώνευση με θερμαντικό μανδύα επιτρέπει την ταυτόχρονη χώνευση πολλών δειγμάτων (6-24)



Μέθοδοι χώνευσης

Χώνευση σε φούρνους μικροκυμάτων

Εστιασμένος, ανοικτού τύπου φούρνος μικροκυμάτων
(open-focused microwave digestion system)

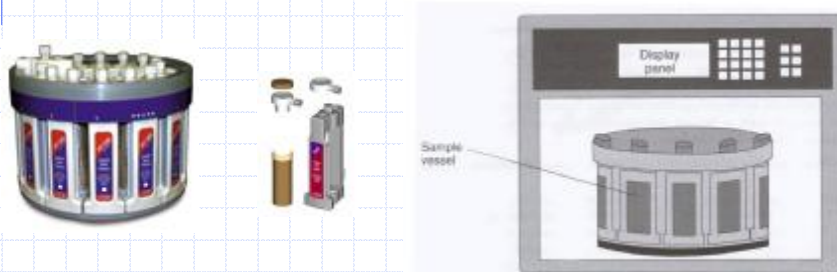


Μέθοδοι χώνευσης

Χώνευση σε φούρνους μικροκυμάτων

Κλειστά συστήματα, ελεγχόμενης πίεσης (μέχρι 800 psi) και θερμοκρασίας (μέχρι 300°C)

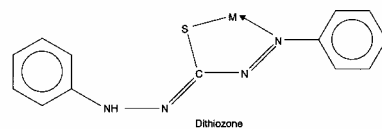
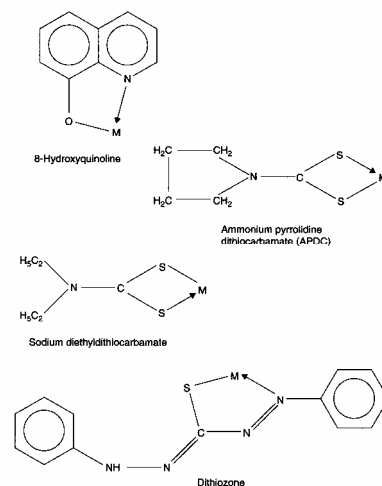
EPA Methods 3051 & 3052



Μέθοδοι εκχύλισης

Στην ανάλυση υδάτων (κυρίως θαλασσινού) πραγματοποιείται εκχύλιση των μετάλλων με τη βοήθεια συμπλεκτικού αντιδραστηρίου σε οργανικό διαλύτη (MIBK) για προσυγκέντρωση ή/και για απομάκρυνση των παρεμποδιστών.

Τα κυριότερα συμπλεκτικά αντιδραστήρια είναι:



Τεχνικές προσδιορισμού

- Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS: FAAS, ETAAS, HGAAS, CVAAS, κ.ά.)
- Φλογοφωτομετρία Ατομικής Εκπομπής (FAES)
- Ατομικός Φθορισμός (AFS)
- Φθορισμός Ακτίνων Χ (XRF)
- Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES)
- Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)
- Βολταμμετρικές τεχνικές

∅ Στην περιβαλλοντική ανάλυση προτιμούμε πολυστοιχειασκές τεχνικές

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

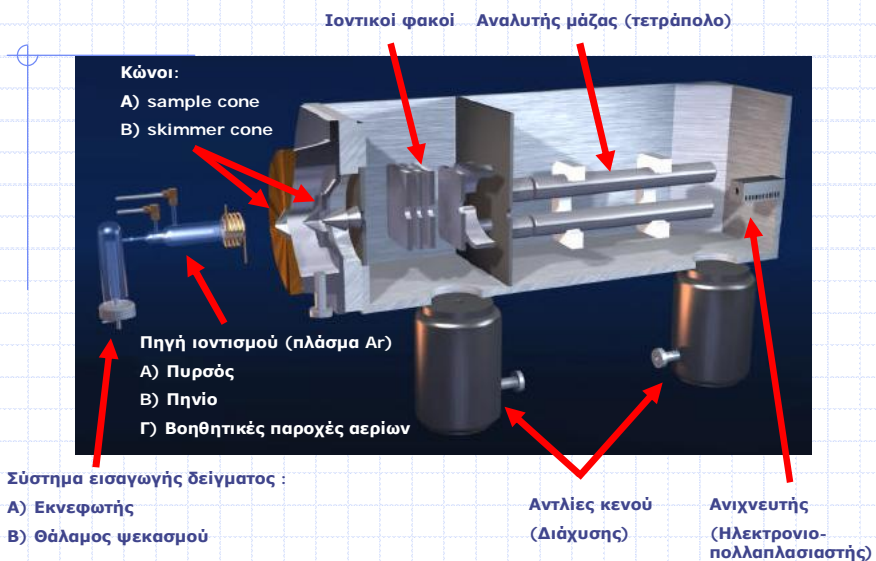
- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- 3) Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- 4) Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

Τα στάδια (1) + (2) πραγματοποιούνται στο ICP

Τα στάδια (3) + (4) πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS

⇒ Συζευγμένη τεχνική : **ICP-MS**

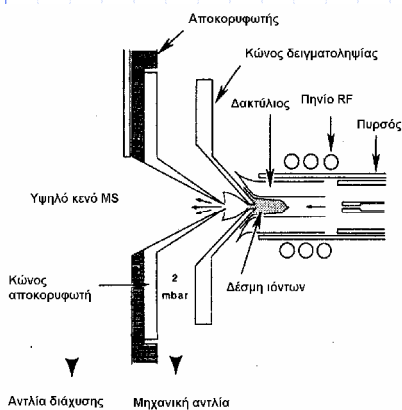
Αρχή λειτουργίας ICP-MS



Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

Στάδιο διαστολής:

Διασύνδεση ICP (ατμ. Πίεση) με QMS (υπό κενό)

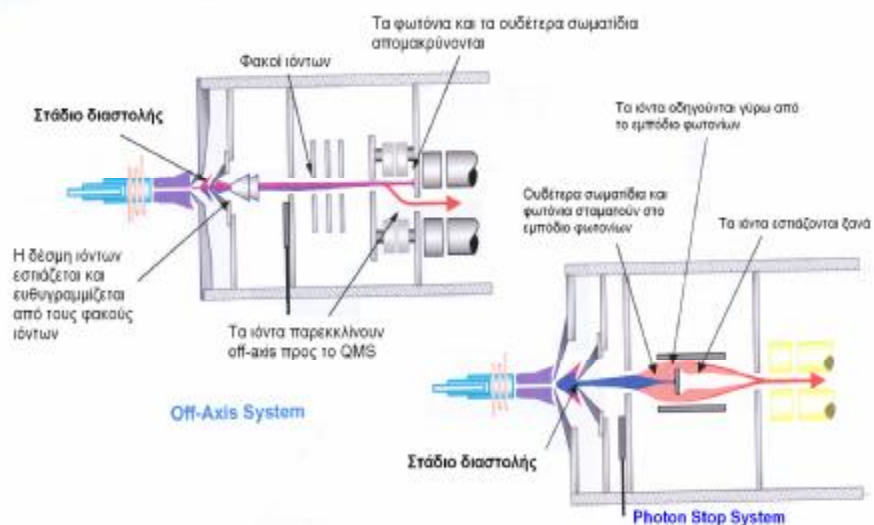


Κώνος δειγματοληψίας: Ni ή Pt
Λόγω διαστολής το αέριο ψύχεται

Ένα τμήμα αερίου από τον **αποκορυφωτή** μεταφέρεται στους **φακούς ιόντων**.

Τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα e^- , τα φωτόνια και τα ουδέτερα σωματίδια με εφαρμογή αρνητικού δυναμικού

Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS



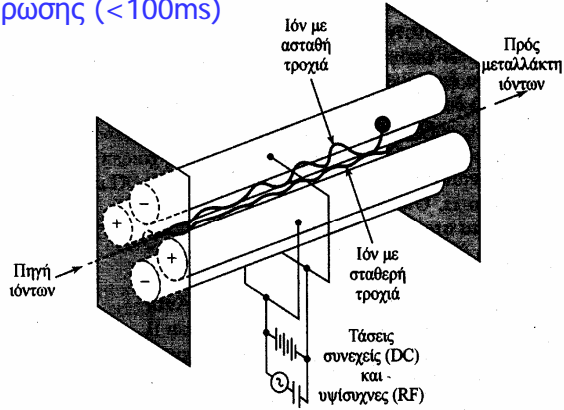
ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

- Μικρό μέγεθος
- Το μικρότερο κόστος
- Υψηλή ταχύτητα σάρωσης (<100ms)

Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο m/z φτάνουν στον μεταλλάκτη ιόντων

Διακριτική ικανότητα: ~1amu

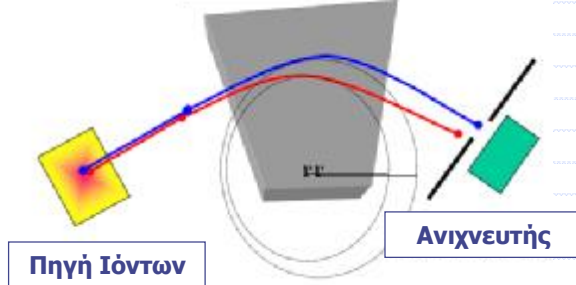
- Φίλτρο μαζών



Τετραπολικό φασματόμετρο μαζών.

Αναλυτές μαγνητικού ή ηλεκτρικού τομέα

Μαγνητικός Αναλυτής

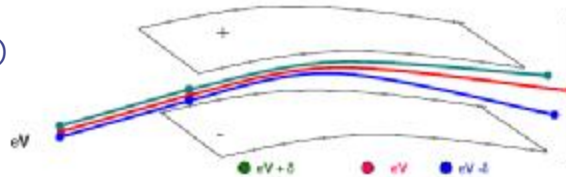


$$m/z = \frac{B^2 r^2 e}{2V}$$

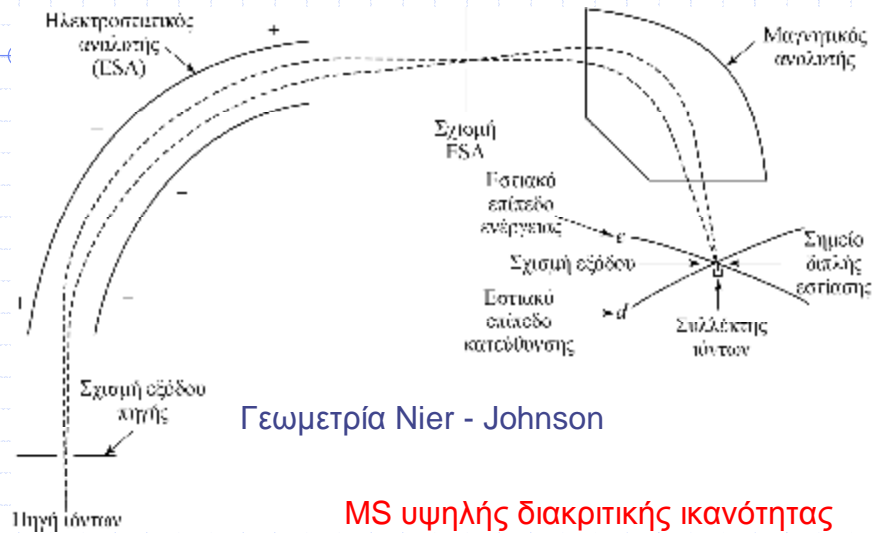
Διαχωρισμός των ιόντων επιτυγχάνεται με σάρωση της έντασης του μαγνητικού πεδίου (V, r: σταθερά)

Φασματόμετρα Απλής Εστίασης (Single focusing MS) [R ≤ 2000]

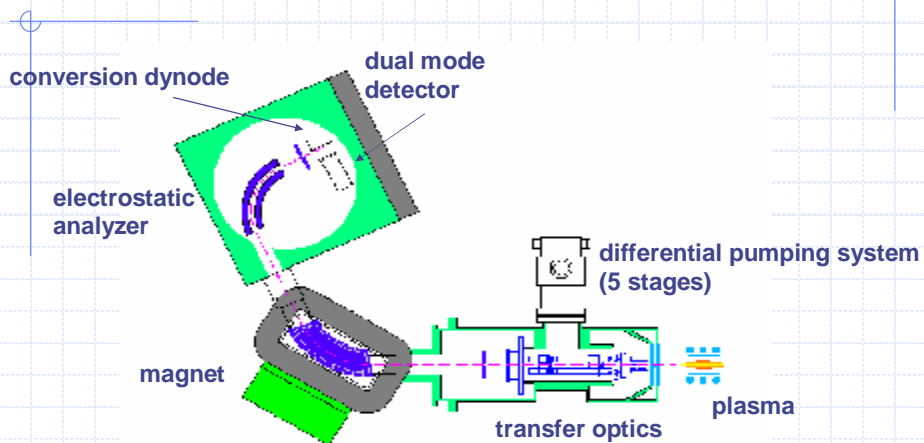
Ηλεκτροστατικός Αναλυτής



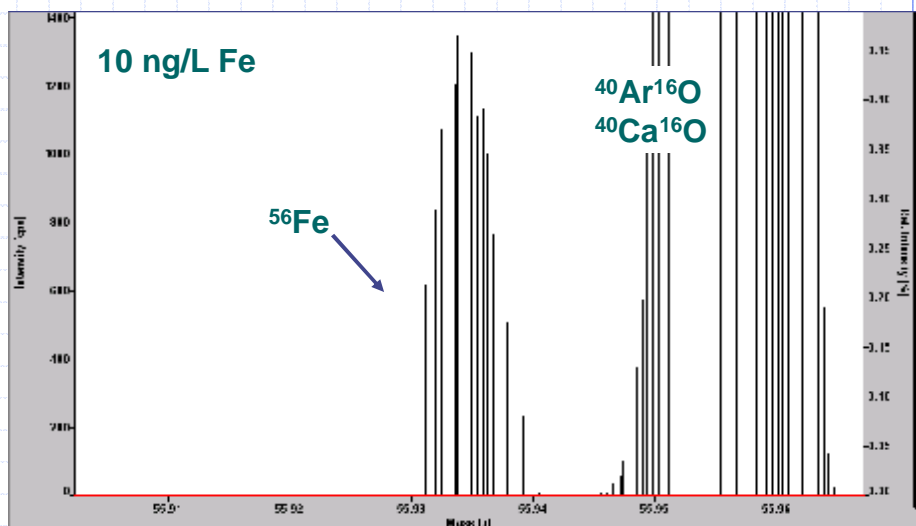
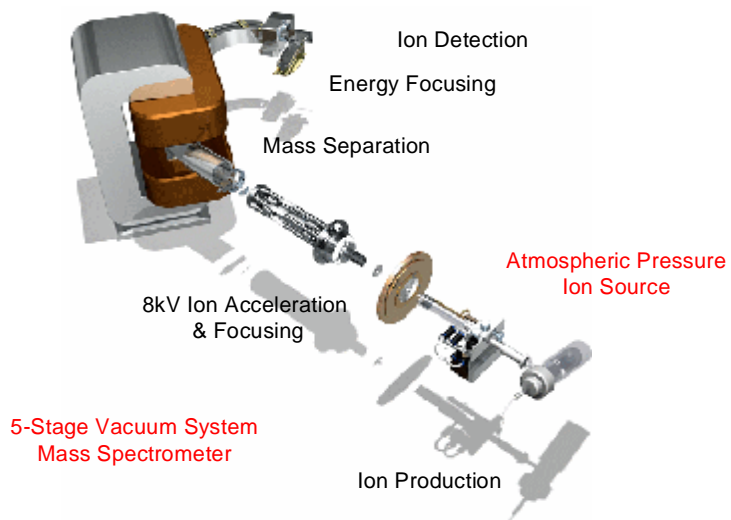
Αναλυτές μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης



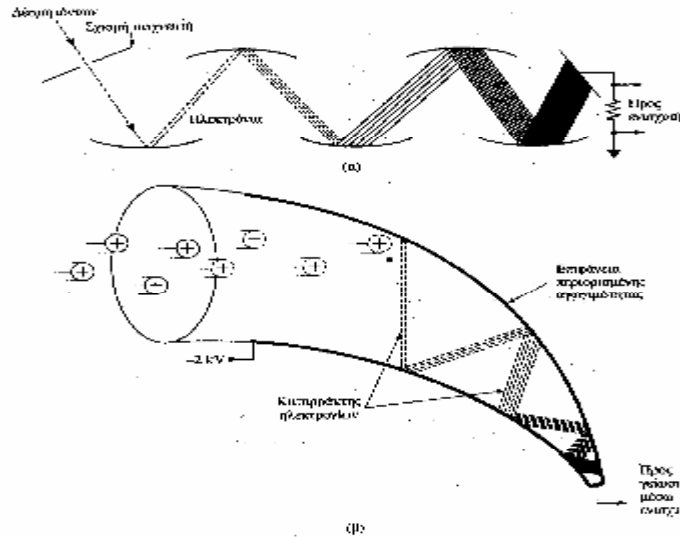
Αναλυτές μαγνητικού τομέα αντίστροφης διπλής εστίασης : (HR)-ICP-SFMS



Schematic of the ELEMENT2 ICP-MS



Μεταλλάκτες: Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές



(α) Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυναδίων. Οι δυνάμεις βρίσκονται σε διαδοχικές ταξινόμησα δυναμικά μέρη διαφέρει τάσης κολλεκτών σταθίων. (β) Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυναδίου.

ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

Πλεονέκτημα ICP-MS: Απλότητα φάσματος

Φασματικές παρεμποδίσεις:

Ισοβαρικές παρεμποδίσεις: $^{40}\text{Ar}^+$ στο $^{40}\text{Ca}^+$

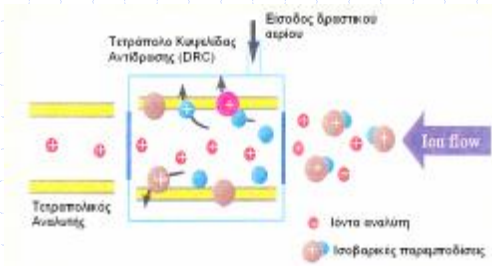
Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$

Μάζα	Πολυατομικό ιόν	Οξύ			Αναλύτης
		HNO_3	HCl	H_2SO_4	
51	ClO^+	0.12	12.0	0.84	V
52	ArC^+ , ArO^+	0.53	1.2	0.71	Cr
53	ClO^+	0.79	43.8	1.75	Cr
54	ArN^+	90.9	108	85.9	Fe, Cr
55	ArNH^+	0.71	0.56	0.84	Mn
56	ArO^+	18.0	15.8	15.1	Fe
57	ArOH^+	29.3	28.4	30.6	Fe
64	SO_2^+	1.26	1.21	480	Zn
66	SO_2^+	0.74	0.52	41.6	Zn
67	SO_2H^+	2.35	2.06	12.9	Zn
75	ArCl^+	0.19	2.1	0.46	As
80	Ar_2^+	1221	1257	1319	Se

Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια: $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ στο $^{56}\text{Fe}^+$

ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ σε ICP-QMS

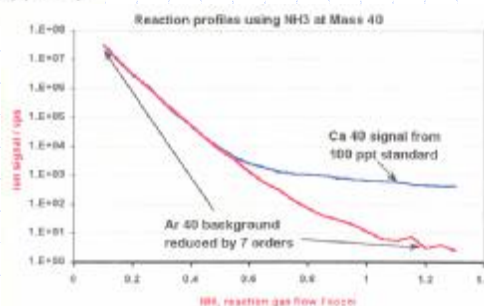
Κυελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



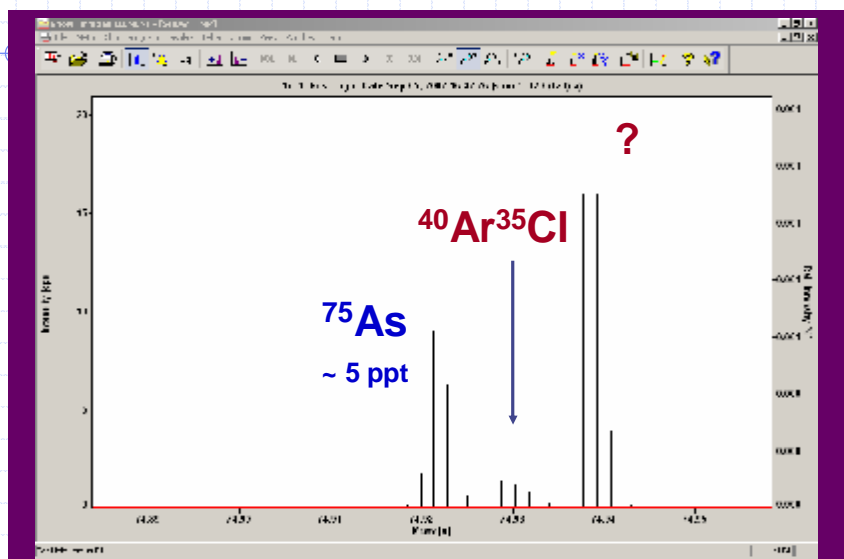
Δραστικά αέρια NH_3 , CH_4 , H_2 , αλλά και He , αντιδρούν με τα πολυατομικά ιόντα.

Άρση παρεμπόδισης ^{40}Ar στο ^{40}Ca με NH_3 :

Μείωση σήματος, αλλά βελτίωση λόγου S/N



(HR) ICP-SF-MS: R=10000



Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS

- **Πολυστοιχειακή** ποσοτική ανάλυση :
73 στοιχεία (> 75% του Περιοδικού Πίνακα)
Καμπύλες ταυτόχρονης βαθμονόμησης για ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία
- Ταχύτατη ημιποσοτική ανάλυση
- Ισοτοπική ανάλυση
- Τεχνική ισοτοπικής αραιώσης: υψηλή ακρίβεια και ανθεκτικότητα
- ✘ Οικονομικά ασύμφορη για ανάλυση ενός μόνο στοιχείου ανά δείγμα (εκτός από ισοτοπική ανάλυση ή ανάλυση σπανίων γαιών)

Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS

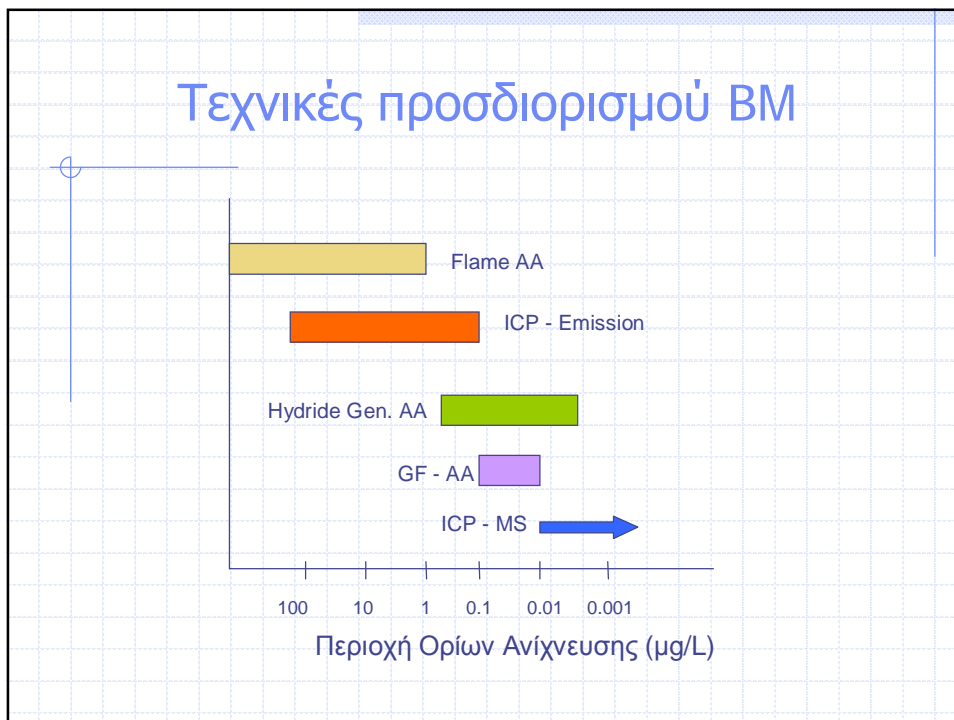
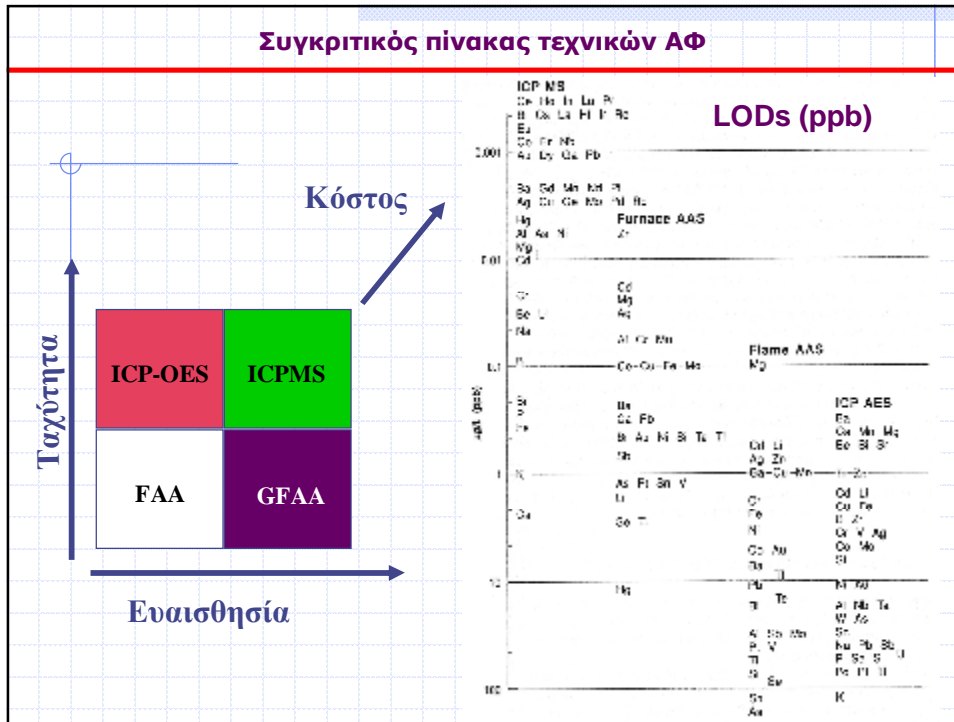
(σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)

Το ICP-MS παρέχει:

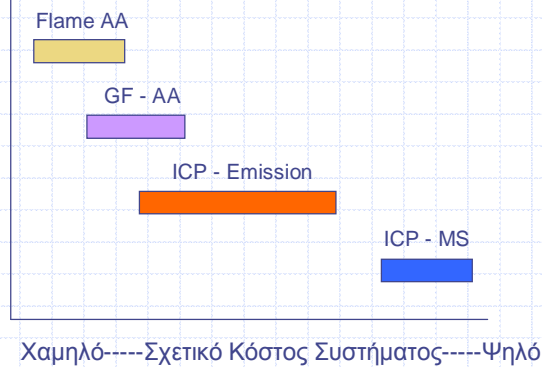
- ∅ Τα **χαμηλότερα** όρια ανίχνευσης (<ppb)
- ∅ Τη **μεγαλύτερη** ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8h
- ∅ **Αποκλειστική δυνατότητα** ισοτοπικής ανάλυσης
- ∅ Ανάλυση **σπανίων γαιών**
- ∅ **Μηδενικές χημικές** παρεμποδίσεις
- ∅ Τη **μεγαλύτερη** δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

Μειονέκτημα:

- ∅ Υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί



Τεχνικές προσδιορισμού ΒΜ



Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Flame AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Ευκολία χειρισμού
- Χαμηλού κόστους
- RSDs 0.3-1%
- Μόνο υγρά δ/τα

GF AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Στερεά δείγματα
- Χημικές παρεμποδίσεις
- Αργή τεχνική

ICP AES:

- Υψηλή θερμοκρασία πλάσματος, προσδιορισμός «δύσκολων» στοιχείων
- Πολυστοιχειακή
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- RSDs 0.5-2%
- Ασφαλής, ταχεία και εύκολη ανάλυση
- Φασματικές παρεμποδίσεις

ICP MS:

- Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- Πολυστοιχειακή
- Ταχεία ημιποσοτική ανάλυση
- Ισοτοπική ανάλυση
- Απλότητα φάσματος
- Ισοβαρικές παρεμποδίσεις
- Υψηλό κόστος

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

ENVIROMETRICS:

Η χρήση στατιστικών μεθόδων και χημειομετρίας για την ανάλυση πολλών περιβαλλοντικών παραμέτρων

§ Διερεύνηση πηγών (source apportionment)

§ Διακυμάνσεις (εποχιακές, κλιματικές, κοκ)

◆ ANOVA

◆ Μη παραμετρικές συσχετίσεις (Spearman)

◆ Παραγοντική Ανάλυση (PCA, Cluster analysis)

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

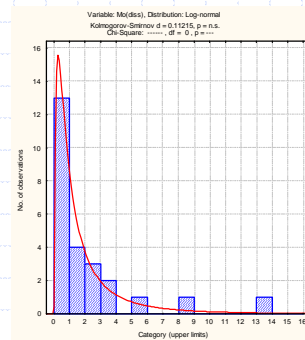
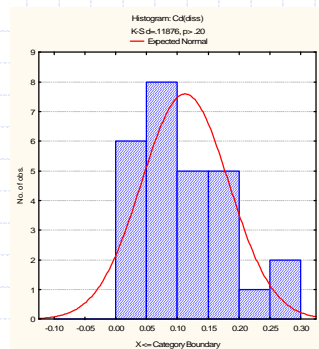


13 μέταλλα: As, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Fe, Mn, V, Mo, Co & Ba
σε 14 σημεία (επιφανειακά νερά)
σε τρεις δειγματοληψίες
→ Ανάλυση διαλυτού και ολικού κλάσματος των μετάλλων
→ **1092 μετρήσεις!**

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

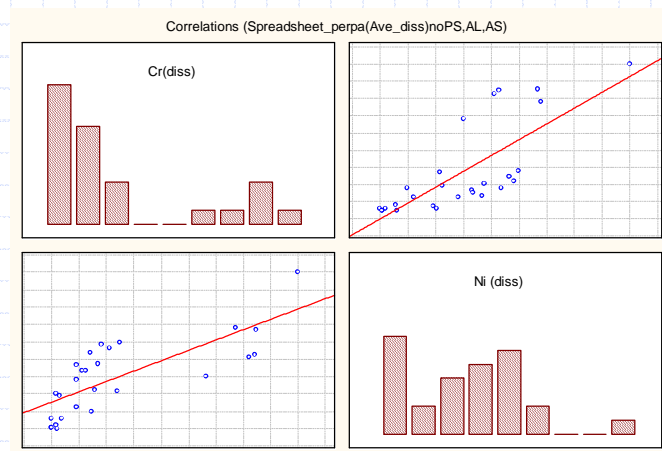
Στατιστική κατανομών:

Κατανομή, Μεση τιμή, διάμεσος, εύρος, τυπική αποκλιση



Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

Μη παραμετρική συσχέτιση: Spearman



Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

ΠΟΛΥΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

...Συνδυάζοντας μεταβλητές

Η ερμηνεία πολλών πολυπαραμετρικών προβλημάτων μπορεί να απλοποιηθεί λαμβάνοντας υπόψη μας όχι μόνο τις αρχικές μεταβλητές, αλλά επίσης και ένα γραμμικό συνδυασμό αυτών. Έτσι μια νέα ομάδα μεταβλητών δημιουργείται, καθεμιά από τις οποίες περιέχει ένα άθροισμα των αρχικών μεταβλητών. Οποιαδήποτε μέθοδος και να χρησιμοποιηθεί γι' αυτό, ο σκοπός είναι να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών και να ληφθεί μια βελτιωμένη αναπαράσταση των αρχικών δεδομένων.

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

Principal Components analysis

(Ανάλυση κυρίων συνιστωσών)

Αποκαλύπτει εκείνες τις μεταβλητές ή συνδυασμό των μεταβλητών που "περιγράφουν" κάποια πρωταρχική και εσωτερική δομή των δεδομένων και που μπορεί να απεικονίζεται σε χημικούς ή φυσικοχημικούς όρους.

Τα δυο βασικά εργαλεία απεικόνισης για την PCA, είναι οι πίνακες των **loadings** και τα **διαγράμματα scores (score-plots)**.

Ο πίνακας των loadings αναδεικνύει την συσχέτιση παλαιών και νέων μεταβλητών και τα φορτία των πρώτων που περιέχονται στις δεύτερες.

Το score-plot χρησιμοποιεί επίσης σαν συντεταγμένες συνήθως τις δυο πρώτες από τις βασικές συνιστώσες και κάθε σημείο του (δείγμα) απεικονίζεται κοντά στα περισσότερο με αυτό συσχετιζόμενα σημεία. Έτσι διαφαίνονται συνήθως οι αρχικές ομάδες δειγματοληψίας (συσχετισεις μεταξύ των μεταβλητών).

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

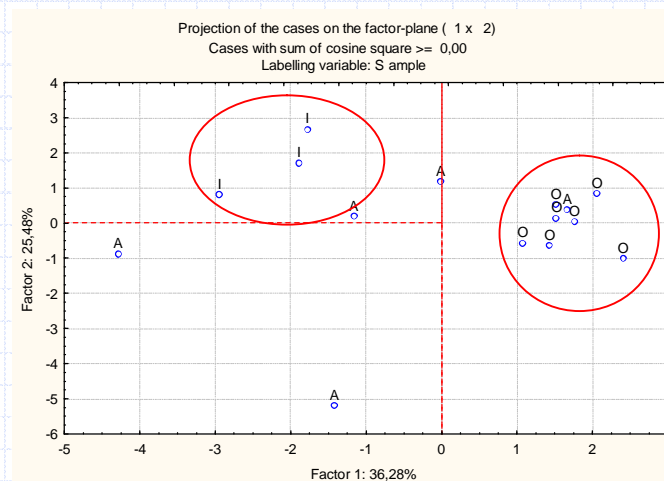
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ο προσδιορισμός 12 μετάλλων (12 μεταβλητές) στους ταμειυτήρες της Αθήνας (Υλική, Μόρνος και Μαραθónας) οδήγησε την μείωση των αρχικών μεταβλητών σε πέντε (5), με τις “φορτίσεις” (loadings) που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
Fe	0,281970	0,850221	0,281330	0,126785	-0,070230
B	-0,167600	0,008121	0,895897	0,382209	0,053035
Al	0,030157	0,801924	-0,135095	-0,043105	-0,330235
V	-0,091260	0,680123	0,281773	0,570247	0,172984
Cr	-0,075931	-0,003373	0,151834	0,967265	0,009215
Mn	0,801908	-0,198170	0,252858	-0,286377	0,258697
Ni	0,471002	0,542764	0,615102	-0,136236	0,101945
Cu	0,063896	0,500499	0,852748	0,047880	-0,015232
Zn	0,940072	0,219372	0,025475	0,035918	0,045663
As	0,376894	-0,085328	0,878137	0,048519	0,132597
Ba	0,433764	-0,698306	-0,105667	0,077245	0,394489
Pb	0,191003	-0,238662	0,111349	0,040096	0,932593
Tot.Var %	36,3	25,5	16,7	8,71	3,89

Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

I: Υλική
O: Μόρνος
A: Μαραθónας



Στατιστική επεξεργασία - Χημειομετρία

Cluster Analysis (Ανάλυση Συστάδων)

Αν και η PCA, μπορεί να αποκαλύψει ομάδες αντικειμένων, δεν αποδεικνύεται πάντα επιτυχής για τον σκοπό αυτό. Αντίθετα η **Cluster analysis (CA)** είναι μια μη επιτηρούμενη (unsupervised) μέθοδος που “αποκαλύπτει” τις εσωτερικές διαφορές ή απλά υπογραμμίζει στοιχεία στην συμπεριφορά των δεδομένων, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομαδοποίηση των αντικειμένων με βάση την “γειτονία” ή την ομοιότητα.

