

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ NO_3^- , NH_3 , NO_2^- ΣΕ ΥΓΡΑ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

ΔΗΜΑΚΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΧΑΝΙΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

2003

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1.1 Το άζωτο στα νερά.....	4
1.2 Απομάκρυνση του άζωτου από τα αποβλήτα	5
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΝΙΤΡΙΚΩΝ, ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΣΕ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	8
2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΝΙΤΡΙΚΩΝ.....	8
2.1.1 Φωτομετρική μέθοδος.....	8
2.1.2 Μέθοδος ανάλυσης με κρίμα Devarda.....	8
2.1.3 Μέθοδος αναγωγής με Cd.....	9
2.1.4 Ιοντική χρωματογραφία	9
2.1.5 Ηλεκτρόδιο νιτρικών.....	10
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΑΜΜΩΝΙΑΣ.....	10
2.2.1 Φωτομετρικές μέθοδοι.....	10
2.2.2 Ογκομετρική μέθοδος	11
2.2.3 Ηλεκτρόδιο αμμωνίας.....	11
2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΝΙΤΡΩΔΩΝ.....	12
2.3.1 Φωτομετρική μέθοδος.....	12
2.3.2 Ιοντική χρωματογραφία	12
2.3.3 Ηλεκτρόδια νιτρωδών.....	12
3. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	14
3.1 ΟΡΟΛΟΓΙΑ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ.....	14
3.2 ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΙΟΝΤΩΝ (Ε.Η.Ι.).....	17
3.1.1 Ιστορική αναδρομή	18
3.1.2 Κατηγορίες Ε.Η.Ι.	18
3.1.3 Αρχή λειτουργίας Ε.Η.Ι.	19
3.1.4 Κατασκευή Ε.Η.Ι.....	21
3.1.5 Επιλεκτικό ηλεκτρόδιο νιτρικών στερεάς επαφής.....	23
3.2 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ.....	24
3.2.2 Κατασκευή ηλεκτροδίου.....	27
3.2.3 Αρχή λειτουργίας ποτενσιομετρικών ηλεκτροδίων αερίων.....	27

4. ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΘΕΤΗΣ ΡΟΗΣ (CROSS FLOW FILTRATION).....	30
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	30
4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΣΗΣ ΚΑΘΕΤΗΣ ΡΟΗΣ.....	31
4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	33
5. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	35
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	36
6.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	36
6.1.1 Υλικά - Μέθοδοι.....	36
6.1.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	38
6.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	48
6.2.1 Υλικά - Μέθοδοι.....	48
6.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	52
6.3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	58
6.3.1 Υλικά - Μέθοδοι.....	58
6.3.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	60
6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	64
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	65
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	69

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το άζωτο στα νερά

Ο έλεγχος της ποιότητας του νερού σε ένα οποιοδήποτε υδατικό σύστημα (λίμνη, υδατοκαλλιέργεια, ιχθυοκαλλιέργεια, βιολογικό καθαρισμό) είναι σημαντικός.¹ Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του νερού αποτελούν ορισμένες μορφές του αζώτου. Οι κυρίαρχες μορφές του αζώτου είναι οργανικό άζωτο, νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνία (NH_3 ή NH_4^+). Η παρακολούθηση των επιπέδων ορισμένων εξ' αυτών των ενώσεων στα νερά παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον εξαιτίας των επιπτώσεων που έχουν τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην υγεία.^{2,3}

- Τα νιτρικά είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό και είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών. Αποτελούν τροφή για το φυτοπλαγκτόν, υδρόβια φυτά και φύκη τα οποία στη συνέχεια τρώγονται από τα ψάρια.. Παρότι τα νιτρικά από μόνα τους δεν είναι τοξικά, η μετατροπή τους σε νιτρώδη είναι ένα σημαντικό πρόβλημα καθώς τα νιτρώδη είναι ιδιαίτερα τοξικά.⁴

- Τα νιτρώδη ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μερικά ppm) είναι ιδιαίτερα τοξικά. Η τοξικότητα τους οφείλεται και στην ικανότητα τους να προκαλούν μεταλλάξεις στον ανθρώπινο οργανισμό λόγω απαμίνωσης βάσεων του DNA (αδενίνη, γουανίνη, θυμίνη, κυτοσίνη) σε όξινο περιβάλλον όπως για παράδειγμα το στομάχι του ανθρώπου. Επίσης οδηγούν στο σχηματισμό καρκινογόνων ενώσεων κατά την αντίδρασή τους με αμίνες και αμίδια. Αντιδρούν με την αιμοσφαιρίνη του ανθρώπινου αίματος για να παράγουν την μεθαιμοσφαιρίνη, η οποία περιορίζει την ικανότητα των ερυθροκυττάρων να μεταφέρουν οξυγόνο. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται σύνδρομο του “μπλε μωρού” επειδή η μύτη και οι άκρες των αυτιών παίρνουν μπλε χρώμα εξαιτίας της έλλειψης οξυγόνου. Αυτή η ασθένεια είναι ιδιαίτερα σοβαρή στην περίπτωση των νηπίων, διότι δεν έχουν το ένζυμο για να διορθώσουν αυτή την κατάσταση. Πηγάδια που έχουν μολυνθεί από υπονόμους ή γεωργικά απόνερα, αποτελούν σημαντικό πρόβλημα σε μερικές περιοχές εξαιτίας της πιθανής ύπαρξης υψηλών επιπέδων νιτρωδών και της επακόλουθης αύξησης του κινδύνου για την ασθένεια του “ μπλε μωρού ”.^{4,5,6}

Τα νιτρώδη μπορούν να προκαλέσουν στα ψάρια μια παρόμοια ασθένεια, αυτήν του “καφέ αίματος”. Τα νιτρώδη εισέρχονται στο αίμα και μετατρέπουν την αιμοσφαιρίνη σε μεθαιμοσφαιρίνη δίνοντας στο αίμα ένα καφέ χρώμα. Η μεθαιμοσφαιρίνη έχει περιορισμένη ικανότητα δέσμευσης και μεταφοράς οξυγόνου με αποτέλεσμα τα ψάρια να μη προσλαμβάνουν οξυγόνο ακόμα και αν τα επίπεδα οξυγόνου στο νερό είναι υψηλά. Τα νιτρώδη έχουν σχετικά μικρό χρόνο ζωής στο νερό επειδή γρήγορα μετατρέπονται σε νιτρικά από βακτήρια.

- Η αμμωνία είναι η πιο ασταθής μορφή αζώτου στα νερά. Συναντάται στα νερά σε δυο μορφές: αμμωνιακά ιόντα, NH_4^+ , ή αέρια αμμωνία, NH_3 . Η κυρίαρχη μορφή εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Η παρουσία της αμμωνίας στα νερά μπορεί να είναι ανεπιθύμητη γιατί έχει επιπτώσεις στο οικοσύστημα. Καταναλώνει οξυγόνο με αποτέλεσμα να μειώνει το BOD (βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο) στο νερό. Η ελάττωση του BOD είναι σημαντικό πρόβλημα στα υδατικά οικοσυστήματα καθώς η διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου είναι απαραίτητη για την επιβίωση ανώτερων μορφών ζωής στα νερά. Επίσης οδηγεί σε ανεξέλεγκτη ανάπτυξη φυκών (ευτροφισμός). Η αμμωνία είναι ιδιαίτερα τοξική στα ψάρια και σε άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης μπορεί να επηρεάσει την ανθρώπινη υγεία. Τοξικές συγκεντρώσεις αμμωνίας στον ανθρώπινο οργανισμό μπορούν να προκαλέσουν απώλεια ισορροπίας, κώμα ακόμα και θάνατο.^{2,7,8}

1.2 Απομάκρυνση του αζώτου από τα απόβλητα

Η σημασία της απομάκρυνσης όλων των μορφών του αζώτου από τα λύματα (αστικά και βιομηχανικά) πριν από τη διάθεσή τους στο φυσικό αποδέκτη έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία τα τελευταία χρόνια. Νομοθετικά πλαίσια έχουν τεθεί για τον έλεγχο των επιπέδων του αζώτου. Οι μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ενώσεων του αζώτου στις εκροές των εγκαταστάσεων του βιολογικού καθαρισμού στην Ελλάδα είναι οι εξής:⁹

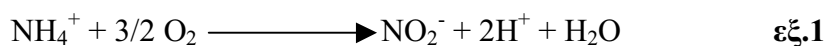
NO_3^- : 60 ppm

NH_3 : 15 ppm

NO_2^- : 1 ppm

Κατάλληλες διεργασίες έχουν αναπτυχθεί για την αφαίρεση ενώσεων του αζώτου από τα υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση του αζώτου πραγματοποιείται με τις εξής μεθόδους.^{10,11}

- Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη διήθηση, την απαέρωση της αμμωνίας σε αλκαλικό περιβάλλον (pH > 11), την ηλεκτροδιάλυση και την αντίστροφη ώσμωση.
- Στις χημικές μεθόδους διακρίνουμε τη χλωρίωση μετατροπής, τη χημική ιζηματοποίηση, την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και την επιλεκτική ιοντοαλλαγή για τα ιόντα αμμωνίου και νιτρικών. Η χρήση όμως των μεθόδων αυτών είναι αρκετά περιορισμένη εξαιτίας των δυσκολιών λειτουργίας και συντήρησης που συχνά παρουσιάζονται στις μονάδων επεξεργασίας.
- Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν τη συνδυασμένη διαδικασία της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης κατά την οποία το άζωτο αφομοιώνεται από μικροοργανισμούς. Η διαδικασία της νιτροποίησης αποτελείται από δυο διαδοχικά ενζυματικά στάδια. Αρχικά λαμβάνει χώρα η μετατροπή των αμμωνιακών ιόντων σε νιτρώδη από βακτήρια του γένους *Nitrosomas*.



Σε δεύτερο στάδιο τα νιτρώδη μετατρέπονται σε νιτρικά από ομάδα βακτηρίων που ονομάζεται *Nitrobacter*.



Και τα δυο βακτήρια είναι αερόβια δηλαδή απαιτείται η παρουσία οξυγόνου για να λειτουργήσουν.

Κατά την απονιτροποίηση τα νιτρικά μετατρέπονται σε αέριο άζωτο μέσω της απονιτροποίησης με τη βοήθεια βακτηρίων του γένους *Pseudomonas*. Οι οργανισμοί αυτοί διασπών τα νιτρικά για να παράγουν οξυγόνο. Κατα τη διαδικασία αυτή τα νιτρικά αρχικά ανάγονται σε νιτρώδη, εν συνεχεία σε οξειδία του αζώτου και τελικά σε άζωτο.



Τα βακτήρια αυτά είναι αναερόβια και δρουν απουσία οξυγόνου.

Η χρήση των μεθόδων αυτών είναι ιδιαίτερα ελκυστική τόσο για τους μηχανικούς-σχεδιαστές των μονάδων επεξεργασίας όσο και για τους υπεύθυνους λειτουργίας των

μονάδων αυτών λόγω του χαμηλού κόστους λειτουργίας τους, της υψηλής απόδοσης που επιτυγχάνουν και της μη προσθήκης χημικών τα οποία επιβαρύνουν την περαιτέρω επεξεργασία των υγρών λυμάτων.

Τα τελευταία χρόνια, οι πιο διαδεδομένες τεχνολογίες για τη βιολογική απομάκρυνση του αζώτου από τα υγρά απόβλητα βασίζονται στη διεργασία της ενεργοποιημένης ιλύος (activated sludge). Η βασική αρχή αυτής της διεργασίας είναι ότι το απόβλητο έρχεται σε επαφή με μικτό μικροβιακό πληθυσμό μέσα σε αεριζόμενο και αναδευόμενο σύστημα παράγοντας νέα κύτταρα και προϊόντα αναπνοής. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα στις δεξαμενές αερισμού (παράρτημα – σχήμα Α) . Η λειτουργία των δεξαμενών αυτών είναι περιοδική δηλαδή ο αερισμός των δεξαμενών πραγματοποιείται ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Κατά τον αερισμό λαμβάνει χώρα η νιτροποίηση ενώ όταν σταματά ο αερισμός λαμβάνει χώρα η απονιτροποίηση. Κατά τη νιτροποίηση πραγματοποιείται μετατροπή του αμμωνιακού αζώτου σε νιτρικά και κατά την απονιτροποίηση τα νιτρικά μετατρέπονται σε αέριο άζωτο. Στη συνέχεια το υγρό απόβλητο μεταφέρεται στη δεξαμενή καθίζησης όπου η μικροβιακή μάζα διαχωρίζεται από το επεξεργασμένο απόβλητο με κατακάθιση λόγω βαρύτητας. Το υπερκείμενο υγρό, από το στάδιο διαχωρισμού, αποτελεί το καθαρισμένο υγρό απόβλητο το οποίο χλωριώνεται και διατίθεται στο φυσικό αποδέκτη.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΝΙΤΡΙΚΩΝ, ΑΜΜΩΝΙΑΣ ΚΑΙ ΝΙΤΡΩΔΩΝ ΣΕ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

2.1 Μέθοδοι προσδιορισμού νιτρικών

Ο προσδιορισμός των νιτρικών σε νερά και απόβλητα είναι δύσκολη διαδικασία εξαιτίας των σχετικά περίπλοκων διεργασιών που απαιτούνται, των παρεμποδίσεων από διάφορες ουσίες και το περιορισμένο εύρος ανάλυσης που παρουσιάζουν οι διάφορες τεχνικές. Οι σημαντικότεροι μέθοδοι προσδιορισμού των νιτρικών ιόντων σύμφωνα με την 20^η έκδοση των Standard Methods of Water and Wastewater Analysis είναι οι εξής : α) η φωτομετρική μέθοδος β) η μέθοδος αναγωγής με κράμα Devarda γ) η μέθοδος αναγωγής με Cd δ) η ιοντική χρωματογραφία και ε) τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων.

2.1.1 Φωτομετρική μέθοδος

Κατά τη μέθοδο αυτή το χρωμοτροπικό οξύ (4,5 – διύδροξυ-2,7 ναφθαλινο δισουλφονικό οξύ) αντιδρά με τα νιτρικά και δίνει προϊόν κίτρινου χρώματος που απορροφά στα 410 nm. Το έγχρωμο προϊόν αναπτύσσει το μέγιστο σε 10 λεπτά και είναι σταθερό για 24 ώρες. Βασικό πρόβλημα αυτής της μεθόδου αποτελεί η μεγάλη θερμοκρασία που δημιουργείται κατά την αντίδραση και γι' αυτό χρειάζεται ψύξη. Παρεμποδίσεις υπάρχουν από τα ιόντα του Fe (III) και Cr (III) τα οποία αναπτύσσουν επίσης κίτρινο χρωματισμό. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 0.5 έως 20 ppm.

2.1.2 Μέθοδος ανάλυσης με κράμα Devarda

Με τη μέθοδο αυτή τα NO_3^- και τα NO_2^- ανάγονται σε NH_3 , σε αλκαλικό περιβάλλον εν θερμώ με τη βοήθεια του κράματος Devarda (50% Cu, 45% Al και 5% Zn). Η αναγωγή αυτή

γίνεται σε αποστακτική συσκευή Kjeldahl και η NH_3 που παράγεται αποστάζει και συλλέγεται σε φιάλη που περιέχει περίσσεια πρότυπου διαλύματος βορικού οξέος. Η αμμωνία προσδιορίζεται συνήθως ογκομετρικά στο διάλυμα του βορικού οξέος. Επειδή η NH_3 και τα NO_2^- που υπάρχουν στο δείγμα προσδιορίζονται ταυτόχρονα, πρέπει να έχει προηγηθεί ο προσδιορισμός τους με άλλη μέθοδο και να αφαιρούνται από την τελική μέτρηση. Το όριο ανίχνευσης των νιτρικών με αυτή τη μέθοδο είναι 2 ppm.

2.1.3 Μέθοδος αναγωγής με Cd

Αρχικά στο δείγμα προστίθεται NH_4Cl και μετά διέρχεται από μια ειδικά παρασκευασμένη στήλη που περιέχει κράμα του Cd με Cu. Κατά τη διέλευσή τους τα NO_3^- ανάγονται ποσοτικά σε NO_2^- . Τα NO_2^- που παράγονται υφίστανται διαζώτωση με σουλφανιμίδιο και σύζευξη με N-(1-νάφθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη. Η απορρόφηση του έγχρωμου προϊόντος μετράται στα 540 nm. Η ποσότητα των νιτρικών υπολογίζεται μετά την αφαίρεση της ποσότητας των ενδογενών NO_2^- . Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 0.44 έως 4.4 ppm.

2.1.4 Ιοντική χρωματογραφία

Η μέθοδος αυτή έχει συγκαταλεχθεί στις πρότυπες μεθόδους τα τελευταία χρόνια αλλά βρίσκει όλο και περισσότερη εφαρμογή. Στηρίζεται στο διαχωρισμό ανιόντων με έκλυση μέσα από στήλη πακεταρισμένη με ανιοανταλλακτική ρητίνη. Η διαδικασία αυτή απαιτεί επίπονη προεπεξεργασία όταν χρησιμοποιείται σε δείγματα αποβλήτων. Αρχικά απομακρύνονται τα στερεά σωματίδια με φίλτρο διαμέτρου πόρων 0.45 μm . Στη συνέχεια το δείγμα περνάει από ειδικές στήλες για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης και άλλων ουσιών. Η μέθοδος αυτή δίνει πολύ καλά αποτελέσματα, αλλά απαιτεί ακριβή οργανολογία. Χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 0.1 έως 60 ppm.

2.1.5 Ηλεκτρόδιο νιτρικών

Για την ανάλυση νιτρικών χρησιμοποιείται επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων. Συνοπτικά μπορούμε να πούμε ότι η αρχή λειτουργίας του ηλεκτροδίου στηρίζεται στην ανάπτυξη δυναμικού μεμβράνης, δηλαδή διαφοράς δυναμικού μεταξύ δυο διαλυμάτων, που βρίσκονται στις δυο πλευρές μιας ηλεκτροχημικής μεμβράνης. Η τιμή της διαφοράς δυναμικού εξαρτάται από τις ενεργότητες των ιόντων στα δυο διαλύματα. Πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η απλή μεθοδολογία, η φθινή οργανολογία, το χαμηλό κόστος ανάλυσης και το γεγονός ότι είναι πολύ εύκολη η χρήση τους σε αυτοματοποιημένα συστήματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις η μέθοδος παρουσιάζει μερικά μειονεκτήματα όπως κακή επιλεκτικότητα, μικρή αναπαραγωγικότητα στις μετρήσεις και μικρό χρόνο ζωής του ηλεκτροδίου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 2 έως 600 ppm. Επειδή είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, η θεωρία που διέπει τη λειτουργία των επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.

2.2 Μέθοδοι προσδιορισμού αμμωνίας

Οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της μεθόδου μέτρησης της αμμωνίας είναι η συγκέντρωση της αμμωνίας και η παρουσία παρεμποδίζουσων ουσιών. Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται τα δείγματα χρειάζονται προετοιμασία όπως ρύθμιση του pH, απόσταξη, φιλτράρισμα, κ.α. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αμμωνίας σύμφωνα με την 20^η έκδοση των Standard Methods of Water and Wastewater Analysis είναι οι εξής: α) φωτομετρικές μέθοδοι β) ογκομετρικές μέθοδοι και γ) ηλεκτρόδιο αμμωνίας. Η ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται σε εργαστηριακές μετρήσεις αλλά δε συγκαταλέγεται ακόμα στις πρότυπες μεθόδους.

2.2.1 Φωτομετρικές μέθοδοι

Η πιο γνωστή φωτομετρική μέθοδος είναι η *indophenol blue*. Αμμωνία, φαινόλη και υποχλωριώδες νάτριο αντιδρούν παρουσία άλατος του μαγνησίου δίνοντας την ινδοφαινόλη ,

μια ένωση με έντονο μπλε χρώμα που απορροφά στα 630 nm. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 0.01 έως 1.2 ppm.

Μια ακόμα φωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η Nessler. Το αντιδραστήριο Nessler (K_2HgI_4) αντιδρά με την αμμωνία που βρίσκεται στο δείγμα (υπό ισχυρά αλκαλικές συνθήκες) προς παραγωγή κίτρινου προϊόντος του οποίου η απορρόφηση μετράται στα 425nm. Συνήθως προστίθεται και EDTA ή Rochelle salt ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) για την απομάκρυνση παρεμποδιζόντων ιόντων όπως Ca^{2+} και Mg^{2+} . Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις από 0.03 έως 6 ppm.

2.2.2 Ογκομετρική μέθοδος

Το δείγμα τιτλοδοτείται με 0.02N H_2SO_4 έως ότου το χρώμα του δείκτη μεταβληθεί.. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για συγκεντρώσεις αμμωνίας μεγαλύτερες από 5 ppm.

2.2.3 Ηλεκτρόδιο αμμωνίας

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ηλεκτρόδιο αερίων. Τα ηλεκτρόδια αυτά χρησιμοποιούν μια υδρόφοβη, περατή από αέρια μεμβράνη που διαχωρίζει το δείγμα από το εσωτερικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου του ηλεκτροδίου. Με τη βοήθεια ισχυρής βάσης, αυξάνεται το pH του δείγματος σε τιμή πάνω από 11, με αποτέλεσμα τα αμμωνιακά ιόντα του δείγματος να μετατρέπονται σε αέρια αμμωνία. Η αμμωνία διαχέεται μέσω της μεμβράνης μέσα στο εσωτερικό διάλυμα προκαλώντας μεταβολές στο pH του εσωτερικού διαλύματος. Αυτές οι μεταβολές παρακολουθούνται με ένα ηλεκτρόδιο pH το οποίο βρίσκεται μέσα στο εσωτερικό διάλυμα. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, και για το λόγο αυτό λεπτομέρειες για την λειτουργία αυτών των ηλεκτροδίων αναφέρονται παρακάτω.

2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού νιτρωδών

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται πρέπει να έχει χαμηλό όριο ανίχνευσης καθώς οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών στα απόβλητα είναι συνήθως μικρότερες από 1 ppm. Οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιείται σύμφωνα με την 20^η έκδοση των Standard Methods of Water and Wastewater Analysis είναι η φωτομετρική, η ιοντική χρωματογραφία και τα ηλεκτρόδια νιτρωδών

2.3.1 Φωτομετρική μέθοδος

Το δείγμα υφίσταται διαζώτωση με σουλφανιμίδιο και σύζευξη με N-(1-νάφθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη, παράγοντας μια ένωση με έντονο κόκκινο χρώμα που απορροφά στα 543nm. Η μέθοδος αυτή έχει όριο ανίχνευσης 0.02 ppm. Παρεμποδίσεις προκαλούνται από την παρουσία NCl_3 το οποίο προσδίδει επίσης κόκκινο χρώμα στο δείγμα. Ιόντα τα οποία προκαλούν καταβύθιση είναι τα Sb^{3+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^{2+} και πρέπει να μην είναι παρόντα στο δείγμα.

2.3.2 Ιοντική χρωματογραφία

Η μέθοδος αυτή έχει συγκαταλεχθεί στις πρότυπες μεθόδους τα τελευταία χρόνια. Ο προσδιορισμός των νιτρωδών γίνεται με την χρήση στήλης ανιοανταλλακτικής ρητίνης. Απαιτεί επίπονη προεπεξεργασία όταν χρησιμοποιείται σε δείγματα αποβλήτων. Η μέθοδος παρουσιάζει όριο ανίχνευσης (0.1ppm) και σημαντικά της μειονεκτήματα είναι η επίπονη προετοιμασία των δειγμάτων και η ακριβή οργανολογία

2.3.3 Ηλεκτρόδια νιτρωδών

Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων^{12,13} και ηλεκτρόδια αερίων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συγκεντρώσεις από 0.2 έως 65 ppm. Χρειάζεται ωστόσο ιδιαίτερη προσοχή καθώς η λειτουργία του αισθητήρα επηρεάζεται από

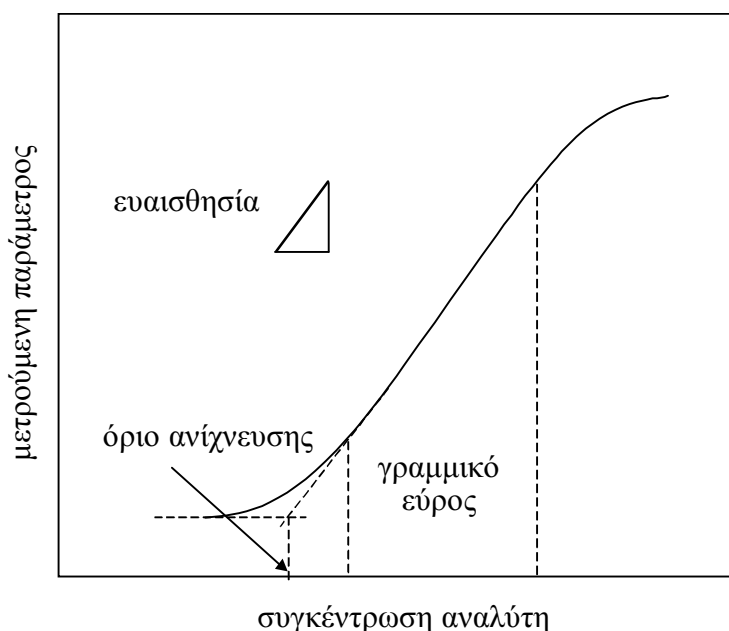
παρεμποδίζουσες ουσίες. Συχνά χρησιμοποιούνται ειδικά διαλύματα για την καταστολή της δράσης των παρεμποδίζουσων ουσιών.

3. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Ποτενσιομετρία είναι το πεδίο της ηλεκτροαναλυτικής χημείας, στο οποίο μετράται το δυναμικό ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου σε συνθήκες αμελητέου ηλεκτρικού ρεύματος ($I \leq 10^{-10}$ A).¹⁴ Το μετρούμενο δυναμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μιας αναλυτικής ποσότητας με σκοπό τη λήψη αναλυτικών πληροφοριών για τη χημική σύσταση του δείγματος. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δυο ειδών ποτενσιομετρικοί αισθητήρες: α) επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (E.H.I.) και β) ηλεκτρόδια αερίων

3.1 Ορολογία – Χαρακτηριστικά ποιότητας χημικών αισθητήρων

Σε κάθε τεχνική πρέπει να υπάρχουν κάποια κριτήρια που να την αξιολογούν και να επιτρέπουν τη σύγκριση με άλλες τεχνικές. Οι κυριότερες παράμετροι που περιγράφουν τα χαρακτηριστικά ποιότητας των αισθητήρων είναι οι εξής:^{14,15,16}



Σχήμα 3.1 Τυπική καμπύλη βαθμονόμησης

- **Καμπύλη βαθμονόμησης:** είναι η γραφική παράσταση της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου συναρτήσει της συγκέντρωσης του αναλύτη (σχήμα 3.1). Από την καμπύλη βαθμονόμησης μπορούν να υπολογιστούν αρκετά χαρακτηριστικά ποιότητας όπως η ευαισθησία, το γραμμικό εύρος και το όριο ανίχνευσης.
- **Ευαισθησία:** ο λόγος της μεταβολής της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου δια της μεταβολής της συγκέντρωσης. Ουσιαστικά πρόκειται για την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης στο γραμμικό εύρος. Θεωρητικά η καμπύλη βαθμονόμησης είναι ευθεία γραμμή σε οποιαδήποτε περιοχή ενεργοτήτων του ιόντος, στην πράξη όμως παρατηρούνται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα στις χαμηλές και υψηλές περιοχές ενεργότητας. Η αύξηση της ευαισθησίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ακρίβειας στον ποσοτικό προσδιορισμό του αναλύτη.
- **Γραμμικό εύρος:** το εύρος των συγκεντρώσεων όπου η μεταβολή της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου είναι ευθέως ανάλογη της μεταβολής της συγκέντρωσης. Ουσιαστικά είναι το εύρος των συγκεντρώσεων της προς προσδιορισμό ουσία που μπορεί να προσδιορίσει ο αισθητήρας. Για αξιόπιστες και ακριβείς μετρήσεις απαιτείται μεγάλο γραμμικό εύρος (μεγαλύτερο από δυο τάξεις μεγέθους).
- **Όριο ανίχνευσης:** χαρακτηρίζεται ως η μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα του μετρούμενου συστατικού, που μπορεί να προσδιορισθεί με αξιοπιστία. Ανάλογα με το είδος του αισθητήρα μπορεί να υπολογιστεί είτε από το σημείο τομής της προέκτασης των δυο γραμμικών τμημάτων της καμπύλης βαθμονόμησης είτε ως η συγκέντρωση που δίνει σήμα τριπλάσιο του θορύβου. Ουσίες που παρεμποδίζουν τη μέτρηση προκαλούν αύξηση στο όριο ανίχνευσης ενώ όλοι οι παράγοντες που ελαττώνουν το θόρυβο επιφέρουν μείωση στο όριο ανίχνευσης.
- **Αναπαραγωγικότητα:** ο όρος χρησιμοποιείται για την ποσοτική περιγραφή τόσο της επαναληπτικότητας της μέτρησης, όσο και της επαναληπτικότητας της κατασκευής των αισθητήρων. Μαθηματικά εκφράζεται από την επί τις εκατό σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) μεταξύ των μετρήσεων ή των χαρακτηριστικών του αισθητήρα (απόκριση σε συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλύτη, ευαισθησία, κλπ.). Η επαναληπτικότητα στις μετρήσεις επηρεάζεται και από την ολίσθηση σήματος (drift) του ηλεκτροδίου. Πρέπει να τονιστεί ότι κανένα αναλυτικό αποτέλεσμα δεν έχει σημαντική αξία αν δεν μπορεί να επαναληφθεί.
- **Χρόνος απόκρισης:** ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη σταθερού σήματος μετά τον εμβαπτισμό του χημικού αισθητήρα στο δείγμα του αναλύτη. Με τον όρο σταθερό σήμα

εννοούμε είτε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται λιγότερο από 1mV/min, είτε ότι το δυναμικό έχει φτάσει στο 95% της τελικής του τιμής. Ο χρόνος απόκρισης έχει τιμές που κυμαίνονται ανάλογα με τον αισθητήρα από μερικά δευτερόλεπτα έως και αρκετά λεπτά.

- Χρόνος ζωής: το χρονικό διάστημα στο οποίο ο αισθητήρας αποκρίνεται στον αναλύτη με ικανοποιητικά λειτουργικά χαρακτηριστικά. Πολλές φορές ορίζεται ως το χρονικό διάστημα στο οποίο η ευαισθησία του ηλεκτροδίου μειώνεται στο 50%.

- Επιλεκτικότητα: χαρακτηρίζει το μέτρο της ικανότητας του αισθητήρα να αποκρίνεται στον αναλύτη παρουσία άλλων ουσιών. Συνήθως εκφράζεται με τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση πιθανών παρεμποδιστών ή το λόγο συγκεντρώσεων παρεμποδιστή – αναλύτη, για την πρόκληση ορισμένου σφάλματος (συνήθως 10%). Η επιλεκτικότητα αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα ιδιαίτερα στην περίπτωση των ποτενσιομετρικών αισθητήρων. Για τα ηλεκτρόδια ιόντων έχει ορισθεί ο ποτενσιομετρικός συντελεστής επιλεκτικότητας (K^{pot}_{IJ}) ο οποίος εκφράζει τον βαθμό επιλεκτικότητας του ηλεκτροδίου για το πρωτεύον ιόν I, παρουσία του παρεμποδίζοντος ιόντος J. Υπάρχει μεγάλη αντιπαράθεση για τη μέθοδο υπολογισμού του συντελεστή επιλεκτικότητας και οι τιμές που λαμβάνονται για το ίδιο ηλεκτρόδιο με διαφορετικές μεθόδους μπορεί να διαφέρουν ακόμα και κατά μια τάξη μεγέθους. Γενικά πάντως, θεωρούμε ότι οποιοδήποτε ιόν έχει $K^{pot}_{IJ} \ll 1$ δεν παρεμποδίζει τη μέτρηση, ενώ αντιθέτως για $K^{pot}_{IJ} \gg 1$ το ιόν θεωρείται ότι παρεμποδίζει τη μέτρηση. Οι τρεις κυριότεροι μέθοδοι για τον προσδιορισμό του K^{pot}_{IJ} είναι:¹⁷

- Μέθοδος σταθερών παρεμποδίσεων

Λαμβάνεται το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου σε διαλύματα σταθερής ενεργότητας του παρεμποδίζοντος ιόντος a_J , καθώς μεταβάλλεται η ενεργότητα του πρωτεύοντος ιόντος a_I στο διάλυμα. Γίνεται γραφική παράσταση των τιμών του δυναμικού συναρτήσει της ενεργότητας του πρωτεύοντος ιόντος. Το σημείο τομής των προεκτάσεων των γραμμικών τμημάτων της καμπύλης καθορίζει τις τιμές της ενεργότητας που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των K^{pot}_{IJ} από την εξίσωση:

$$K^{pot}_{IJ} = a_I / (a_J)^{z_I/z_J} \quad \text{εξ.4}$$

- Μέθοδος ισότιμων δυναμικών

Λαμβάνονται οι ενεργότητες του πρωτεύοντος a_I και του δευτερεύοντος a_J ιόντος που δίνουν το ίδιο δυναμικό σε ένα διάλυμα αναφοράς. Ο συντελεστής επιλεκτικότητας ορίζεται ως ο λόγος των δυο ενεργοτήτων:

$$K_{IJ}^{\text{pot}} = a_I / a_J$$

εξ.5

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν λαμβάνονται υπόψη τα φορτία των ιόντων και δε χρειάζεται το ηλεκτρόδιο να αποκρίνεται κατά Nernst.

- Μέθοδος των ξεχωριστών διαλυμάτων

Μετράται το δυναμικό ενός στοιχείου σε δυο ξεχωριστά διαλύματα, που το ένα περιέχει το πρωτεύον ιόν σε ενεργότητα a_I (αλλά καθόλου J) και το άλλο το παρεμποδιστικό ιόν J στην ίδια ενεργότητα $a_I = a_J$ (αλλά καθόλου I). Αν οι μετρούμενες τιμές δυναμικού είναι E_I και E_J αντίστοιχα η τιμή του K_{IJ}^{pot} υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\log K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{[z_I F (E_J - E_I)]}{2.303RT} + (1 - z_I/z_J) \log a_I \quad \text{εξ.6}$$

3.2 Επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (E.H.I.)

Τα EHI αποτελούν την κυριότερη κατηγορία των ποτενσιομετρικών χημικών αισθητήρων. Η λειτουργία των επιλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων βασίζεται στην ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ δυο διαλυμάτων, που βρίσκονται στις δυο πλευρές μιας ηλεκτροχημικής μεμβράνης. Η τιμή της διαφοράς δυναμικού εξαρτάται από τις ενεργότητες των ιόντων στα δυο διαλύματα.¹⁴

Τα EHI βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε κλινικές αναλύσεις, στη χημεία τροφίμων, στις αναλύσεις νερού, στη βιομηχανική και περιβαλλοντική ανάλυση και σε βιοτεχνολογικές διεργασίες. Η ευρεία εφαρμογή τους οφείλεται στα πολλαπλά πλεονεκτήματά τους όπως μεγάλο γραμμικό εύρος, μικρό χρόνο απόκρισης, δυνατότητας χρήσης σε έγχρωμα και θολά δείγματα, και δυνατότητα ελαχιστοποίησης του μεγέθους που τα καθιστά ικανά για in vivo μετρήσεις.

Σε όλα αυτά τα πλεονεκτήματα πρέπει να αντιπαραθέσουμε και ορισμένα μειονεκτήματα όπως την μικρή αναπαραγωγιμότητα στις μετρήσεις και την μικρή επιλεκτικότητα όταν χρησιμοποιούνται σε δείγματα που περιέχουν παρεμποδίζουσες ουσίες.

3.1.1 Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο EHI ήταν το επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ύαλου για το ιόν του πρωτονίου που ανακαλύφθηκε από τον Cremer¹⁸ το 1909. Αρχικά η απόκριση του ηλεκτροδίου αποδόθηκε στην επιλεκτική διαπερατότητα της μεμβράνης ύαλου από το ιόν του υδρογόνου ενώ στη συνέχεια εξηγήθηκε ως μια ιονανταλλακτική διαδικασία στην επιφάνεια της μεμβράνης. Τα χρόνια που ακολούθησαν αναπτύχθηκε η θεωρία που διέπει την λειτουργία των EHI. Το 1966 ανακαλύφθηκε το ηλεκτρόδιο μεμβράνης φθοριούχου λανθανίου που αποκρινόταν στα φθοριούχα ιόντα. Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε στη συστηματική εμπορική εκμετάλλευση των EHI και τη δεκαετία που ακολούθησε κατασκευάστηκαν ηλεκτρόδια για πλήθος εφαρμογών και ιόντων όπως K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , NH_4^+ , Cu^{2+} , Cl^- , Br^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_3^- και πολλά άλλα.¹⁹ Έκτοτε η έρευνα έχει στραφεί στην ανάπτυξη νέων ιονομεταφορέων για επιλεκτικές μεμβράνες, στην δημιουργία υποστρωμάτων μεμβρανών για τον εγκλωβισμό των ιονομεταφορέων και στην ελαχιστοποίηση του μεγέθους των ηλεκτροδίων.

3.1.2 Κατηγορίες E.H.I.

Η ταξινόμηση των E.H.I. γίνεται συνήθως με βάση το είδος της μεμβράνης σε δυο κατηγορίες: στερεής μεμβράνης και υγρής μεμβράνης.¹⁵

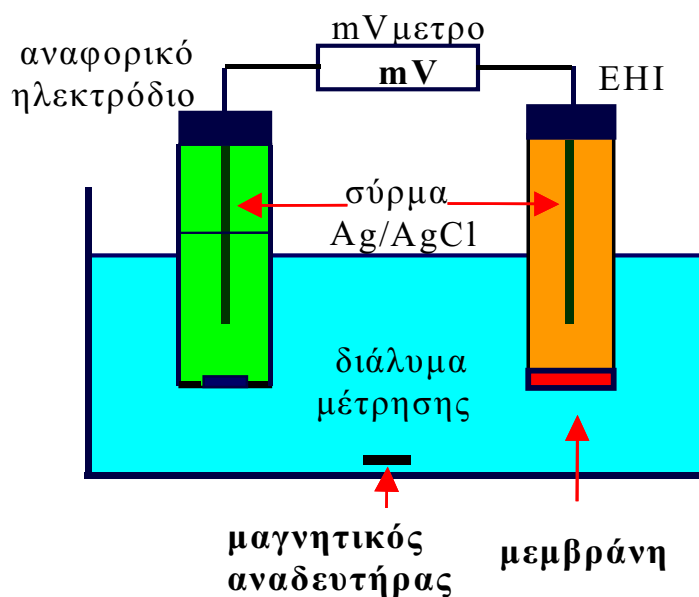
Οι μεμβράνες στα E.H.I. στερεής μεμβράνης μπορεί να είναι είτε ομογενείς είτε ετερογενείς. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μεμβράνες ύαλου και οι κρυσταλλικές μεμβράνες, οι οποίες παρασκευάζονται από μια μόνο ένωση ή ομογενές μίγμα ενώσεων. Στην δεύτερη κατηγορία η ηλεκτρενεργή ουσία κατανέμεται ανομοιόμορφα σε ένα αδρανές υλικό όπως PVC ή ελαστικό σιλικόνης (silicone rubber).

Οι μεμβράνες στα E.H.I. υγρής μεμβράνης παρασκευάζονται από πορώδη πολυμερή υλικά, όπως το PVC ή την οξική κυτταρίνη που αποτελούν το υπόστρωμα για την συγκράτηση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Οι ηλεκτρενεργές ουσίες παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και μπορεί να είναι κατιόντα ή ανιόντα. Άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι μακροκυκλικές ενώσεις, αντιβιοτικά ή οργανομεταλλικές ενώσεις. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται ιονομεταφορείς.

Στην παρούσα μελέτη έγινε χρήση επιλεκτικού ηλεκτροδίου υγρής πολυμερικής μεμβράνης για την μέτρηση των νιτρικών και γι' αυτό το λόγο θα αναλυθούν λεπτομερώς παρακάτω.

3.1.3 Αρχή λειτουργίας E.H.I.

Τα EHI μελετώνται με το ποτενσιομετρικό σύστημα που φαίνεται στο σχήμα 3.2



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση E.H.I. και της χρησιμοποιούμενης πειραματικής διάταξης

Αυτό το σύστημα αποτελείται από δυο ημιστοιχεία. Το πρώτο αποτελείται από το επιλεκτικό ηλεκτρόδιο μεμβράνης, το εσωτερικό αναφορικό διάλυμα και το εσωτερικό αναφορικό ηλεκτρόδιο. Το δεύτερο ημιστοιχείο αποτελείται από το εξωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς. Και τα δυο ημιστοιχεία είναι βυθισμένα στο υπό εξέταση δείγμα. Ο μηχανισμός απόκρισης των EHI έχει μελετηθεί εκτεταμένα τις προηγούμενες δεκαετίες. Η μεμβράνη περιέχει καθορισμένη ποσότητα μιας ακινητοποιημένης ενεργής ουσίας (ιανομεταφορέας), η οποία αλληλεπιδρά επιλεκτικά με τον αναλύτη. Η αλληλεπίδραση αυτή μεταβάλλει το δυναμικό της μεμβράνης με βάση την εξίσωση του Nernst. Το δυναμικό που αναπτύσσεται εξαρτάται κυρίως από τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας διαμέσου της διεπιφάνειας μεμβράνης/διαλύματος ανάλυσης. Η μεταβολή αυτή μετράται συναρτήσει του σταθερού δυναμικού της εσωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης. Το

δυναμικό της εσωτερικής επιφάνειας διατηρείται σταθερό γιατί βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα σταθερής ενεργότητας του αναλύτη (εσωτερικό διάλυμα). Τέλος, η μεταβολή του δυναμικού του αισθητήριου στοιχείου μετράται με βάση το σταθερό και αναπαραγωγίμο δυναμικό του εξωτερικού αναφορικού ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα, η μεταβολή του δυναμικού του EHI περιγράφεται από την εξίσωση του Nernst:

$$E = E_{\text{σταθερό}} \pm (RT / z_1 F) \cdot \ln [I] \quad \text{εξ.7}$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία (K), F η σταθερά του Faraday, [I] η συγκέντρωση του ιόντος του αναλύτη στο δείγμα και z_1 το φορτίο του αναλύτη. Η εξίσωση του Nernst συνήθως περιλαμβάνει την ενεργότητα ιόντος αντί της συγκέντρωσης. Για αραιά διαλύματα όμως η ενεργότητα ισούται με την συγκέντρωση οπότε για ευκολία η εξίσωση του Nernst θα αναγράφεται με συγκεντρώσεις ιόντων. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης $E_{\text{σταθερό}}$, περιλαμβάνει τις σταθερές τιμές δυναμικού της εσωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης και των αναφορικών ηλεκτροδίων. Ο δεύτερος όρος εκφράζει το δυναμικό της εξωτερικής επιφάνειας της μεμβράνης που μεταβάλλεται με βάση την συγκέντρωση του ιόντος του αναλύτη I στο δείγμα.

Ένα μεγάλο πρόβλημα που παρουσιάζουν τα E.H.I. είναι η επιλεκτικότητα καθώς οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται δεν παρουσιάζουν εξειδικευμένη απόκριση για ένα και μόνο ιόν. Η συμπεριφορά του αισθητήρα παρουσία διαφόρων παρεμποδιζόντων ιόντων περιγράφεται από την ημιεμπειρική εξίσωση των Nickolskii – Eisenman

$$E = E_{\text{σταθερό}} \pm (RT / z_1 F) \ln([I] + \sum K_{IJ}^{\text{pot}} [J]^{z_I/z_J}) \quad \text{εξ.8}$$

η οποία εισάγει στην εξίσωση του Nernst τον διορθωτικό όρο $\sum K_{IJ}^{\text{pot}} [J]$, όπου [J] η συγκέντρωση ενός παρεμποδιζόντος ιόντος φορτίου z_J το οποίο βρίσκεται στο δείγμα και K_{IJ}^{pot} ο συντελεστής επιλεκτικότητας για το παρεμποδιζόν ιόν. Γνωρίζοντας τον συντελεστή επιλεκτικότητας και την συγκέντρωση ενός παρεμποδιζόντος ιόντος μπορούμε θεωρητικά να υπολογίσουμε την επίδρασή του στο μετρούμενο δυναμικό.

3.1.4 Κατασκευή E.H.I.

Τα βασικά συστατικά μιας υγρής πολυμερικής μεμβράνης είναι:

α) ο ιονομεταφορέας δηλαδή η ουσία που είναι υπεύθυνη για τη χημική αναγνώριση του εξεταζόμενου ιόντος.

β) το πολυμερές που είναι το δομικό υλικό της μεμβράνης

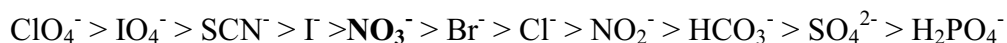
γ) ο πλαστικοποιητής που είναι ο διαλύτης όλων των συστατικών της μεμβράνης

Πολλές φορές στις μεμβράνες εισάγονται και φορτισμένα πρόσθετα για τη βελτίωση ορισμένων χαρακτηριστικών

Ιονομεταφορέας

Ο ιονομεταφορέας αποτελεί το πιο σημαντικό τμήμα της μεμβράνης επειδή η επιλεκτική απόκριση του E.H.I. σε κάποιον αναλύτη εξαρτάται από το είδος του ιονομεταφορέα. Πρόκειται για μικρά υδρόφοβα μόρια που μπορούν να διαλυθούν σε λιπιδικές διπλοστοιβάδες και να αυξήσουν τη διαπερατότητά τους σε ιόντα. Ιονομεταφορείς για την ανίχνευση κατιόντων έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα σε E.H.I. ενώ υπάρχουν λίγοι για την ανίχνευση ανιόντων παρά το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν. Οι ιονομεταφορείς των νιτρικών διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: ανιοανταλλάκτες, μοριακών θέσεων και οργανομεταλλικοί.

- Η συμπεριφορά των **ανιοανταλλακτών** εξαρτάται από την ικανότητα εκχύλισης των ανιόντων από το υδατικό διάλυμα προς τη λιπόφιλη μεμβράνη. Η εκχύλιση αυτή εξαρτάται από την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης των ανιόντων, η οποία περιγράφεται από την κλασική σειρά επιλεκτικότητας κατά Hofmeister



Οι ανιοανταλλάκτες μπορεί να είναι αμμωνιακά, φωσφονιακά και γουανιδικά άλατα.

- Οι ιονομεταφορείς **μοριακών θέσεων** χρησιμοποιήθηκαν από τους L.G. Bachas και R.S. Hutchins το 1995²⁰ για τη δημιουργία ενός νέου τύπου επιλεκτικού ηλεκτροδίου νιτρικών. Με ηλεκτροπυρολισμό παρουσία NaNO_3 ιόντα νιτρικών παγιδεύονται στη μεμβράνη που δημιουργείται. Με έκπλυση της μεμβράνης αφαιρούνται τα νιτρικά ιόντα, αφήνοντας κενές τις μοριακές τους θέσεις. Τα ηλεκτρόδια που κατασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο είχαν

καλή επιλεκτικότητα στα νιτρικά αλλά παρουσίασαν μικρό χρόνο ζωής (περίπου 9 μέρες) και ευαισθησία στο φως.

• Διάφοροι **οργανομεταλλικοί** ιονομεταφορείς έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή EHI. Ο Mansurov²¹ συνέθεσε ιονομεταφορείς με γενικό τύπο $[M_3O(RCOO)_6(H_2O)_3]NO_3$ όπου M είναι τα μέταλλα Fe(III) και Cr(III) ενώ (R) οι οργανικές ομάδες $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$ ή $C_{17}H_{33}$. Οι ιονομεταφορείς αυτοί παρουσίασαν καλή ευαισθησία αλλά μικρό χρόνο ζωής. Ο Ross²² με τους συνεργάτες του το 1969 συνέθεσε ως ιονομεταφορέα το σύμπλοκο του Ni(II), nickel(II) bathophenathrine το οποίο παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από τη σειρά του Hofmeister, καλή κλίση, σταθερή απόκριση και επαναληψιμότητα. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ιονομεταφορέας αυτού του είδους.

Πλαστικοποιητής

Ο πλαστικοποιητής είναι το μέσο στο οποίο λαμβάνει χώρα η ιοντική κατανομή και η δέσμευση των ιόντων. Η κατανομή ιόντων μεταξύ υδατικής φάσης και πλαστικοποιητή είναι καθοριστική παράμετρος στη επιλεκτικότητα και εκφράζεται με τη βοήθεια του συντελεστή κατανομής (K_p). Ουσιαστικά πρόκειται για το μέγεθος που δηλώνει το ποσοστό ενός ιόντος ανάμεσα στις δυο φάσεις:

$$K_p = [NO_3^-]_{org} / [NO_3^-]_{aq}$$

Για να χρησιμοποιηθεί ένας πλαστικοποιητής στην κατασκευή μιας πολυμερικής μεμβράνης πρέπει να έχει μεγάλο K_p . Οι κυριότεροι πλαστικοποιητές είναι οι:

- o – nitrophenyloctylether (o – NPOE)
- tris(ethylhexyl)phosphate (TEHP)
- bis(2 – ethylhexyl)sebacate (DOS)
- n- octanol

Πολυμερές

Το πολυμερές αποτελεί το υπόστρωμα της μεμβράνης και πρέπει να είναι ένα αδρανές υλικό με τις κατάλληλες φυσικές ιδιότητες (μηχανική σταθερότητα και ελαστικότητα) ώστε να

μπορεί να συγκρατεί τον ιονομεταφορέα. Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) αποτελεί το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πολυμερές στην κατασκευή μεμβρανών στα EHI. Εκτός από το PVC υπάρχουν και άλλα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή EHI τα οποία είναι συνήθως τροποποιημένα παράγωγα του PVC με ομάδες -OH, -NH₂, -COOH.

Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι οργανικές ουσίες που εισάγονται σε μικρές ποσότητες στη μεμβράνη προκειμένου να βελτιστοποιήσουν τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου όπως:

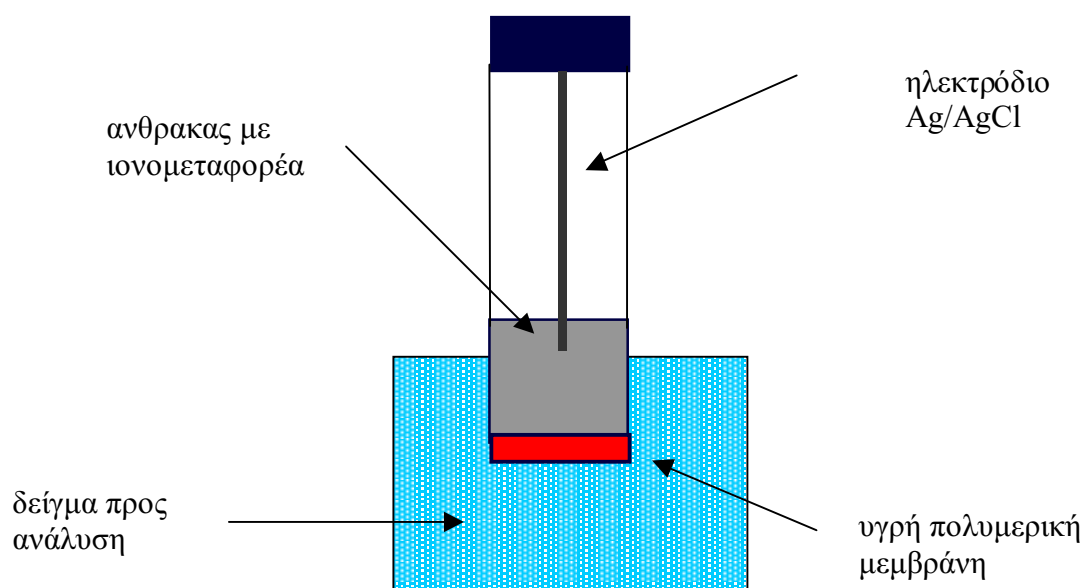
- τη γραμμικότητα
- την επιλεκτικότητα
- το χρόνο ζωής

Συνήθως πρόκειται για ιονανταλλάκτες (αμμωνιακά άλατα για ανίχνευση ανιόντων και βορικά άλατα για ανίχνευση κατιόντων) και τα πιο συνηθισμένα από αυτά είναι τα tridodecylmethylammonium (TDMAX, X = Cl⁻ ή NO₃⁻), καλιο τετρα-(p-χλώροφαινυλο)βορικό (KtPCIPB) και καλιο τετρα-(p-φθώροφαινυλο)βορικό (KTFPB). Η χρήση των προσθέτων στις περισσότερες μεμβράνες είναι συνηθισμένη ωστόσο υπάρχουν ακόμα διαφωνίες από αρκετούς επιστήμονες ως προς την αναγκαιότητά τους.

3.1.5 Επιλεκτικό ηλεκτρόδιο νιτρικών στερεάς επαφής

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες τα χαρακτηριστικά των E.H.I. βελτιώνονται με τη χρήση ηλεκτροδίων στερεάς επαφής^{23,24} Η.Σ.Ε (solid contact electrode). Το σημείο στο οποίο διαφέρουν τα Η.Σ.Ε. από τα E.H.I. κλασικού τύπου (ηλεκτρόδια Philips) είναι η αντικατάσταση του εσωτερικού υδατικού αναφορικού διαλύματος από ένα στερεό υπόστρωμα.^{25,26} Στην παρούσα μελέτη αυτό το στερεό υπόστρωμα είναι πορώδης άνθρακας υψηλής αγωγιμότητας ο οποίος έχει εμβαπτιστεί σε διάλυμα ιονομεταφορέα και πλαστικοποιητή ίδιας περιεκτικότητας με την εξωτερική μεμβράνη. Έτσι ο άνθρακας εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητάς του αφενός μπορεί να μεταφέρει το ηλεκτρικό σήμα και αφετέρου δρα ως εσωτερική δεξαμενή που ανανεώνει την σύσταση της μεμβράνης σε συστατικά τα οποία ενδεχομένως σταδιακά διαρρέουν στο εξωτερικό διάλυμα. Αυτό έχει ως

αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζωής του ηλεκτροδίου ενώ φαίνεται ότι επιφέρει βελτίωση στην επιλεκτικότητα.²³



Σχήμα 3.3 Ηλεκτρόδιο στερεάς επαφής

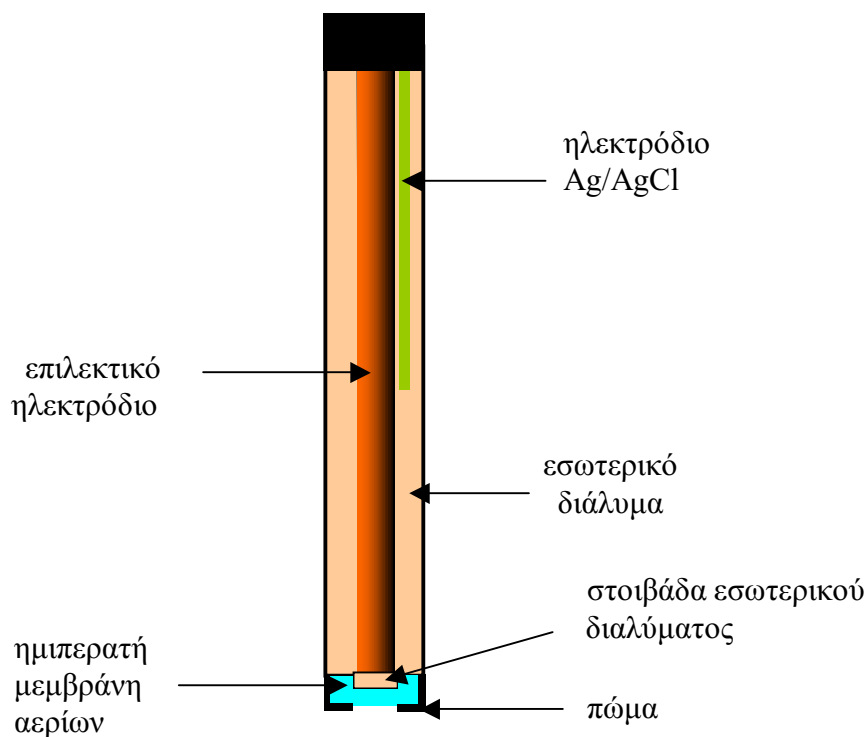
3.2 Ποτενσιομετρικοί αισθητήρες αερίων

Τα ηλεκτρόδια αυτά επιτρέπουν τον προσδιορισμό αερίων διαλυμένων στο νερό όπως CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_x , H_2S και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ιόντων, όπως π.χ. CO_2^{3-} , NH_4^+ που με κατάλληλη προκατεργασία, συνήθως προσθήκη οξέος ή βάσεως, μετατρέπονται σε αέρια.^{14,27,28,29} Η ανάπτυξη και χρήση των ηλεκτροδίων αερίων συνεχίζεται με γοργούς ρυθμούς τις τελευταίες δεκαετίες. Παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον σε περιβαλλοντικές μελέτες για τον προσδιορισμό επικίνδυνων αερίων (HCN , CO , HF , SO_2 κ.α.) και σε κλινικές αναλύσεις για την παρακολούθηση αερίων όπως NH_3 , O_2 , αναισθητικών αερίων κ.α.^{30,31,32,33,34,35} Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι ότι λόγω του μικρού μεγέθους είναι φορητά, δε χρειάζονται προσεκτική συντήρηση, δε μολύνουν το προς ανάλυση δείγμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε έγχρωμα και θολά δείγματα.

Αν και χρησιμοποιούνται πολλά χρόνια, τα ποτενσιομετρικά ηλεκτρόδια αερίων ορισμένες φορές παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα όπως μεγάλο χρόνο απόκρισης και μεγάλο χρόνος επαναφοράς σε χαμηλές συγκεντρώσεις αερίων, γεγονός που δυσχεραίνει τη χρήση τους σε αυτοματοποιημένα συστήματα. Επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν κακή επιλεκτικότητα επειδή αποκρίνονται και σε άλλες ουσίες που μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη και να ανιχνευθούν από τον μεταλλάκτη σήματος.

Ο Clark³⁶ ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε έναν ηλεκτροχημικό αισθητήρα συζευγμένο με μια περατή από αέρια μεμβράνη για την ανίχνευση του οξυγόνου. Τοποθέτησε ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας πίσω από τη μεμβράνη και παρέμβαλε ένα στρώμα ηλεκτρολύτη ανάμεσα στην επιφάνεια της μεμβράνης και της πλατίνας. Το οξυγόνο που διαχεόταν μέσω της μεμβράνης ανιχνευόταν πολαρογραφικά. Το 1957 ο Stow³⁷ πρώτος παρουσίασε την ιδέα της παρακολούθησης της μερικής πίεσης ενός αερίου σε ένα διάλυμα μετρώντας το pH ενός στρώματος μεταξύ μιας υδρόφοβης μεμβράνης και ενός ηλεκτροδίου pH. Κατασκεύασε ένα ηλεκτρόδιο για την μέτρηση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στο αίμα. Το 1958 ο Severinghaus³⁸, βασιζόμενος στην ιδέα του Stow βελτιστοποίησε το ηλεκτρόδιο για την μέτρηση του CO₂ και ανέπτυξε τη θεωρία που διέπει αυτά τα ηλεκτρόδια. Συχνά τα ηλεκτρόδια αυτού του τύπου ονομάζονται Severinghaus (σχ.3.4).

Έκτοτε η έρευνα στράφηκε στην κατασκευή ηλεκτροδίων για την ανίχνευση και άλλων αερίων καθώς και στη βελτιστοποίηση των αναλυτικών τους χαρακτηριστικών. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην αντικατάσταση του εσωτερικού ηλεκτροδίου του pH με επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων είτε πολυμερικής είτε στερεής μεμβράνης που αποκρίνονται στην ιοντική μορφή του αερίου αναλύτη. Αυτό οδηγεί σε βελτίωση της επιλεκτικότητας του αισθητήρα καθώς τα EHI ανιχνεύουν με τον τρόπο αυτό μόνο το επιθυμητό ιόν.^{39,40,41,42} Επομένως επιλεκτικά ηλεκτρόδια για NH₄⁺, CO₂³⁻, NO₃⁻, Ag⁻, F⁻ και Cl⁻ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εσωτερικοί μεταλλάκτες στην κατασκευή ηλεκτροδίων για την μέτρηση NH₃, CO₂, NO₂, SO₂, HCN, HF και Cl₂ αντίστοιχα. Μερικά ηλεκτρόδια αερίων και οι χρήσεις τους αναφέρονται στον πίνακα 3.1.



Σχήμα 3.4 Ηλεκτρόδιο τύπου Severinghaus

ανιχνευόμενο αέριο	ισορροπία	επιλεκτικό ηλεκτρόδιο	χρήσεις
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	H ⁺	χώμα, νερό
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	H ⁺	τρόφιμα
NO ₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	H ⁺ , NO ₃ ⁻	νερό, αέρα
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$	S ²⁻	ζύμωση
HCN	$\text{Ag}(\text{CN})_2 \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	Ag ⁺	τρόφιμα
HF	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	F ⁻	βιομ.μετάλλων
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$	H ⁺ , Cl ⁻	τρόφιμα
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	H ⁺	αίμα, κρασιά

Πίνακας 3.1 Παραδείγματα ηλεκτροδίων αερίων και οι χρήσεις τους

3.2.2 Κατασκευή ηλεκτροδίου

Για την κατασκευή του ηλεκτροδίου πρέπει πρώτα να βρεθεί μια μεμβράνη περατή από το προς ανάλυση αέριο. Δυο ειδών μεμβράνες χρησιμοποιούνται: οι μικροπορώδεις και οι ομογενείς⁴³. Οι **μικροπορώδεις** είναι κατασκευασμένες από υδρόφοβα πολυμερή όπως πολυτετραφθοροαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο και έχουν μέγεθος πόρων μικρότερο από 1μm. Εξαιτίας του υδρόφοβου χαρακτήρα της μεμβράνης, τα μόρια του νερού και τα ιόντα του διαλύματος του αναλύτη δεν μπορούν να τη διαπεράσουν. Αντιθέτως, αέρια μόρια μπορούν να περάσουν από τους πόρους της μεμβράνης. Συνήθως το πάχος των μεμβρανών δεν ξεπερνά τα 0.1mm. Οι **ομογενείς** μεμβράνες είναι στερεά πολυμερή και για να περάσει το αέριο μέσα από αυτές πρέπει πρώτα να διαλυθεί μέσα στη μεμβράνη, στη συνέχεια να διαχυθεί μέσω αυτής και τέλος να επαναδιαλυθεί στο εσωτερικό διάλυμα. Συνήθως είναι κατασκευασμένες από σιλικόνη και είναι γενικά πιο λεπτές (0.01 έως 0.03 mm) από τις μικροπορώδεις μεμβράνες έτσι ώστε να επιταχύνουν τη μεταφορά του αερίου αναλύτη και κατ' επέκταση το ρυθμό απόκρισης του συστήματος.

Εν συνεχεία πρέπει να καθοριστεί το κατάλληλο εσωτερικό διάλυμα το οποίο έρχεται σε ισορροπία με το διαχεόμενο αέριο. Η ισορροπία αυτή σχετίζεται με ένα συγκεκριμένο ιόν το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί άμεσα από ένα επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων. Συνήθως πρόκειται για το $[H^+]$ οπότε χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο του pH. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα ΕΗΙ για την ανίχνευση άλλων ιόντων. Τέλος, ένα αναφορικό ηλεκτρόδιο (συνήθως Ag/AgCl) είναι τοποθετημένο μέσα στο εσωτερικό διάλυμα

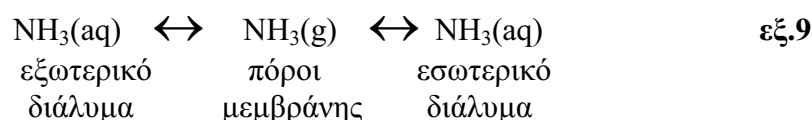
3.2.3 Αρχή λειτουργίας ποτενσιομετρικών ηλεκτροδίων αερίων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια για την μέτρηση NH_3 και NO_2 . Ο μηχανισμός απόκρισης είναι παρόμοιος και για τις δυο ενώσεις. Παρακάτω περιγράφεται ο μηχανισμός απόκρισης για το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας.

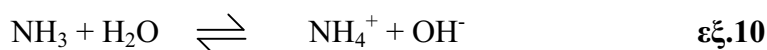
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4 μια μεμβράνη χωρίζει το διάλυμα του αναλύτη από ένα εσωτερικό διάλυμα που περιέχει χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) και χλωριούχο νάτριο ($NaCl$). Μια λεπτή στοιβάδα εσωτερικού διαλύματος βρίσκεται παγιδευμένη ανάμεσα στη μεμβράνη

και την άκρη του ηλεκτροδίου pH. Ουσιαστικά το εσωτερικό ηλεκτρόδιο του pH μετράει την μεταβολή των $[H^+]$ αυτής της λεπτής στοιβάδας.

Η διάχυση της αέριας αμμωνίας μέσω της μεμβράνης περιγράφεται από την παρακάτω ισορροπία

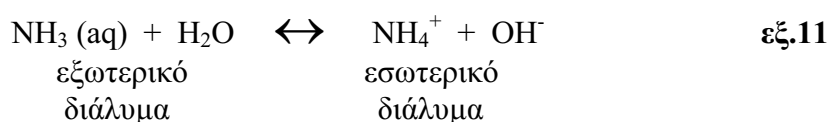


Επειδή οι πόροι της μεμβράνης είναι μικροί, γρήγορα αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ του εξωτερικού διαλύματος και της στοιβάδας του εσωτερικού διαλύματος κοντά στην μεμβράνη Στο εσωτερικό διάλυμα, λαμβάνει χώρα μια άλλη ισορροπία που επιφέρει αλλαγές στο pH της λεπτής στοιβάδας:



Το ηλεκτρόδιο του pH που έρχεται σε επαφή με τη στοιβάδα του εσωτερικού διαλύματος ανιχνεύει τις αλλαγές του pH.

Η συνολική αντίδραση για τη διαδικασία η οποία μόλις περιγράφηκε είναι η εξής :



Έτσι μπορούμε να γράψουμε ότι η σταθερά της παραπάνω αντίδρασης ισούται με

$$K = ([OH^-] \cdot [NH_4^+]) / [NH_{3(aq)}]_{\text{εξωτ.}} \quad \text{εξ.12}$$

Εαν η συγκέντρωση των NH_4^+ στο εσωτερικό διάλυμα είναι σχετικά υψηλή ώστε να μην επηρεάζεται από την NH_3 του αναλύτη τότε

$$([OH^-] / [NH_{3(aq)}]_{\text{εξωτ.}}) = K / [NH_4^+] = K_g \quad \text{εξ.13}$$

όπου K_g μια καινούργια σταθερά. Επομένως η συγκέντρωση των OH^- του εσωτερικού διαλύματος δίδεται από τον τύπο

$$[\text{OH}^-] = K_g \cdot [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{εξωτ.}} \quad \text{εξ.14}$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι το pH του εσωτερικού διαλύματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της αμμωνίας του αναλύτη. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου του pH δίδεται από την εξίσωση του Nernst

$$E = E^0 + (RT / F) \ln [\text{H}^+] \quad \text{εξ.15}$$

Επομένως

$$E = E^{0'} + (RT / F) \ln ([\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{εξωτ.}}) \quad \text{εξ.16}$$

Άρα η θεωρητική απόκριση του ηλεκτροδίου πρέπει να είναι κατά Nernst και καθορίζεται από την συγκέντρωση της NH_3 στο εξωτερικό διάλυμα.

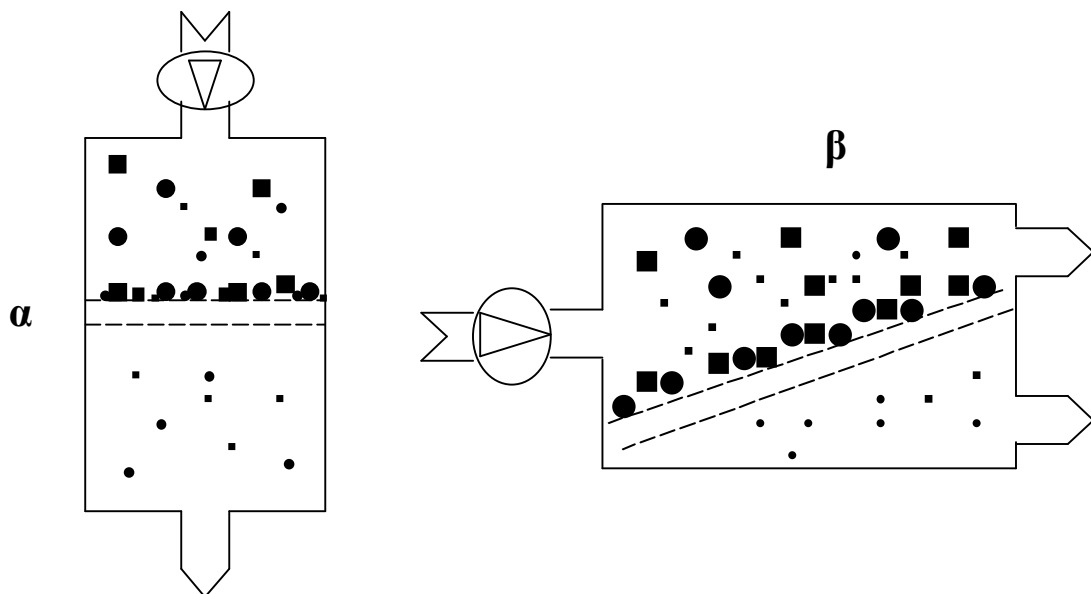
4. ΔΙΗΘΗΣΗ ΚΑΘΕΤΗΣ ΡΟΗΣ (CROSS FLOW FILTRATION)

4.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν δυο είδη φίλτρων ανάλογα με την κατεύθυνση ροής του διαλύματος προς την μεμβράνη:

- κλειστά
- κάθετης ροής

Στην πρώτη περίπτωση (σχ. 4.1α) το διάλυμα κινείται κάθετα προς την επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα οι πόροι του φίλτρου να φράζονται γρήγορα αποτρέποντας το σύστημα από την δυνατότητα της συνεχούς λειτουργίας. Στην διαδικασία κάθετης ροής (σχ. 4.1β) το διάλυμα που περιέχει τη διαχωριζόμενη ουσία κινείται κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης. Υπό την επίδραση διαμεμβρανικής πίεσης η διαχωριζόμενη ουσία διαπερνά την μεμβράνη και παρασύρεται από διάλυμα που κινείται στο εσωτερικό του φίλτρου. Η παράλληλη ροή του διαλύματος προς την μεμβράνη βοηθάει στον καθαρισμό, περιορίζει το φράξιμο των πόρων και εξασφαλίζει την συνεχή διαδικασία φιλτραρίσματος.



Σχήμα 4.1. α) κλειστά φίλτρα και β) φίλτρα κάθετης ροής

Τις τελευταίες δεκαετίες η διαδικασία της διήθησης κάθετης ροής έχει βρει πολλές χρήσεις σε διάφορους τομείς. Η ανάπτυξη πολυμερικών μεμβρανικών φίλτρων με πολύ μικρό μέγεθος πόρων, έχει οδηγήσει στο διαχωρισμό ουσιών οποιουδήποτε μεγέθους· από ιόντα και μικρά μόρια έως κolloειδή και βιολογικά κύτταρα.^{44,45,46,47} Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων, το οποίο και καθορίζει το είδος της διαχωριζόμενης ουσίας, διακρίνουμε τέσσερις διαδικασίες:

- αντιστρεπτή ώσμωση (μέγεθος πόρων από 10^{-4} - 10^{-3} μm), διαχωριζόμενη ουσία – ιόντα και μικρά μόρια
- ultrafiltration (μέγεθος πόρων από 10^{-3} - $2 \cdot 10^{-2}$ μm), διαχωριζόμενη ουσία – μεγαλομόρια
- microfiltration (μέγεθος πόρων από $2 \cdot 10^{-2}$ - 10 μm), διαχωριζόμενη ουσία – κolloειδή σωματίδια, βιολογικά κύτταρα
- macrofiltration (μέγεθος πόρων $>10\mu\text{m}$), διαχωριζόμενη ουσία – ουσίες ορατές από το ανθρώπινο μάτι όπως άμμος, γύρη κ.α.

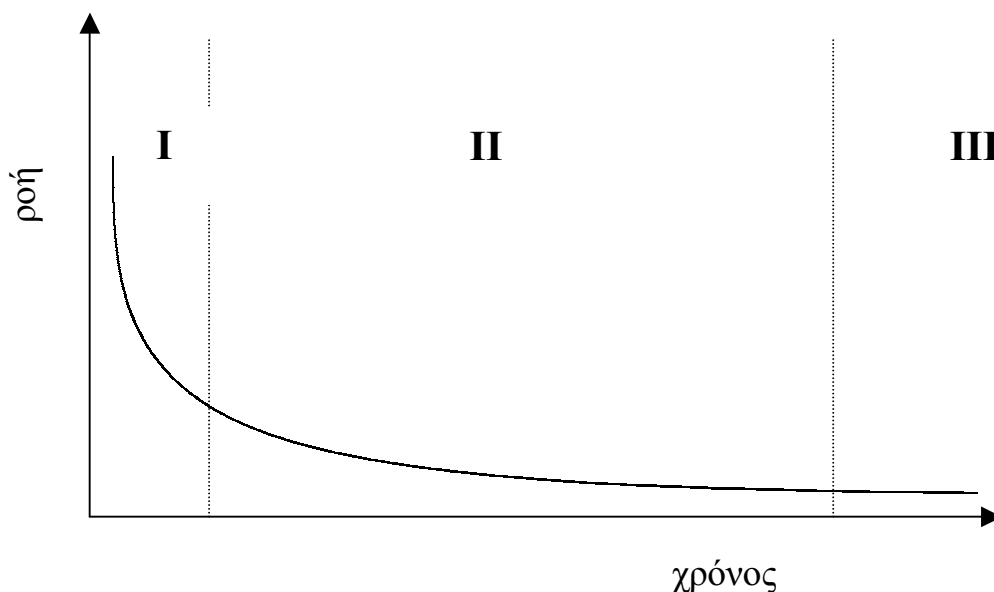
Όταν η διαδικασία της διήθησης κάθετης ροής άρχισε να αναπτύσσεται πριν από μερικές δεκαετίες, είχε θεωρηθεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος διαχωρισμού. Το μεγάλο της πλεονέκτημα ήταν η ικανότητα για συνεχή διαχωρισμό, μια διαδικασία απαραίτητη σε πολλές εφαρμογές. Παρ' όλα αυτά, η ανάπτυξη που παρουσίασε δεν ήταν η αναμενόμενη. Το κυριότερο εμπόδιο ήταν το γεγονός ότι η ροή του διαλύματος μέσα από τη μεμβράνη μειωνόταν με το χρόνο καθώς δημιουργούταν ένα επίστρωμα πάνω στην επιφάνεια της⁴⁸ (membrane fouling). Αυτό καθιστούσε ιδιαίτερα δύσχρηστα αυτά τα συστήματα καθώς απαιτούταν η συχνή παύση της λειτουργίας τους και ο καθαρισμός τους είτε με αντιστροφή της ροής είτε με άλλες μεθόδους.

4.1 Μηχανισμός της διήθησης κάθετης ροής

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει πολλές μελέτες όσον αφορά τους παράγοντες που επιδρούν στη μείωση της ροής, όμως ο θεμελιώδης μηχανισμός του φαινομένου δεν έχει εξακριβωθεί ακόμα πλήρως. Η πραγματικότητα είναι ότι ακόμα δεν είναι ξεκάθαρη ή επίδραση πολλών παραμέτρων όπως η ασκούμενη πίεση, το μέγεθος της διαχωριζόμενης ουσίας κ.α. Διάφοροι μηχανισμοί και μοντέλα έχουν προταθεί από ερευνητές προκειμένου

να προβλεφθεί και να ρυθμιστεί η συμπεριφορά των φίλτρων κάθετης ροής. Έχει βρεθεί ότι παράμετροι που επηρεάζουν τη διήθηση είναι η πίεση, η ταχύτητα ροής του διαλύματος κατά μήκος της μεμβράνης, η συγκέντρωση του διαλύματος και το μέγεθος των διαχωριζόμενων σωματιδίων^{48,49}. Τα μοντέλα που έχουν διατυπωθεί βάσει των προαναφερόμενων παραμέτρων δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τον μηχανισμό του φιλτραρίσματος. Τα πιο γνωστά από αυτά είναι τα μοντέλα gel – layer και osmotic – pressure.^{50,51,52} Ωστόσο προσεκτική συγκριτική μελέτη όλων των μοντέλων με πειραματικά δεδομένα οδηγούν σε σοβαρές ποσοτικές ασυμφωνίες.⁵³ Πιο προσεκτική μελέτη και κατανόηση των θεμελιωδών αρχών που διέπουν τα φίλτρα κάθετης ροής θα οδηγήσει σε πιο σωστή και εκτεταμένη χρήση τους σε πολλούς τομείς της έρευνας και της βιομηχανίας.

Μια τυπική γραφική παράσταση της διαμεμβρανικής ροής συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο σχήμα 4.2. Αρχικά (I), πραγματοποιείται μια απότομη πτώση της ροής, στη συνέχεια (II) ακολουθεί μια σταδιακή μείωση και στο τέλος (III) το σύστημα φθάνει σε μια κατάσταση ισορροπίας.



Σχήμα 4.2 Μεταβολή διαμεμβρανικής ροής συναρτήσει του χρόνου σε συστήματα διήθησης κάθετης ροής

Η πτώση της ροής φαίνεται ότι οφείλεται στην σταδιακή αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης η οποία αυξάνει όταν φράζουν οι πόροι και στην ανάπτυξη ενός στρώματος συσσωρευμένων σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η μέγιστη ροή παρουσιάζεται πάντα στην αρχή της διαδικασίας επειδή όλοι οι πόροι της μεμβράνης είναι διαθέσιμοι. Η απότομη αρχική πτώση οφείλεται στο φράξιμο των πόρων από σωματίδια που κατακρατούνται. Καθώς η ποσότητα των σωματιδίων που παγιδεύονται στη μεμβράνη αυξάνει, δημιουργείται ένα στρώμα στην επιφάνειά της. Έτσι η ροή μέσω της μεμβράνης πραγματοποιείται ακόμα πιο δύσκολα και με το πέρασμα του χρόνου, ενώ όσο αυξάνεται το στρώμα, η διαμεμβρανική ροή μειώνεται ακόμα περισσότερο. Τελικά, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα το στρώμα φθάνει στο μέγιστο πάχος και η διαμεμβρανική ροή σταθεροποιείται. Μετά από αυτό το σημείο είναι απίθανο να συμβεί μεταβολή της ροής.

Η επίδραση της πίεσης σε αυτή τη διαδικασία είναι καταλυτική. Αυτό που παρατηρείται γενικά σε αυτά τα συστήματα είναι ότι πέρα από μια εξασκούμενη διαμεμβρανική πίεση η ροή σταθεροποιείται και περαιτέρω αύξηση της πίεσης δεν οδηγεί σε αύξηση της διαμεμβρανικής ροής. Θα ήταν αναμενόμενο ότι αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της διαμεμβρανικής ροής. Αυτό όμως δε συμβαίνει. Στην πραγματικότητα το πάχος του στρώματος αυξάνει με αύξηση της πίεσης καθώς απαιτείται μεγαλύτερο πάχος προκειμένου να απορροφηθεί η επιπλέον πίεση. Έχει πρόσφατα βρεθεί ότι η εξασκούμενη πίεση πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μία οριακή πίεση⁴⁸ (critical pressure) έτσι ώστε τα σωματίδια να συγκρατούνται στην μεμβράνη. Εάν είναι μικρότερη τότε τα σωματίδια που κατακρατούνται στην μεμβράνη μεταφέρονται πίσω στο διάλυμα μέσω διάχυσης.. Υπάρχει μια συγκεκριμένη τιμή πίεσης για δεδομένο σύστημα όπου δεν παρατηρείται καθόλου ελάττωση της διαμεμβρανικής ροής.

4.2 Εφαρμογές

Η διαδικασία της διήθησης κάθετης ροής αποτελεί μια εναλλακτική διαχωριστική μέθοδο με πολλές δυνατότητες. Παρότι ακόμα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ο μηχανισμός, αυτό δεν αποτέλεσε εμπόδιο στη χρήση της σε διάφορους τομείς όπως του περιβάλλοντος, των τροφίμων και στη βιολογία.^{54,55} Χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υδάτων για την απομάκρυνση λαδιών και λιπαντικών, και στην επεξεργασία αποβλήτων για την

απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και αιωρούμενης λάσπης. Ειδικά η τελευταία μέθοδος παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον καθώς η διαδικασία της ενεργοποιημένης ιλύος χρησιμοποιείται ευρύτατα τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία αποβλήτων. Στις περισσότερες από αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιείται η μέθοδος αντιστροφής της ροής⁵⁶ για τον καθαρισμό των μεμβρανών καθώς η διήθηση κάθετης ροής δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα σε σύγκριση με άλλες κλασικές μεθόδους επεξεργασίας. Στη βιομηχανία των τροφίμων⁵⁷ χρησιμοποιείται κυρίως στην επεξεργασία του κρασιού και του ξιδιού. Σύντομα θα βρει εφαρμογή και στην παραγωγή μύζας και χυμών, ενώ είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο η χρήση του στην γαλακτοκομία. Ως τώρα η επιτυχημένη χρήση περιορίζεται στην αντικατάσταση κλασικών μεθόδων φιλτραρίσματος για την απομάκρυνση κolloειδών και αδιάλυτων στερεών. Για άλλες χρήσεις, πρέπει πρώτα να επιλυθούν βασικά προβλήματα όπως το φράξιμο των πόρων που δυσκολεύει τη συνεχή λειτουργία του φίλτρου. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η παστερίωση γάλακτος. Χρησιμοποιώντας κεραμικές μεμβράνες λαμβάνονται πολύ καλά αποτελέσματα τα οποία δεν μπορούν ακόμα να ερμηνευθούν βάσει των υπάρχοντων μοντέλων. Διήθηση κάθετης ροής χρησιμοποιείται και σε βιολογικά εργαστήρια για την απομάκρυνση πεπτιδίων ή και άλλων βιολογικών μορίων από βιολογικά υποστρώματα.

Για τη βελτίωση της απόδοσης της διήθησης κάθετης ροής γίνονται μελέτες τόσο ως προς την ανάπτυξη μοντέλων μεγαλύτερης ακρίβειας αλλά και της χρήσης μεμβρανών από διάφορα υλικά. Οι πρώτες μεμβράνες κατασκευάζονταν από οξικό άλας κυτταρίνης. Η χημική αντίσταση όμως αυτών των μεμβρανών ήταν περιορισμένη. Αργότερα αναπτύχθηκαν νέες μεμβράνες^{58,59} από polysulfone με πιο μεγάλη χημική αντίσταση οι οποίες ήταν όμως πιο υδρόφοβες και κατ' επέκταση πιο επιρρεπείς στο φράξιμο των πόρων. Πιο πρόσφατα χρησιμοποιούνται τροποποιημένες πολυσουλφονικές μεμβράνες με πιο υδρόφιλα χαρακτηριστικά. Αρκετή έρευνα γίνεται και στη μελέτη της επίδρασης της μορφολογίας της μεμβράνης στα χαρακτηριστικά του φίλτρου. Γενικά είναι αποδεκτό ότι καλύτερη συμπεριφορά έχουν οι μεμβράνες με μεγάλη πυκνότητα πόρων, ομοιομορφία στο μέγεθος των πόρων και ασύμμετρη μορφολογία.

5. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η ανάγκη για συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων διαφόρων ενώσεων του αζώτου (νιτρικά, αμμωνία και νιτρώδη) στα απόβλητα γίνεται ολοένα και επιτακτικότερη τα τελευταία χρόνια. Τα επίπεδα αυτά πρέπει να ελέγχονται κύρια στην εκροή των βιολογικών καθαρισμών αλλά και στα ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας των αποβλήτων έτσι ώστε να διασφαλίζεται η καλή λειτουργία του συστήματος.

Ωστόσο οι κλασσικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για μετρήσεις σε υγρά απόβλητα έχουν δυο σημαντικά μειονεκτήματα: α) απαιτούν χρονοβόρα και επίπονη προεπεξεργασία των δειγμάτων και β) δεν παρέχουν τη δυνατότητα για συνεχείς μετρήσεις.

Σκοπός λοιπόν της εργασίας αυτής είναι η ανάπτυξη ενός συστήματος για τη μέτρηση νιτρικών, αμμωνίας και νιτρωδών σε υγρά απόβλητα με τα εξής χαρακτηριστικά:

- την ικανότητα άμεσων μετρήσεων, δίχως να απαιτείται καμιά προεπεξεργασία των δειγμάτων ακόμα και για δείγματα που προέρχονται από τη δεξαμενή αερισμού (όπου τα απόβλητα είναι υπό μορφή λάσπης)
- τη δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης των επιπέδων των νιτρικών, αμμωνίας και νιτρωδών στα υγρά απόβλητα

Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθούν ποτενσιομετρικοί αισθητήρες οι οποίοι είναι γνωστό ότι έχουν τη δυνατότητα συνεχών μετρήσεων ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε έγχρωμα ή θολά δείγματα. Πιο συγκεκριμένα θα χρησιμοποιηθούν επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων για την μέτρηση των νιτρικών και ηλεκτρόδια αερίων για την μέτρηση της αμμωνίας και των νιτρωδών.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Ανάπτυξη μεθόδου μέτρησης νιτρικών σε υγρά απόβλητα

6.1.1 Υλικά - Μέθοδοι

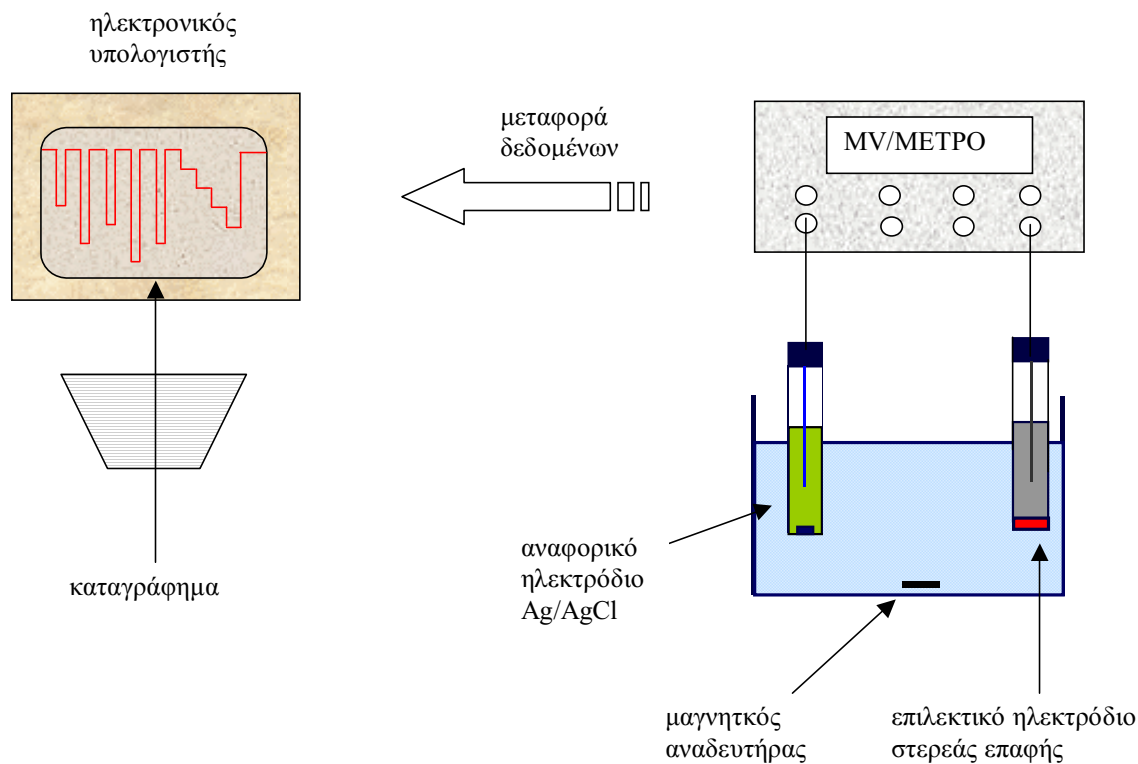
Κατασκευή ηλεκτροδίου

Τα νιτρικά μετρήθηκαν με επιλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων στερεάς επαφής (**ηλεκτρόδιο SC**) που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας. Η κατασκευή του βασίστηκε σε μεμβράνη PVC με ιονομεταφορέα το σύμπλοκο Ni(II)-φαινανθρολίνης και πλαστικοποιητή ο-νιτροφαινυλο-οκτυλ-αιθέρα. Η σύσταση και κατασκευή του ηλεκτροδίου έχει περιγραφεί προηγουμένως.²³

Πειραματική διαδικασία

Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται στο προς ανάλυση δείγμα το οποίο βρίσκεται υπό ανάδευση. Τα ποτενσιομετρικά δεδομένα λαμβάνονται μέσω συσκευής 8 Channel Electrochemical Sensor Signal Conditioner (Xenon CI 317). Το σήμα αποθηκεύεται και επεξεργάζεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (Dale 486 IBM Compatible) μέσω κάρτας μετατροπής του από αναλογικό σε ψηφιακό (ADC 16, Keithley 16 bit, Taunton, MA). Χρησιμοποιείται αναφορικό ηλεκτρόδιο Ag/AgCl διπλής γέφυρας (Orion research 9002).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των νιτρικών φαίνεται στο σχήμα 6.1



Σχήμα 6.1 Πειραματική διάταξη για την μέτρηση νιτρικών

Διαλύματα

Τα δείγματα αποβλήτων που μετρήθηκαν προέρχονταν από τις δεξαμενές αερισμού και καθίζησης των βιολογικών καθαρισμών Χανίων και Ηρακλείου Κρήτης.

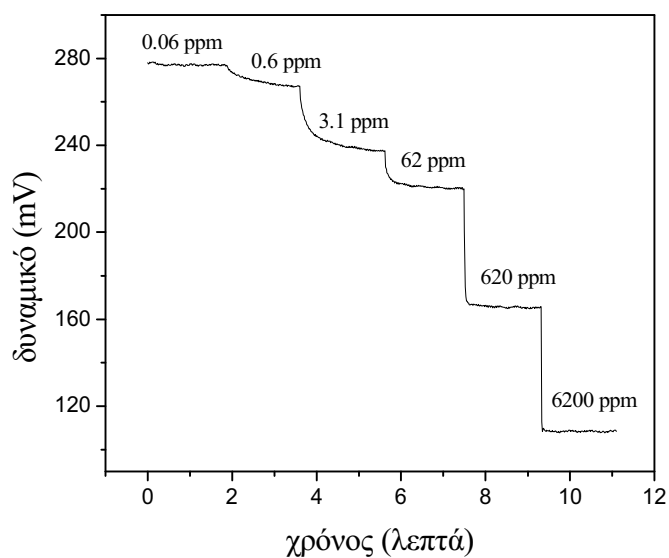
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης με δείγματα συνθετικών αποβλήτων των οποίων η σύσταση αναγράφεται στο παράρτημα (πίνακες Α,Β).

Το πρότυπο διάλυμα νιτρικών ήταν $10^{-1}M$ KNO_3 (Merck) σε διπλά απιονισμένο νερό (nanopure νερό, 18Ω).

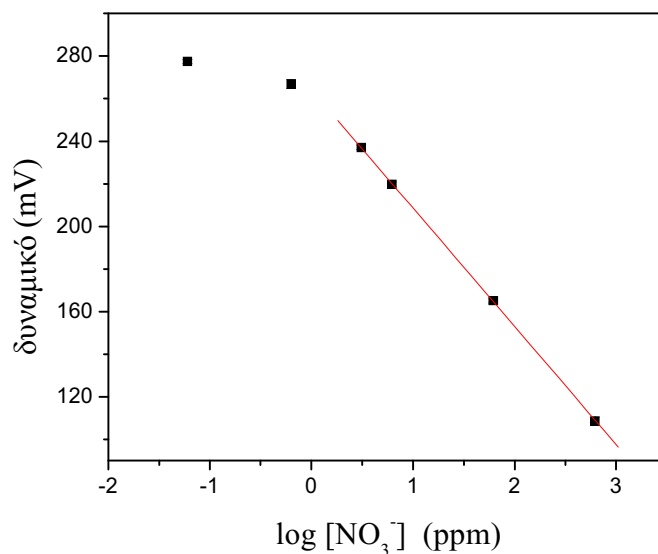
6.1.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση

Καμπύλη βαθμονόμησης

Καταγράφηκε το δυναμικό του ηλεκτροδίου SC σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρικών σε συνθετικά απόβλητα. και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου SC σε συνθετικά απόβλητα.



Σχήμα 6.2 Καταγράφημα της μεταβολής του δυναμικού ηλεκτροδίου SC, σε διαδοχικές προσθήκες νιτρικών



Σχήμα 6.3 Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου SC σε συνθετικά απόβλητα

Από τα γραφήματα αυτά λάβαμε πληροφορίες για τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου SC :

- **χρόνος απόκρισης: <10 sec .**
- **ευαισθησία: 55.45 (± 0.39) mV / log[NO₃⁻]**
- **γραμμικό εύρος: 3-6200ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 1ppm**
- **επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD: < 2% (για N = 3)**

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά είναι αρκετά καλά καθώς το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα, χαμηλό όριο ανίχνευσης (ο μέσος όρος των επιπέδων νιτρικών στις εκροές των βιολογικών καθαρισμών της Κρήτης είναι περίπου 10ppm) και ευαισθησία που προσεγγίζει την θεωρητική Nernst απόκριση (59.16 mV/logC). Το γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο SC έχει καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά απορρέει και από τη συγκριτική μελέτη με εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρόδιο νιτρικών (τύπου Philips). Πραγματοποιήθηκε καμπύλη βαθμονόμησης του εμπορικού ηλεκτροδίου με συνθετικά διαλύματα αποβλήτων από την οποία προέκυψαν τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του εμπορικά διαθέσιμου ηλεκτροδίου νιτρικών:

- **χρόνος απόκρισης: <10 sec**
- **ευαισθησία: 40.92 (± 4.57) mV / log[NO₃⁻]**

- γραμμικό εύρος: 20 – 6200 ppm
- όριο ανίχνευσης: 8 ppm
- επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD: 2% (για N = 3)

Παρατηρείται ότι το ηλεκτρόδιο εμπορίου δεν έχει τόσο καλά αναλυτικά χαρακτηριστικά όσο το ηλεκτρόδιο SC.

Μετρήσεις επιλεκτικότητας

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επιλεκτικότητα του ηλεκτροδίου SC. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι πιθανές παρεμποδίσεις μπορεί να υπάρξουν από τα νιτρώδη και από τα ιόντα χλωρίου. Στα δείγματα αποβλήτων οι παρεμποδίσεις από τα ιόντα χλωρίου είναι πιο πιθανές εξαιτίας των υψηλών επιπέδων τους σε αυτά, σε αντίθεση με τα νιτρώδη τα οποία υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.. Για τον προσδιορισμό των ποτενσιομετρικών συντελεστών επιλεκτικότητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ξεχωριστών διαλυμάτων²³ (SSM) καθώς θεωρείται η καταλληλότερη μέθοδος για ερευνητικούς σκοπούς. Για τον υπολογισμό του ποτενσιομετρικού συντελεστή επιλεκτικότητας $K_{pot_{NO_3, Cl}}$ μετρούνταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε διαλύματα $10^{-4}M$ KNO_3 (E_2) και $10^{-4}M$ KCl (E_1). Από την σχέση

$$\log K_{pot_{NO_3, Cl}} = (E_2 - E_1) / 59.16 \quad \text{εξ.17}$$

υπολογίστηκε ο συντελεστής επιλεκτικότητας. Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζεται και ο συντελεστής επιλεκτικότητας $K_{pot_{NO_3, NO_2}}$ για τα νιτρώδη. Έτσι προέκυψαν οι ακόλουθες τιμές:

- $K_{pot_{NO_3, Cl}} = 0.0043$
- $K_{pot_{NO_3, NO_2}} = 0.05$

Μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα

Αφού το ηλεκτρόδιο SC παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα στα συνθετικά απόβλητα, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε πραγματικά υγρά απόβλητα. Για την

αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση του ηλεκτροδίου SC με εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρόδιο, με ιοντική χρωματογραφία (παράρτημα Β) και με πρότυπη φωτομετρική μέθοδο (αναγωγή με Cd -παράρτημα Γ). Στον πίνακα 6.1 φαίνονται τα αποτελέσματα από τις συγκριτικές μελέτες με 4 δείγματα αποβλήτων (τα οποία ελήφθησαν διαφορετικές χρονικές περιόδους) από τις εγκαταστάσεις του βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης.

μέθοδος ανάλυσης	συγκέντρωση NO_3^- (ppm)			
	1° δείγμα	2° δείγμα	3° δείγμα	4° δείγμα
ηλεκτρόδιο SC	12.1 ± 0.1	13.5 ± 0.2	8.4 ± 0.1	9.9 ± 0.1
ιοντική	8.62 ± 0.03	7.21 ± 0.02	4.00 ± 0.03	7.71 ± 0.03
ηλεκτρόδιο εμπορίου	211 ± 30	88 ± 7	51 ± 5	156 ± 19
φωτομετρία	18.5 ± 0.4	18.9 ± 0.4	17.5 ± 0.3	18.2 ± 0.4

Πίνακας 6.1. Μέτρηση νιτρικών σε υγρά απόβλητα από τις δεξαμενές καθίζησης (δείγματα 1,2) και αερισμού (δείγματα 3,4) του βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης. (Μέσες τιμές για N=3)

Παρατηρείται από τον πίνακα 6.1 ότι το ηλεκτρόδιο εμπορίου έδωσε αποτελέσματα που διαφέρουν πολύ από τις υπόλοιπες μεθόδους. Η διαφορά αυτή αποδίδεται μάλλον στην μικρή επιλεκτικότητα που παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο εμπορίου ως προς τα νιτρικά, παρουσία παρεμποδιζουσών ενώσεων όπως Cl^- καθώς ο ποτενσιομετρικός συντελεστής επιλεκτικότητας (σύμφωνα με τη μέθοδο των ξεχωριστών διαλυμάτων) ήταν ίσος με $K_{\text{potNO}_3, \text{Cl}} = 0.026$ (για το ηλεκτρόδιο SC το $K_{\text{potNO}_3, \text{Cl}}$ ήταν 0.0043). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι το ηλεκτρόδιο νιτρικών εμπορίου δεν έχει την δυνατότητα αξιόπιστων μετρήσεων σε πραγματικά απόβλητα εξαιτίας της παρουσίας παρεμποδιζουσών ουσιών.

Επιπλέον, με βάση τον πίνακα 6.1 παρατηρείται ότι ούτε και η πρότυπη φωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε (αναγωγή με Cd) έδωσε συγκρίσιμα αποτελέσματα με τις άλλες μεθόδους. Η απόκλιση αυτή οφειλόταν στο γεγονός ότι το δείγμα ήταν έγχρωμο και θολό και είναι γνωστό ότι η φωτομετρική μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε τέτοια δείγματα απευθείας. Ωστόσο, καθώς αυτή η διαδικασία ακολουθείται στους βιολογικούς καθαρισμούς Ηρακλείου και Χανίων, επιλέχθηκε να μη γίνει καμία τροποποίησή της.

Τελικά από τις τέσσερις μεθόδους συγκρίσιμα αποτελέσματα παίρνουμε από το ηλεκτρόδιο νιτρικών SC και από την ιοντική χρωματογραφία. Η ανάδειξη της πιο σωστής από τις δυο μεθόδους θα γίνει με τη δοκιμή ανάκτησης (recovery test).

Δοκιμές ανάκτησης.

Για την εξέταση της ακρίβειας της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανάκτησης (παράρτημα Δ). Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάκτησης στο 1^ο δείγμα αποβλήτων χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο νιτρικών SC και την ιοντική χρωματογραφία.

μέθοδος ανάλυσης	τελική συγκέντρωση NO ₃ ⁻ (ppm)	% ανάκτηση
ηλεκτρόδιο SC	15	80
	20	74
	25	70
ιοντική χρωματογραφία	15	100
	20	98
	25	101

Πίνακας 6.2. Δοκιμές ανάκτησης στο 1^ο δείγμα

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.2 η ιοντική χρωματογραφία έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα στις δοκιμές ανάκτησης. Αντιθέτως τα ποσοστά ανάκτησης ήταν χαμηλά για το ηλεκτρόδιο SC. Δοκιμές ανάκτησης πραγματοποιήθηκαν και στα υπόλοιπα δείγματα αποβλήτων με το ηλεκτρόδιο SC και έδωσαν πάλι αποτελέσματα που κυμαίνονταν από 70 – 80%.

Τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης του ηλεκτροδίου SC οφειλόταν μάλλον στην υψηλή συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στα απόβλητα, τα οποία όπως προαναφέρθηκε προκαλούσαν παρεμπόδιση στις μετρήσεις. Στο δείγμα 1 για παράδειγμα η συγκέντρωση των Cl^- ήταν 620 ppm (όπως προέκυψε από μετρήσεις ιοντικής χρωματογραφίας).

Για να εξεταστεί αν πράγματι η απόδοση του ηλεκτροδίου επηρεαζόταν από την παρουσία υψηλών επιπέδων ιόντων χλωρίου, τα Cl^- απομακρύνθηκαν από το δείγμα με ειδική στήλη Ag (Dionex) και επαναλήφθηκε η μέτρηση των νιτρικών με το ηλεκτρόδιο SC και με ιοντική χρωματογραφία. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.3.

μέθοδος ανάλυσης	συγκέντρωση NO_3^- (ppm)
ηλεκτρόδιο SC	8.8 ± 0.1
ιοντική χρωματογραφία	8.65 ± 0.02

Πίνακας 6.3. Μετρήσεις σε απόβλητα μετά την απομάκρυνση Cl^- . (Μέσες τιμές για $N=3$)

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 6.3 το ηλεκτρόδιο SC δίνει παραπλήσιο αποτέλεσμα με την ιοντική χρωματογραφία για τα απόβλητα που δεν περιείχαν Cl^- .

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανάκτησης με το ηλεκτρόδιο SC στο δείγμα από το οποίο είχαν απομακρυνθεί τα Cl^- . Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 6.4

τελική συγκέντρωση NO_3^- (ppm)	% ανάκτηση
15	92
20	92
25	91

Πίνακας 6.4 Δοκιμές ανάκτησης για το φιλτραρισμένο δείγμα με το ηλεκτρόδιο νιτρικών SC

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.4 τα επίπεδα ανάκτησης κυμαίνονται σε αρκετά πιο ψηλά επίπεδα στα δείγματα που δεν περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις Cl^- .

Στη συνέχεια μετρήθηκε η συγκέντρωση των νιτρικών σε απόβλητα από τη δεξαμενή καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού Χανίων Κρήτης στα οποία τα επίπεδα των Cl^- είναι γενικά αρκετά χαμηλά (100 – 200ppm). Στα απόβλητα από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου η αντίστοιχη τιμή κυμαίνεται συνήθως από 300 έως 600ppm. Για την αξιολόγηση του αποτελέσματος έγιναν δοκιμές ανάκτησης (πίνακας 6.5)

τελική συγκέντρωση NO_3^- (ppm)	% ανάκτηση
15	90
20	91
25	89

Πίνακας 6.5 Δοκιμές ανάκτησης στα απόβλητα από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων, με το ηλεκτρόδιο νιτρικών SC

Βλέπουμε από τον πίνακα 6.5, ότι τα ποσοστά ανάκτησης στα δείγματα από τον βιολογικό καθαρισμό Χανίων κυμαίνονταν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στα χαμηλά επίπεδα Cl^- σε αυτά τα απόβλητα.

Από τα πειράματα που έχουν γίνει έως τώρα φαίνεται ότι οι μετρήσεις των νιτρικών σε απόβλητα με την χρήση του ηλεκτροδίου SC, επηρεάζονται από τα υψηλά επίπεδα Cl^- . Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η συμπεριφορά του αισθητήρα παρουσία διαφόρων παρεμποδιζόντων ιόντων περιγράφεται από την ημιεμπειρική εξίσωση των Nickolskii – Eisenman (εξ.8). Γνωρίζοντας τον συντελεστή επιλεκτικότητας και την συγκέντρωση των Cl^- μπορούμε να υπολογίσουμε την επίδρασή τους στο μετρούμενο δυναμικό. Έτσι με τη βοήθεια της εξίσωσης 8, διορθώθηκαν οι τιμές των νιτρικών που είχαν ληφθεί με το ηλεκτρόδιο SC και αναγράφονταν στον πίνακα 6.1.

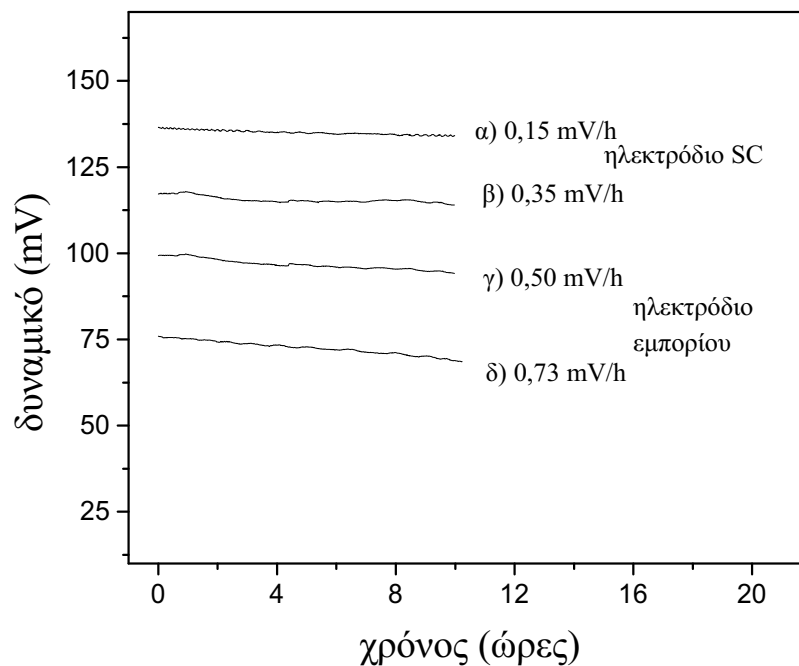
μέθοδος ανάλυσης	συγκέντρωση NO ₃ ⁻ (ppm)			
	1 ^ο δείγμα	2 ^ο δείγμα	3 ^ο δείγμα	4 ^ο δείγμα
ηλεκτρόδιο SC(πίνακας 6.1)	12.1 ± 0.1	13.5 ± 0.2	8.4 ± 0.1	9.9 ± 0.1
ηλεκτρόδιο SC [#]	9.6	8.2	4.4	7.3
ιοντική χρωμ/φια (πίνακας 6.1)	8.62 ± 0.03	7.21 ± 0.02	4.00 ± 0.03	7.71 ± 0.03

Πίνακας 6.6 Μέτρηση νιτρικών σε υγρά απόβλητα με το ηλεκτρόδιο SC και ιοντική χρωματογραφία. (ηλεκτρόδιο SC[#] : Οι τιμές έχουν διορθωθεί με τη βοήθεια της εξ. 8).

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.6 οι τιμές του ηλεκτροδίου SC μετά την διόρθωση από την εξ. Nickolskii – Eisenman, πλησιάζουν ακόμα περισσότερο αυτές της ιοντικής χρωματογραφίας. Αυτό αποδεικνύει ότι το ηλεκτρόδιο έχει τη δυνατότητα αξιόπιστων μετρήσεων ακόμα και σε δείγματα αποβλήτων που έχουν υψηλά επίπεδα Cl⁻, δίχως να είναι απαραίτητη η επεξεργασία των δειγμάτων.

Συνεχής παρακολούθηση επιπέδων νιτρικών

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια για συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων των νιτρικών, σε υγρά απόβλητα. Το ηλεκτρόδιο SC βυθιζόταν μέσα στο διάλυμα αποβλήτων και καταγραφόταν συνεχώς το δυναμικό του. Η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου SC υπό συνθήκες συνεχούς μέτρησης συγκρίθηκε με εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρόδιο. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται το δυναμικό των δυο ηλεκτροδίων, τα οποία παρέμειναν βυθισμένα για 10 ώρες σε δείγματα από τις δεξαμενές καθίζησης και αερισμού.

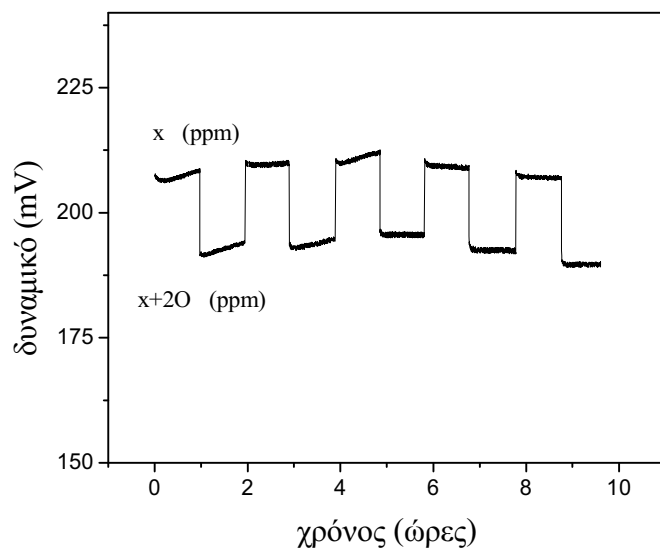


Σχήμα 6.4 α, β) Καταγράφημα δυναμικού ηλεκτροδίου νιτρικών SC σε απόβλητα από τις δεξαμενές καθίζησης και αερισμού. γ, δ) Καταγράφημα δυναμικού εμπορικά διαθέσιμου ηλεκτροδίου νιτρικών σε απόβλητα από τις δεξαμενές καθίζησης και αερισμού.

Από το σχήμα 6.4 παρατηρείται ότι η διολίσθηση σήματος χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο SC είναι μικρότερη από του εμπορικού ηλεκτροδίου. Πιο συγκεκριμένα, όταν το ηλεκτρόδιο SC χρησιμοποιείται για την μέτρηση νιτρικών σε απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης η διολίσθηση του σήματος είναι μόλις 0.15 mV/h. Δεδομένου ότι μεταβολή 1 mV προκαλεί σφάλμα 4%, προκύπτει ότι το ηλεκτρόδιο SC μπορεί να μετρά με σφάλμα <10% για 17 ώρες περίπου, χωρίς βαθμονόμηση. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε απόβλητα από την δεξαμενή αερισμού, η διολίσθηση του σήματος είναι μεγαλύτερη (0.35 mV/h), οπότε σε αυτή την περίπτωση το ηλεκτρόδιο μπορεί να μετράει αλλά με σφάλμα <10% για 7 ώρες χωρίς βαθμονόμηση.

Το ηλεκτρόδιο εμπορίου παρουσίασε μεγαλύτερη διολίσθηση σήματος. Μπορεί να μετράει στα απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης με σφάλμα <10% για 5 ώρες, ενώ στα απόβλητα από τη δεξαμενή αερισμού για 3.5 ώρες.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η σταθερότητα του δυναμικού του ηλεκτροδίου SC στα υγρά απόβλητα βυθίζοντας το εναλλάξ (ανά μία ώρα) σε δυο διαλύματα αποβλήτων διαφορετικής συγκέντρωσης νιτρικών. Το καταγράφημα του δυναμικού που λήφθηκε φαίνεται στο σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5 Καταγράφημα δυναμικού ηλεκτροδίου SC σε δυο διαλύματα αποβλήτων που η διαφορά συγκέντρωσής τους σε νιτρικά ήταν 20 ppm. Τα απόβλητα προέρχονταν από τη δεξαμενή καθίζησης.

Το ηλεκτρόδιο παρουσίασε καλή συμπεριφορά καθώς επανερχόταν στο ίδιο δυναμικό (με σφάλμα ± 1 mV) κάθε φορά που βυθιζόταν στο ίδιο διάλυμα αποβλήτων.

6.2 Ανάπτυξη μεθόδου μέτρησης αμμωνίας σε υγρά απόβλητα

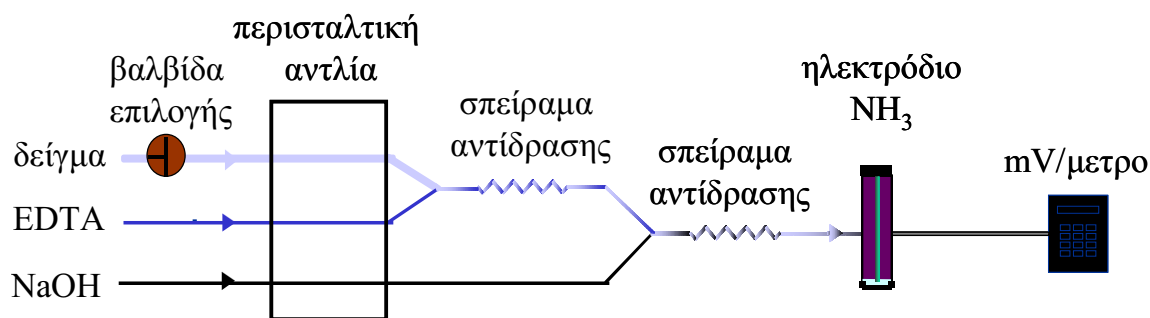
6.2.1 Υλικά - Μέθοδοι

Κατασκευή ηλεκτροδίου

Η αμμωνία μετρήθηκε με το ηλεκτρόδιο αερίων (τύπου Severinghaus) που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας, σε σύστημα συνεχούς ροής. Το εσωτερικό διάλυμα του ηλεκτροδίου ήταν 0.02M NH_4Cl και 0.004M NaCl . Χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό ηλεκτρόδιο υάλου του pH, ενώ ως μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε Teflon(Dianaflon, Italy)

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα.6.6

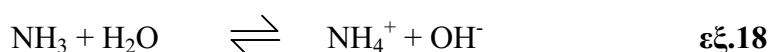


Σχήμα 6.6 Πειραματική διάταξη για την μέτρηση αμμωνίας

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από μια περισταλτική αντλία (Alitea AB, U14-8R) που λειτουργεί μεταξύ 9 και 16 V. Το EDTA και το NaOH μεταφέρονταν μέσα από σωληνάκια κατασκευασμένα από PVC εσωτερικής διαμέτρου 1.854mm (Alitea AB) ενώ για τη μεταφορά του δείγματος χρησιμοποιήθηκε σωληνάκι ίδιου υλικού αλλά εσωτερικής διαμέτρου 2.790mm (Alitea AB). Η συνολική ροή του συστήματος ήταν 5ml/min. Επίσης χρησιμοποιήθηκε βαλβίδα επιλογής δείγματος V-100D (Urchurch Scientific) και σπείραμα

αντίδρασης κατασκευασμένο από πολυαιθερικήαιθερικήκετόνη PEEK (Upchurch Scientific) μήκους 40cm. Όλες οι συνδέσεις ήταν επίσης από PEEK. Το δυναμικό παρακολουθούταν με pH/mV-μετρο (290-A, Orion), ενώ χρησιμοποιήθηκε και καταγραφικό (Metrohm, E586).

Τα αντιδραστήρια EDTA, NaOH και $10^{-3}M$ KCl εισέρχονταν στο σύστημα προκειμένου αυτό να έρθει σε ισορροπία (λήψη σήματος υποβάθρου). Με τη βοήθεια της βαλβίδας επιλογής δείγματος εισέρχονταν στο σύστημα τα πρότυπα διαλύματα NH_4Cl για χρονικό διάστημα 30sec. Το δείγμα αρχικά αναμιγνυόταν με 0,1M EDTA για τη δέσμευση κατιόντων όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και Ba^{2+} , τα οποία μπορούν να καθιζάνουν ως αδιάλυτα υδροξείδια και να προκαλέσουν παρεμπόδιση στις μετρήσεις. Στη συνέχεια, το δείγμα αναμιγνυόταν με 0,6M NaOH προκειμένου να αυξηθεί το pH του διαλύματος πάνω από 12, εξασφαλίζοντας έτσι τη μετατροπή των αμμωνιακών σε αέρια αμμωνία η οποία διαπερνούσε τη μεμβράνη του ηλεκτροδίου μεταβάλλοντας την ισορροπία του εσωτερικού διαλύματος:

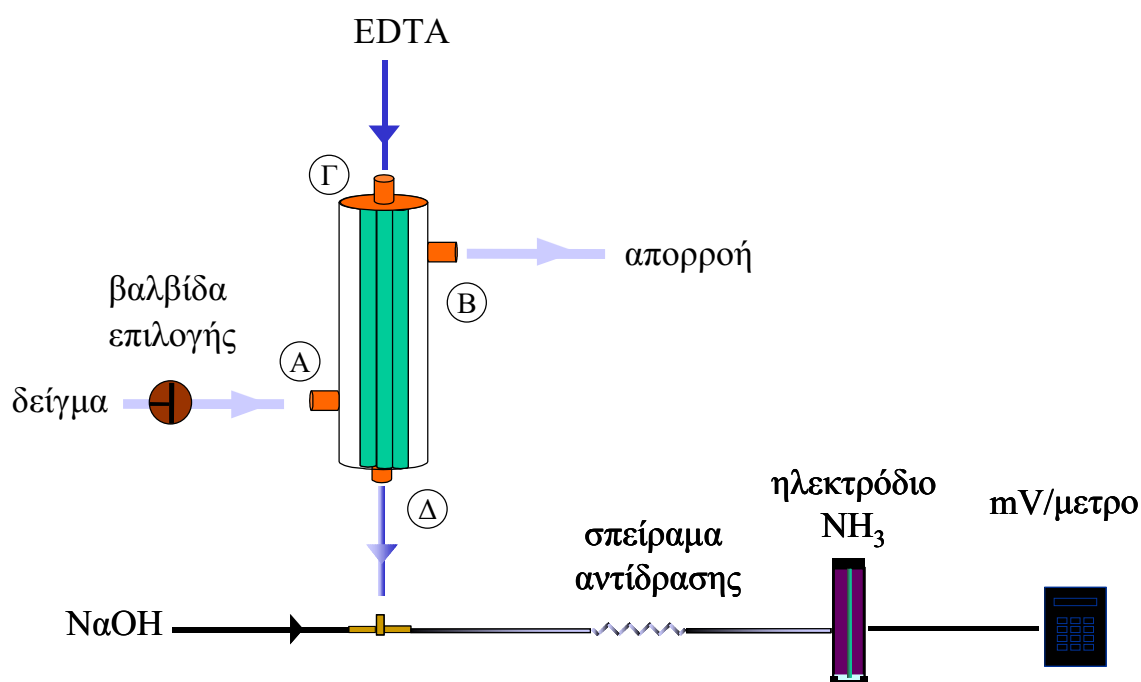


Η μεταβολή αυτή παρακολουθούταν με τη βοήθεια του εσωτερικού ηλεκτροδίου pH και το δυναμικό του ηλεκτροδίου συσχετιζόταν με τη συγκέντρωση της αμμωνίας στο δείγμα.

Για τη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων αμμωνίας προσαρμόστηκε στο σύστημα φίλτρο κάθετης ροής UFP-10C-MM01A(10000NMWC, A/G Technology) το οποίο φαίνεται στο σχ. 6.7. Η πειραματική διάταξη φαίνεται παρακάτω (σχήμα. 6.8)



Σχήμα 6.7 Φίλτρα κάθετης ροής



Σχήμα 6.8 Πειραματική διάταξη μέτρησης αμμωνίας με την χρήση φίλτρου κάθετης ροής

Το EDTA εισέρχεται στο φίλτρο στο σημείο Γ και κινούμενο στο εσωτερικό των μεμβρανών εξέρχεται από το σημείο Δ. Το δείγμα εισέρχεται στο σημείο Α και εξέρχεται από το σημείο Β. Ο λόγος των ροών είναι δείγμα/EDTA = 10/1. Υπό την επίδραση διαμεμβρανικής πίεσης, τα αμμωνιακά ιόντα του δείγματος κατανέμονται στο εσωτερικό των μεμβρανών και παρασύρονται από το EDTA προς την έξοδο Δ του φίλτρου. Στη συνέχεια το δείγμα αναμιγνύεται με NaOH, μετατρέποντας τα αμμωνιακά ιόντα σε αμμωνία η οποία ανιχνεύεται από το ηλεκτρόδιο αέριας αμμωνίας.

Για τη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων αμμωνίας σε απόβλητα δοκιμάστηκε επίσης η προσαρμογή στο σύστημα ειδικών φίλτρων HPLC (Upchurch Scientific, A320, A225) τα οποία φαίνονται στο σχ. 6.9



(α)

(β)

Σχήμα 6.9 Φίλτρα HPLC από ατσάλι. Μέγεθος πόρων: (α) 10μm και (β) 20 μm

Τα φίλτρα αυτά προσαρμόζονται στο σωληνάκι παραλαβής του δείγματος και βυθίζονται μέσα στο διάλυμα. Έτσι όταν το σύστημα τεθεί σε λειτουργία, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των πόρων του φίλτρου, τα στερεά σωματίδια δεν εισέρχονται στα σωληνάκια.

Διαλύματα

Μετρήθηκε η συγκέντρωση αμμωνίας σε απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης.

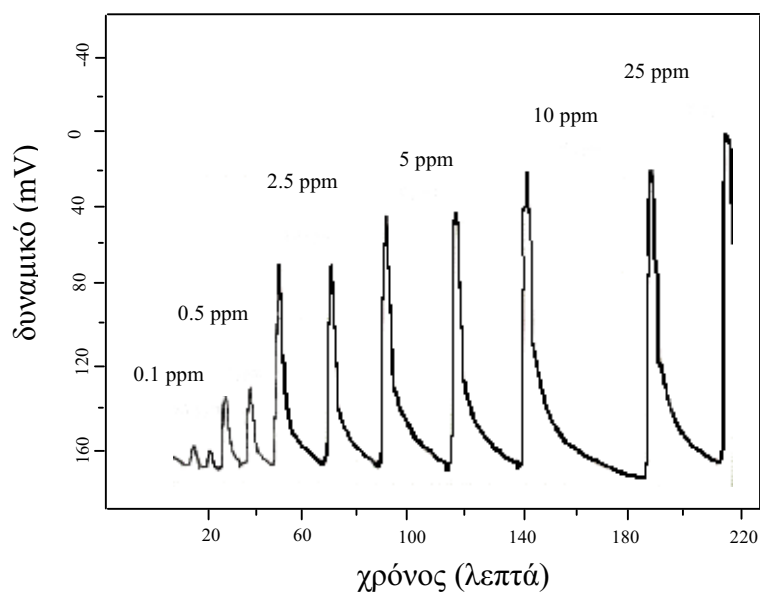
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης με δείγματα συνθετικών αποβλήτων (παράρτημα – πίνακες Α, Β). Η μόνη διαφορά είναι ότι δεν περιείχε καθόλου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Το πρότυπο διάλυμα NH_3 ήταν 100ppm (NH_4Cl , Merck) σε συνθετικό δείγμα αποβλήτων. Επίσης χρησιμοποιήθηκε NaOH (Merck) και EDTA (Fluka).

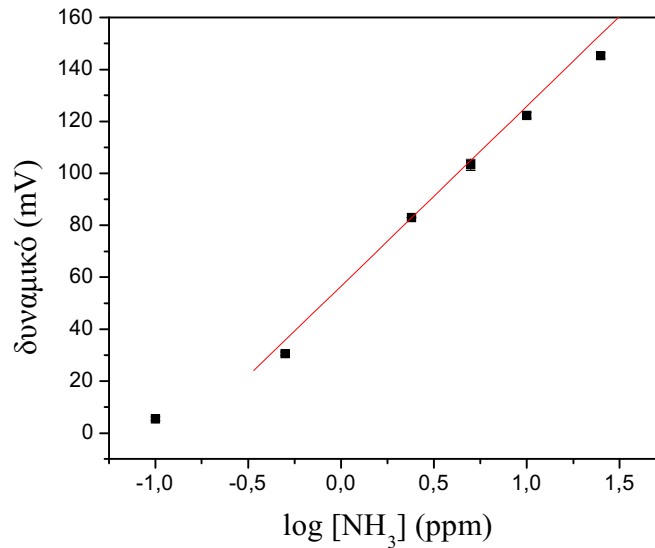
6.2.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση

Καμπύλη βαθμονόμησης

Καταγράφηκε το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνίας σε συνθετικά απόβλητα και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου αμμωνίας.



Σχήμα 6.10 Καταγράφημα δυναμικού ηλεκτροδίου σε διαδοχικές ενέσεις ποσοτήτων αμμωνίας (ppm)



Σχήμα 6.11. Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου αμμωνίας σε συνθετικά απόβλητα

Από τα γραφήματα αυτά λάβαμε πληροφορίες για τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου.

- **χρόνος απόκρισης: < 2 min**
- **ευαισθησία: 65.24 (\pm 2.84) mV / log[NH₃]**
- **γραμμικό εύρος: 0.5 – 25 ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 0.2 ppm.**
- **επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD: <2% (για N = 3)**

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά είναι αρκετά καλά καθώς το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα και χαμηλό όριο ανίχνευσης (ο μέσος όρος των επιπέδων αμμωνίας στις εκροές των βιολογικών καθαρισμών της Κρήτης είναι περίπου 6ppm).

Μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα

Αφού το ηλεκτρόδιο παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα στα συνθετικά δείγματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε υγρά απόβλητα. Μετρήθηκε η συγκέντρωση της αμμωνίας σε δείγματα αποβλήτων από τη δεξαμενή καθίζησης και για την αξιολόγηση των

αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση με την πρότυπη φωτομετρική μέθοδο Nessler (παράρτημα Δ).

μέθοδος ανάλυσης	συγκέντρωση NH ₃ (ppm)
φωτομετρία	2.8 ± 0.1
ηλεκτρόδιο NH ₃	3.2 ± 0.3

Πίνακας 6.7 Μέτρηση αμμωνίας σε υγρά απόβλητα από τη δεξαμενή καθίζησης.(Μέσες τιμές για N=3)

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας έδωσε συγκρίσιμα αποτελέσματα με την πρότυπη φωτομετρική μέθοδο.

Δοκιμές ανάκτησης

Για την εξέταση της ακρίβειας της μεθόδου πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανάκτησης. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον πίνακα 6.8.

Συγκέντρωση NH ₃ (ppm)	% ανάκτηση
5	92
10	98

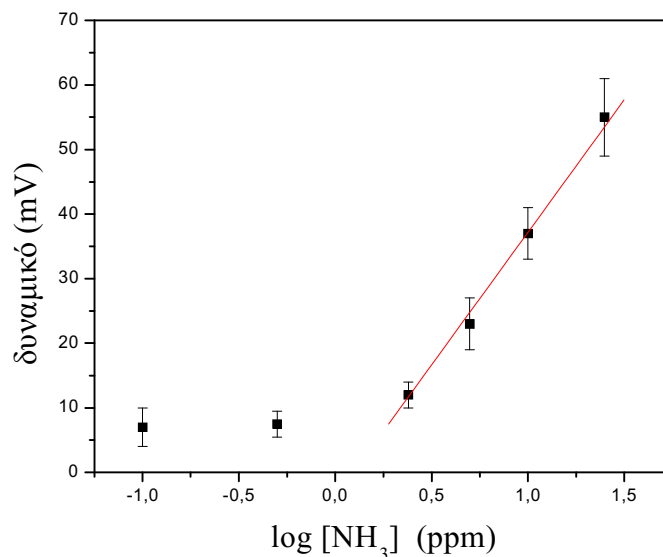
Πίνακας 6.8. Δοκιμές ανάκτησης με το ηλεκτρόδιο αμμωνίας

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα τα ποσοστά ανάκτησης κυμαίνονται σε ικανοποιητικά επίπεδα.

Συνεχής παρακολούθηση επιπέδων αμμωνίας

Αφού πιστοποιήθηκε η ακρίβεια του συστήματος όταν αυτό χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα, έγιναν προσπάθειες για συνεχή παρακολούθηση της συγκέντρωσης αμμωνίας σε απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης χωρίς καμιά τροποποίηση του συστήματος. Οι προσπάθειες αυτές δεν είχαν επιτυχές αποτέλεσμα καθώς το σύστημα παρουσίαζε μεγάλο θόρυβο (± 3 mV) μετά από μόλις 15 λεπτά συνεχούς λειτουργίας. Πιθανόν ο θόρυβος να οφειλόταν σε στερεά σωματίδια τα οποία επικάθονταν στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου.

Στη συνέχεια, προκειμένου να απομακρυνθούν τα στερεά σωματίδια και να επιτευχθεί η συνεχής μέτρηση της αμμωνίας προσαρμόστηκε στο σύστημα φίλτρο κάθετης ροής. Αρχικά καταγράφηκε το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνίας σε συνθετικά απόβλητα, και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου αμμωνίας.



Σχήμα 6.12 Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου αμμωνίας σε συνθετικά απόβλητα. Στο σύστημα είχε προσαρμοστεί φίλτρο κάθετης ροής

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου ήταν τα εξής:

- **χρόνος απόκρισης: < 5 min**
- **ευαισθησία: 42.69 (\pm 1.91) mV / log[NH₃]**
- **γραμμικό εύρος: 2.5 – 25 ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 2 ppm**
- **επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD 16% (για N = 3)**

Η προσθήκη του φίλτρου είχε αρνητική επίδραση στα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. Ωστόσο η χρήση του φίλτρου θεωρήθηκε απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί η συνεχής μέτρηση της αμμωνίας.

Έτσι στη συνέχεια το σύστημα δοκιμάστηκε σε δείγματα από την δεξαμενή καθίζησης. Το σύστημα λειτουργούσε συνεχώς με πραγματικά απόβλητα και ανά 2 ώρες πραγματοποιούνταν καμπύλη βαθμονόμησης. Μετά από 6 ώρες είχαμε:

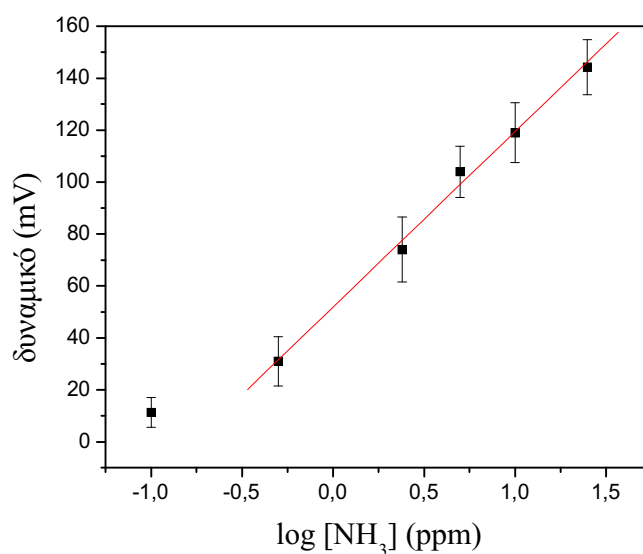
- **ευαισθησία: 27.46 mV / log[NH₃]**
- **γραμμικό εύρος: 5 – 25 ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 4 ppm**

Παρατηρήθηκε ότι τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου σταδιακά χειροτέρευαν. Το γεγονός αυτό πρέπει να αποδοθεί στο σταδιακό φράξιμο των πόρων του φίλτρου από στερεά σωματίδια. Όταν το σύστημα δοκιμάστηκε σε απόβλητα αερισμού (τα οποία είναι υπό μορφή λάσπης και περιέχουν πολλά στερεά σωματίδια), τα σωληνάκια έφραξαν μέσα σε 5 λεπτά.

Υπό αυτές τις συνθήκες είναι προφανές ότι το συγκεκριμένο σύστημα δε βρίσκει πρακτική εφαρμογή στη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων αμμωνίας σε απόβλητα.

Έτσι έγινε μια τελευταία προσπάθεια για συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων αμμωνίας προσαρμόζοντας στο σύστημα ειδικά φίλτρα HPLC (Upchurch Scientific, A320, A225). Καταγράφηκε το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε διάφορες συγκεντρώσεις αμμωνίας σε

συνθετικά απόβλητα. και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου αμμωνίας.



Σχήμα 6.13 Καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου αμμωνίας σε συνθετικά απόβλητα. Στο σύστημα είχε προσαρμοστεί φίλτρο HPLC.

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου ήταν αρκετά καλά και φαίνονται παρακάτω:

- **χρόνος απόκρισης: < 2min**
- **ευαισθησία: 64.58 (\pm 4.03) mV / log[NH₃]**
- **γραμμικό εύρος: 0.5 – 25 ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 0.2 ppm**

Το πρόβλημα του συστήματος ήταν η χαμηλή επαναληψιμότητα μετρήσεων που παρουσίασε. Ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) ήταν περίπου 40%. Αυτό οφειλόταν μάλλον στο νεκρό όγκο των φίλτρων ή στα στερεά σωματίδια που παγιδεύονταν στο φίλτρο. Εξαιτίας της πολύ χαμηλής επαναληψιμότητας του συστήματος δεν μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε για αξιόπιστες μετρήσεις αμμωνίας.

Επομένως δεν αναπτύχθηκε το κατάλληλο σύστημα για τη συνεχή παρακολούθηση των επιπέδων αμμωνίας σε υγρά απόβλητα.

6.3 Ανάπτυξη μεθόδου μέτρησης νιτρωδών σε υγρά απόβλητα

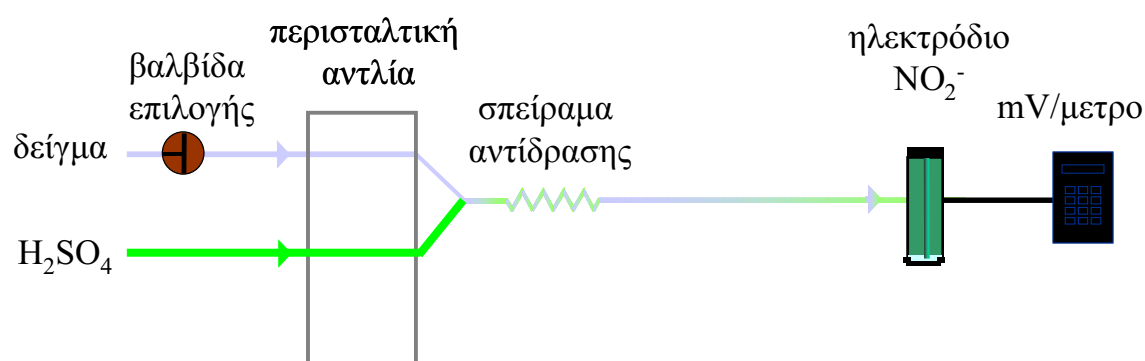
6.3.1 Υλικά - Μέθοδοι

Κατασκευή ηλεκτροδίου

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο νιτρωδών (τύπου Severinghaus) που κατασκευάστηκε στο εργαστήριό μας, σε σύστημα συνεχούς ροής. Το εσωτερικό διάλυμα ήταν 0.0002M KNO_2 και 0.001M KCl . Χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό ηλεκτρόδιο ύαλου του pH, ενώ ως μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε Teflon (Dianaflon, Italy)

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο σχήμα.6.14

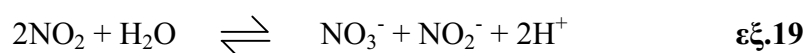


Σχήμα 6.14 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση νιτρωδών

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από μια περισταλτική αντλία (Alitea AB, U14-8R) που λειτουργεί μεταξύ 9 και 16 V. Το $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ μεταφερόταν μέσα από σωληνάκια κατασκευασμένα από PVC εσωτερικής διαμέτρου 2.790mm (Alitea AB) ενώ για το δείγμα χρησιμοποιήθηκε σωληνάκι ίδιου υλικού αλλά εσωτερικής διαμέτρου 1.854mm (Alitea AB). Η συνολική ροή του συστήματος ήταν 5ml/min. Επίσης χρησιμοποιήθηκε βαλβίδα επιλογής δείγματος V-100D (Upchurch Scientific) και σπείραμα αντίδρασης κατασκευασμένο από πολυ-αιθερ-αιθερ-κετόνη PEEK (Upchurch Scientific) μήκους 40cm. Όλες οι συνδέσεις ήταν

επίσης από PEEK. Το δυναμικό μετρούνταν με pH/mV-μετρο (290-A, Orion), ενώ χρησιμοποιήθηκε και καταγραφικό (Metrohm, E586).

Τα αντιδραστήρια 0,04M H₂SO₄/K₂SO₄ και 10⁻³M KCl εισέρχονταν στο σύστημα προκειμένου να έρθει σε ισορροπία (λήψη baseline). Με τη βοήθεια της βαλβίδα επιλογής δείγματος εισέρχονταν στο σύστημα τα πρότυπα διαλύματα KNO₂ για χρονικό διάστημα 30sec. Το δείγμα αναμιγνυόταν με 0.04M H₂SO₄/K₂SO₄ προς παραγωγή αερίων NO_x, που διαπερνούσαν τη μεμβράνη του ηλεκτροδίου μεταβάλλοντας την ισορροπία του εσωτερικού διαλύματος³⁴:



Η μεταβολή αυτή παρακολουθούταν με την βοήθεια του εσωτερικού ηλεκτροδίου pH και το δυναμικό του ηλεκτροδίου συσχετιζόταν με τη συγκέντρωση των νιτρωδών στο δείγμα.

Διαλύματα

Μετρήθηκε η συγκέντρωση νιτρωδών σε απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης.

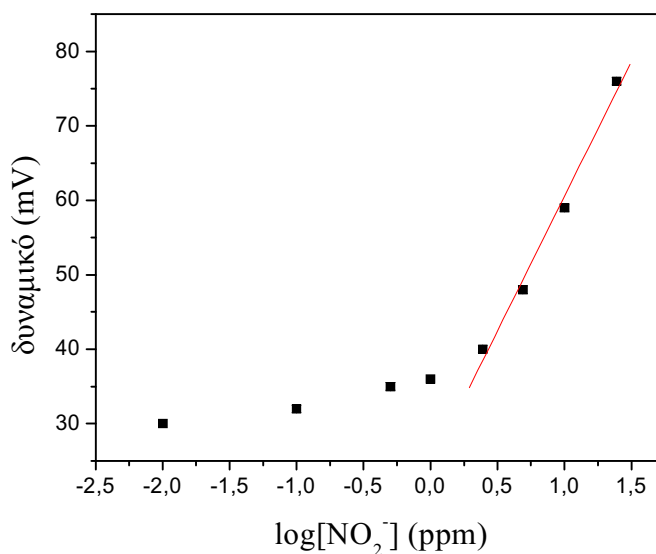
Αρχικά πραγματοποιήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης με δείγματα συνθετικών αποβλήτων (παράρτημα - πίνακες Α,Β).

Το πρότυπο διάλυμα νιτρωδών ήταν 200ppm (KNO₂, Merck) σε συνθετικά απόβλητα. Το αντιδραστήριο H₂SO₄/K₂SO₄ παρασκευάστηκε από H₂SO₄ και K₂SO₄ (Fluka).

6.3.2 Αποτελέσματα - Συζήτηση

Καμπύλη βαθμονόμησης

Καταγράφηκε το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε διάφορες συγκεντρώσεις νιτρωδών σε συνθετικά απόβλητα. και κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου νιτρωδών.

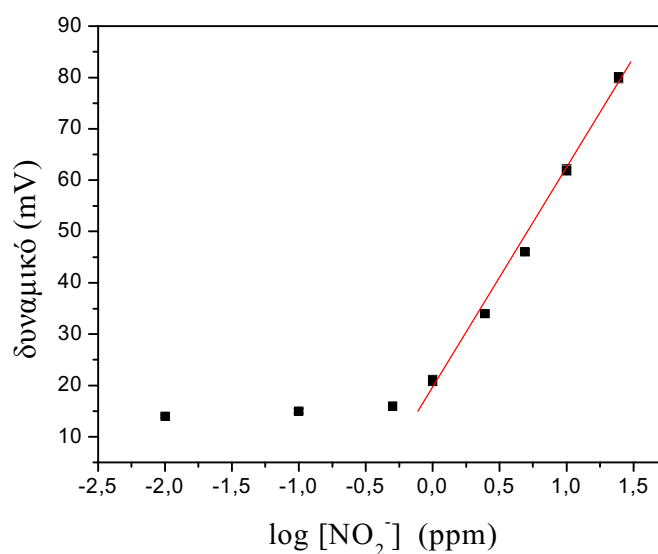


Σχήμα 6.15 Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου νιτρωδών σε συνθετικά απόβλητα

Από τα γραφήματα αυτά λάβαμε πληροφορίες για τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου τα οποία ήταν:

- χρόνος απόκρισης: < 2min
- ευαισθησία: 36.19 (\pm 2.74) mV / log[NO₂⁻]
- γραμμικό εύρος: 2.5 – 25 ppm
- όριο ανίχνευσης: 1.8 ppm
- επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD: <2% (για N = 3)

Το πρόβλημα που παρουσίασε αυτή η μέθοδος ήταν το σχετικά υψηλό όριο ανίχνευσης καθώς η συγκέντρωση των νιτρωδών στα απόβλητα συνήθως είναι μικρότερη από 1 ppm. Το σχετικά υψηλό όριο ανίχνευσης οφείλεται στην παρουσία των ενώσεων CH_3COONa και NaHCO_3 στο συνθετικό δείγμα. Οι ενώσεις αυτές κατά την αντίδραση με το H_2SO_4 παράγουν τα αέρια CH_3COOH και CO_2 , ένα ποσοστό από τα οποία διαπερνά την μεμβράνη και επηρεάζει το pH του εσωτερικού διαλύματος προκαλώντας παρεμπόδιση στις μετρήσεις. Στο σχήμα 6.16 φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου νιτρωδών σε συνθετικά απόβλητα χωρίς CH_3COONa και NaHCO_3 .



Σχήμα 6.16 Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου νιτρωδών σε συνθετικά απόβλητα χωρίς CH_3COONa και NaHCO_3 .

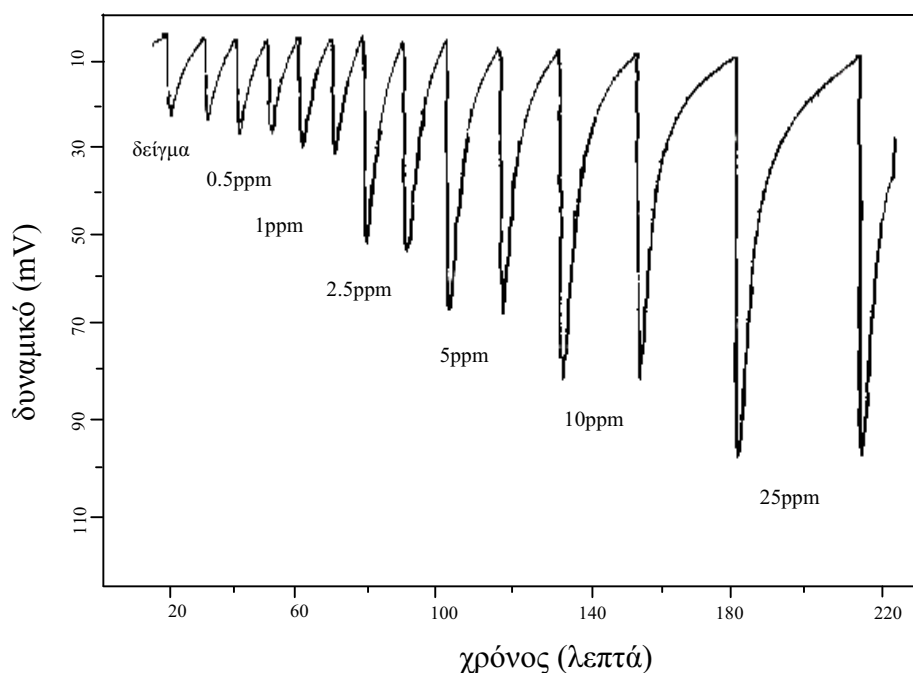
Από την καμπύλη βαθμονόμησης λαμβάνουμε πληροφορίες για τα αναλυτικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου:

- **χρόνος απόκρισης: < 2min**
- **ευαισθησία: 42.41 (\pm 2.42) mV / $\log[\text{NO}_2^-]$**
- **γραμμικό εύρος: 1 – 25 ppm**
- **όριο ανίχνευσης: 0.7 ppm**
- **επαναληψιμότητα μετρήσεων RSD: <2% (για N = 3)**

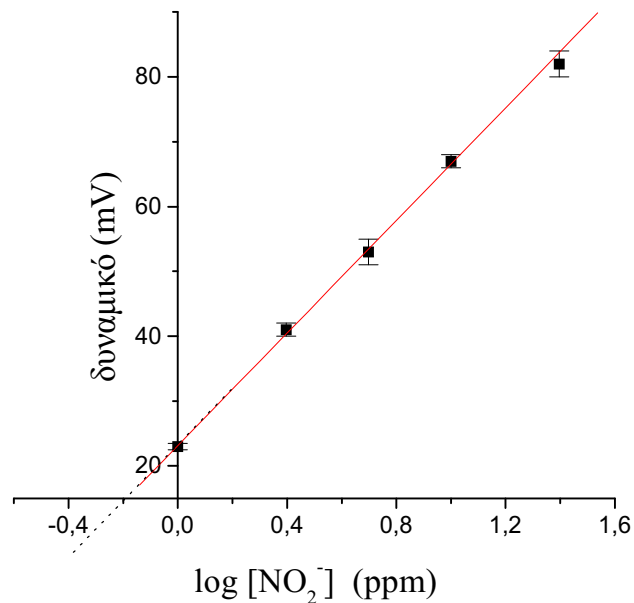
Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου είναι φανερό ότι επηρεάζονται αρνητικά από την παρουσία των ενώσεων CH_3COONa και NaHCO_3 .

Μετρήσεις σε πραγματικά δείγματα

Υπολογίστηκε η συγκέντρωση των νιτρωδών σε δείγματα από τη δεξαμενή καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης με τη χρήση της μεθόδου προσθήκης γνωστών ποσοτήτων (παράρτημα ΣΤ). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν τα διαλύματα των αγνώστων έχουν σύσταση άγνωστη ή ποικίλλει από δείγμα σε δείγμα, ή υπάρχουν παρεμποδίζουσες ουσίες, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων παρόμοιας σύστασης με τα άγνωστα διαλύματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε εξαιτίας των παρεμποδίσεων λόγω CH_3COONa και NaHCO_3 .



Σχήμα 6.17 Καταγράφημα δυναμικού ηλεκτροδίου σε διαδοχικές ενέσεις ποσοτήτων νιτρωδών (ppm). Μέθοδος προσθήκης γνωστών ποσοτήτων



Σχήμα 6.18 Γραφική παράσταση της μεθόδου προσθήκης γνωστών ποσοτήτων για την μέτρηση νιτρωδών.

Τέλος, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε σύγκριση με πρότυπη φωτομετρική μέθοδο (παράρτημα Ζ).

μέθοδος ανάλυσης	συγκέντρωση NO_2^- (ppm)
ηλεκτρόδιο NO_2^-	0.28 ± 0.01
φωτομετρία	0.32 ± 0.01

Πίνακας 6.9 Μέτρηση νιτρωδών σε υγρά απόβλητα από την δεξαμενή καθίζησης. (Μέσες τιμές για $N=3$)

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.9 η ποτενσιομετρική μέθοδος δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την πρότυπη φωτομετρική μέθοδο.

6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η χρήση ποτενσιομετρικών αισθητήρων για την άμεση μέτρηση NO_3^- , NH_3 και NO_2^- σε υγρά απόβλητα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δυο είδη ποτενσιομετρικών αισθητήρων: επιλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων και ηλεκτρόδια αερίων, που κατασκευάστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας.

Όσον αφορά τα νιτρικά, χρησιμοποιήθηκε E.H.I. στερεάς επαφής για την εξέταση δειγμάτων από τις δεξαμενές καθίζησης και αερισμού των εγκαταστάσεων βιολογικών καθαρισμών Ηρακλείου και Χανίων Κρήτης. Η σύγκριση με εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρόδιο νιτρικών και με άλλες πρότυπες μεθόδους απέδειξε ότι το ηλεκτρόδιο SC μπορεί να μετρά με αξιοπιστία και ακρίβεια. Το σύστημα παρείχε επιπλέον τη δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης των επιπέδων των νιτρικών (με σφάλμα <10%) τόσο σε δείγματα από τις δεξαμενές καθίζησης όσο και σε δείγματα από τη δεξαμενή αερισμού, για 17 και 7 ώρες αντίστοιχα. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου, έναντι των συμβατικών μεθόδων μέτρησης, ήταν η απλή και χαμηλού κόστους πειραματική διαδικασία αλλά κυρίως η δυνατότητα άμεσων και συνεχών μετρήσεων.

Για τη μέτρηση αμμωνίας και νιτρωδών εξετάστηκε η χρήση ηλεκτροδίων αερίων σε δείγματα από τη δεξαμενή καθίζησης του Βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης. Η σύγκριση με πρότυπες φωτομετρικές μεθόδους απέδειξε ότι τα ηλεκτρόδια μπορούν να μετρούν άμεσα, με αξιοπιστία και ακρίβεια χωρίς να απαιτείται προεπεξεργασία των δειγμάτων. Οι συγκεκριμένες πειραματικές διατάξεις δεν παρείχαν την δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης των επιπέδων της αμμωνίας και των νιτρωδών.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

A. Σύσταση συνθετικών αποβλήτων

Η σύσταση των συνθετικών αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των καμπυλών βαθμονόμησης φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

ένωση	συγκέντρωση (g/L)
CH ₃ COONa ₃ H ₂ O (Merck)	0.5313
(NH ₄) ₂ SO ₄ (Fluka)	0.1886
Mg ₂ SO ₄ ·7H ₂ O (Merck)	0.2
CaCl ₂ ·2H ₂ O (Merck)	0.26
K ₂ HPO ₄ (Fluka)	5.0
KH ₂ PO ₄ (Fluka)	3.0
NaHCO ₃ (Merck)	0.7
C ₆ H ₁₂ O ₆ (Sigma)	0.625
διάλυμα ιχνοστοιχείων	0.5 ml/L

Πίνακας A. Σύσταση συνθετικών αποβλήτων

διάλυμα ιχνοστοιχείων	συγκέντρωση (g /L)
CuSO ₄ ·5H ₂ O (Fluka)	0.78
FeCl ₃ ·6H ₂ O (Merck)	0.83
MnCl ₂ ·4H ₂ O (Merck)	0.78
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O (Merck)	0.50

Πίνακας B. Σύσταση διαλύματος ιχνοστοιχείων

Για την παρασκευή του συνθετικού απόβλητου χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Τα διαλύματα παρασκευάζονταν καθημερινά.

B. Μέθοδος ιοντικής χρωματογραφία για την μέτρηση νιτρικών

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των νιτρικών σε υγρά απόβλητα από τις δεξαμενές καθίζησης και αερισμού. Τα δείγματα υποβάλλονται σε προεπεξεργασία. Αρχικά απομακρύνονται τα στερεά σωματίδια με φίλτρο διαμέτρου πόρων 20 μm. Στη συνέχεια το δείγμα περνάει από στήλη silicas για την κατακράτηση της οργανικής ύλης. Τέλος με τη χρήση ειδικών cartridge απομακρύνονται τα SO_3^{2-} και τα Cl^- τα οποία σε μεγάλες συγκεντρώσεις καταστρέφουν τη χρωματογραφική στήλη. Η μέθοδος αυτή είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

Στήλη: AS4A – SC 4mm (Dionex)

Προστήλη: AG4A – SC 4mm (Dionex)

Κινητή φάση: 1.7mM NaHCO_3 / 1.8mM Na_2CO_3

Ροή: 2ml/min

Loop: 20μl

Ευαισθησία: 10 μSiemens

Γ. Φωτομετρική μεθοδος για την μέτρηση νιτρικών (HACH METHOD 8039)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των νιτρικών σε υγρά απόβλητα από τη δεξαμενή καθίζησης. Στηρίζεται στην πρότυπη μέθοδο αναγωγής με Cd. Αρχικά στο δείγμα προστίθεται το αντιδραστήριο Nitrover 5 (Hach). Μετά από 5 λεπτά μετράται η απορρόφηση στα 500nm με τη χρήση φασματοφωτομέτρου DR-2000(Hach).

Δ. Δοκιμές ανάκτησης

Η δοκιμή ανάκτησης (recovery test) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ακρίβειας μιας μεθόδου. Αρχικά υπολογίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη στο άγνωστο δείγμα με την υπό εξέταση μέθοδο. Στη συνέχεια προστίθενται γνωστές ποσότητες αναλύτη στο άγνωστο δείγμα και κάθε φορά υπολογίζεται με την υπό εξέταση μέθοδο η καινούργια συγκέντρωση του αναλύτη. Το ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από το λόγο πειραματική προς θεωρητική τιμή. Μια μέθοδος θεωρείται ακριβής όταν τα ποσοστά ανάκτησής κυμαίνονται πάνω από 90%

Ε. Φωτομετρική μέθοδος για τη μέτρηση αμμωνίας (HACH METHOD 8038)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας σε υγρά απόβλητα από τη δεξαμενή καθίζησης. Στηρίζεται στην πρότυπη μέθοδο Nessler. Αρχικά στο δείγμα προστίθεται Rochelle salt $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hach) και το αντιδραστήριο Nessler (Hach). Στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση στα 425nm με τη χρήση φασματοφωτομέτρου DR-2000(Hach). Εξαιτίας του μικρού γραμμικού εύρους της μεθόδου τα δείγματα συνήθως υφίστανται αραίωση 1/10.

ΣΤ. Μέθοδος προσθήκης γνωστών ποσοτήτων

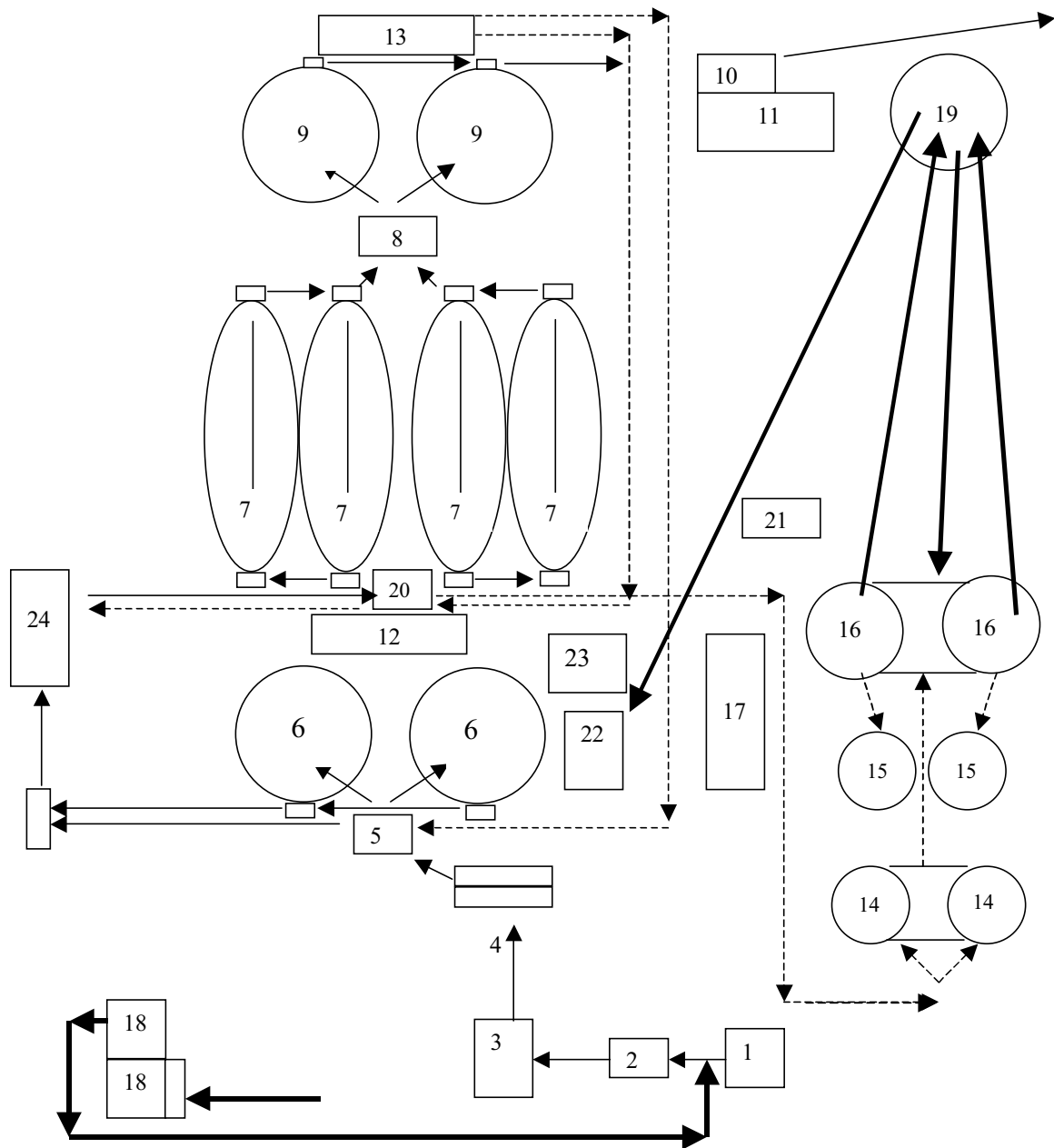
Κατά τη μέθοδο αυτή, μετράται το διάλυμα του αγνώστου δείγματος και στη συνέχεια μετράται το ίδιο διάλυμα του δείγματος στο οποίο έχει προστεθεί μικρός όγκος πρότυπου διαλύματος, ώστε να προκαλέσει αύξηση της συγκεντρώσεως του συστατικού κατά ΔC με μικρή αύξηση του όγκου. Ο υπολογισμός της συγκεντρώσεως του αγνώστου γίνεται κατασκευάζοντας το διάγραμμα της αναλυτικής παραμέτρου E ως προς την μεταβολή της συγκεντρώσεως ΔC , που προκλήθηκε με τις προσθήκες στο διάλυμα του αγνώστου και βρίσκεται η τομή της προκύπτουσας ευθείας με την προέκταση του άξονα των προσθηκών.

Ζ. Φωτομετρική μέθοδος για τη μέτρηση νιτρωδών (HACH METHOD 8507)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης των νιτρωδών σε υγρά απόβλητα από τη δεξαμενή καθίζησης. Στηρίζεται στην πρότυπη μέθοδο διαζώτωσης με σουλφτανιμίδιο και σύζευξη με N-(1-νάφθυλο)- αιθυλενοδιαμίνη. Αρχικά στο δείγμα προστίθεται το αντιδραστήριο Nitriver 3 (Hach). Μετά από 10 λεπτά μετράται η απορρόφηση στα 507 nm με τη χρήση φασματοφωτομέτρου DR-2000(Hach). Εξαιτίας του μικρού γραμμικού εύρους της μεθόδου τα δείγματα συνήθως υφίστανται αραίωση 1/10.

Η. Σχεδιάγραμμα εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου

Τα δείγματα αποβλήτων που εξετάστηκαν σε αυτή την μελέτη προέρχονταν από τις δεξαμενές 7,9.



Σχήμα Α. Σχεδιάγραμμα εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού Ηρακλείου Κρήτης

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. αντλιοστάσιο εισόδου | 2. κτίριο εσχάρων |
| 3. αμμοσυλλέκτης και λιποσυλλέκτης | 4. διάυλος Parshall |
| 5. θάλαμος διαμονής 1 | 6. δεξαμενές Α' καθίζησης |
| 7. δεξαμενές αερισμού | 8. θάλαμος διαμονής 3 |
| 9. δεξαμενές Β' καθίζησης | 10. φρεάτιο χλωρίωσης |
| 11. κτίριο χλωρίωσης | 12. αντλιοστάσιο Α' λάσπης |
| 13. αντλιοστάσιο Β' λάσπης | 14. δεξαμενές προπάχυνσης |
| 15. δεξαμενές μεταπάχυνσης | 16. δεξαμενές χώνευσης |
| 17. κτίριο αφυδάτωσης λάσπης | 18. δεξαμενές υποδοχής βοθρολυμάτων |
| 19. αεροφυλάκιο | 20. θάλαμος διαμονής 3 |
| 21. δεξαμενή νερού | 22. κτίριο υποσταθμού ρεύματος |
| 23. κτίριο ενέργειας αερισμού | 24. δεξαμενές επιλογής |
- > γραμμές υγρών
 —————> γραμμές λάσπης
 —————> γραμμές βοθρολυμάτων
 —————> γραμμές βιοαερίου

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ Moschou E.A, LasarteAzpiroz U, Fouskaki M., Chaniotakis N.A., Papandroulakis N, Divanach P., *Aquac. Eng.*, **2000**, 22, 255
- ² Γενιατακης Ε., *Εργασία για Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικευσής, Αρχεία Πανεπιστημίου Κρήτης*, **2000**
- ³ Turek B, Iavsova H, Tucek D., Waldman J., Cerna J., *IARC Sci.*, **1980**, 31, 625
- ⁴ Adam J.H., *Water SA*, **1980**, 6, 79
- ⁵ Beatson C.G., *Environ. Health*, **1978**, 86, 31
- ⁶ Graum G.F., Greathous D.G., Gunderson D.H., *Int. J. Epidemiol.*, **1981**, 10,309
- ⁷ <http://bcn.boulder.co.us/basin/data/COBW/info/NH3.html>
- ⁸ www.cla.sc.edu/geog/hrl/sctrap/toxfaqs/ammonia.html
- ⁹ Άδεια διάθεσης λυμάτων ΔΕΥΑΗ από διεύθυνση υγείας
- ¹⁰ Κουμτζής Θ., Μάτης Κ., *Αρχές Τεχνολογίας Αντιρύπανσης*, εκδ. Ζήσης, **1993**
- ¹¹ Κορνάρος Μ., *Διδακτορική Διατριβή, Αρχεία Πανεπιστημίου Πάτρας*, **1995**
- ¹² Schultness P., Amman D., Stepanek R., Simon W., *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1997
- ¹³ Stepamek R., Krautler B., Schultness P., Amman D., Simon W., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 182, 83
- ¹⁴ Χατζηγιωάννου Θ.Π, Μ.Α. Κουππάρη, *Ενόργανη Ανάλυση.*, Πανεπιστημίου Αθηνών, **1997**.
- ¹⁵ Τσαγκατάκης Ι., *Διδακτορική Διατριβή, Αρχεία Πανεπιστημίου Κρήτης*, **1999**
- ¹⁶ Γαβαλάς Β.Γ., *Διδακτορική Διατριβή, Αρχεία Πανεπιστημίου Κρήτης*, **2000**
- ¹⁷ Bakker E., Pretsch E., Buhlmann., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1127
- ¹⁸ Cremer M.Z., *Biol.*, **1906**, 47, 562
- ¹⁹ Cammann K, Lemke U., Rohen A., Sander J., Wilken H., Winter B, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**,30, 516
- ²⁰ Bachas L.G., Hutchins R.S., *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1654
- ²¹ Mansurov M.M., Semanova G.L., Lugovenko A.N., *Zh. Ana. Khim.*, **1990**, 45, 1573
- ²² Ross J.W., *US Patent No3 483 112*, **1969**
- ²³ Ανδρεδάκης Γ.Ε., *Εργασία για Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδικευσής, Αρχεία Πανεπιστημίου Κρήτης*, **1998**
- ²⁴ Vamvakaki M., Chaniotakis N.A., *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 320, 53

-
- ²⁵ Nikolsky B.P., Materova E.A., *Ion Selective Electrode Rev.*, **1985**, 7, 3
- ²⁶ Khalil M.M., *Anal. Lett.*, **1993**, 26, 55
- ²⁷ Ross J.W., J.H. Riseman, Krueger J.A., *Pure Appl. Chem.*, **1973**, 36, 473
- ²⁸ Samikawa T., Ohta K., Onitsuka Y., Motoshashi R., *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 316, 83
- ²⁹ Jensen M.A., Rechnitz G.a., *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1972
- ³⁰ Meyerhoff M.E., *Anal Chem.*, **1980**, 12, 107
- ³¹ Severinghaus J.W., Bradley F.A., *J.Appl. Phys.*, **1957**, 13, 515
- ³² Collison M.E., Aebli G.V., Petty J. Meyerhoff M.E., *Anal. Chem.*, **1969**, 61, 2365
- ³³ Hyoung – Sik Yim, *Διδακτορική Διατριβή, Αρχεία Πανεπιστημίου Michigan*, **1995**
- ³⁴ O'Reilly S.A., Daunert S., Bachas L.G., *Anal. Chem*, **1991**, 63, 1278
- ³⁵ Fraticelli Y.M., Meyerhoff M.E., *Anal. Chem*, **1981**, 53, 992
- ³⁶ Clark L.C., *Trans A. Soc. Artificial Organs.*, **1956**, 2,4
- ³⁷ Stow R.W., Baer R.F., Randall B.M., *Arch.Phys.Med. Rehabil.*, **1958**, 38, 646
- ³⁸ Severinghaus J.W., *Ann N.Y. Acad. Sci*, **1968**, 148, 115
- ³⁹ Opdycke W.N., Parks S.J., Meyerhoff M.E., *Anal. Chim. Acta*, **1983**, 155, 11
- ⁴⁰ Mascini M., Cremisini C., *Anal. Chim. Acta*, **1978**, 97, 237
- ⁴¹ Schulhess P., Shljo Y., Ammann D., Simon W., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 131, 116
- ⁴² Mowery M.D., Hutchins S., Molina P., Alajarin M., Vidal A., **1999**, 71, 201
- ⁴³ Skoog-Holler-Nieman, *Principles of Instrumental Analysis, W.B. Saunders, Philadelphia, PA*, **1998**, 5th edition
- ⁴⁴ Krusteva E.D., Doneva T.A., Vassilieff C.S., *Colloids and Surfaces*, **1999**, 149, 499
- ⁴⁵ Gekas V., Hallstrom B., *Desalination*, **1990**, 77, 195
- ⁴⁶ Belfort G., *J. of Membrane Science*, **1989**, 40, 123
- ⁴⁷ Zhang M., Song L., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 3767
- ⁴⁸ Song L., *J. of Membrane Science*, **1998**, 139, 183
- ⁴⁹ Elmaleh S., Vera L., Villarroel-Lopez R., Abdelmouni L., Delagdo S., **1998**, 139, 37
- ⁵⁰ Song L., *J. of Membrane Science*, **1998**, 144, 173
- ⁵¹ Sulaiman M. Z., Sulaiman N. M., Abdellah B., *J. of Membrane Science*, **2001**, 189, 165
- ⁵² Denisov G.A., *J. of Membrane Science*, **1994**, 91, 173
- ⁵³ Bhattacharjee S., Kim A.S., Elimelech M., *J. of Colloid and Inter. Science*, **1999**, 212, 81
- ⁵⁴ Johnsson A., Tragardh G., *Desalination*, **1990**, 77, 135
- ⁵⁵ Schultze H., Krivoy N., Hurster A., Karas M., Zidek W., *J. of Chrom.*, **1992**, 625, 3
- ⁵⁶ Ramirez J.A., Davis R.H., *J of Hazardous Materials*, **1998**, 63, 179

⁵⁷ Van der Horst H.C., Hanemaaijer J.H., *Desalination*, **1990**, 77, 235

⁵⁸ Zschocke P., Quellmalz D., *J. of Membrane Science*, **1985**, 22, 235

⁵⁹ Tam C.M., Cin M.D., Guiver M.D., *J. of Membrane Science*, **1993**, 78, 123