

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Ανάπτυξη Μεθόδων Προσδιορισμού Ιχνοστοιχείων
σε Δείγματα Θαλάσσιου Νερού με Εκχύλιση Στερεάς
Φάσης σε συνδυασμό με Φασματομετρία Μάζας
Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)»**

ΚΟΛΗΜΕΝΟΥ ΜΑΡΙΑ-ΕΛΕΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΠΥΡΙΔΩΝ Α. ΠΕΡΓΑΝΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTERS OF CHEMISTRY PROGRAMME
ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY LABORATORY



MASTER THESIS

**"Development of methods for the determination of
trace elements in seawater samples by solid phase
extraction combined with inductively coupled plasma
mass spectrometry (ICP-MS)"**

KOLIMENOU MARIA-ELENI

MASTER THESIS SUPERVISOR: SPIROSA. PERGANTIS

HERAKLION 2022

Εξεταστική Επιτροπή

Περγαντής Σπυρίδων

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τσαπάκης Μανώλης

Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας (ΙΩ), ΕΛΚΕΘΕ

Τρικαλίτης Παντελεήμων

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για τη συμμετοχή μου στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, καθώς, μέσα από αυτήν την ευκαιρία, μού δόθηκε η δυνατότητα να ολοκληρώσω τις μεταπτυχιακές μου σπουδές στον επιστημονικό κλάδο του ενδιαφέροντός μου. Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Σπύρο Α. Περγαντή, για την ανάθεση της παρούσας μελέτης, την άψογη συνεργασία και την εμπιστοσύνη του. Η πολύτιμη στήριξη και η καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εν λόγω μελέτης συνετέλεσε καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής και στην αποτελεσματική επίλυση των όποιων ερευνητικών ζητημάτων και δυσχερειών που ανέκυπταν.

Επιπροσθέτως, οφείλω ειλικρινείς ευχαριστίες στους υποψηφίους Διδάκτορες του εργαστηρίου μας, Τζορτζίνα Πανάγου και Μάνο Μαυράκη, για την εξέχουσα προθυμία, την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές τους και τον χρόνο που αφιέρωσαν για την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω, ξεχωριστά, όλα τα μέλη του εργαστηρίου, για την καλλιέργεια και διατήρηση ενός αρμονικού και συνεργατικού ερευνητικού κλίματος, καθώς και για τη συνολική στήριξή τους.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην ερευνήτρια και συνεργάτιδα του εργαστηρίου μας, Δρ. Ιωάννα Καλαντζή, μέλος του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ), για την άψογη συνεργασία, το φιλικό και συμβουλευτικό εργασιακό κλίμα, τη συμβολή και την καθοδήγησή της, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ ειλικρινά το πρόγραμμα Rerphil, με τη χρηματοδότηση του ΕΣΠΑ 2014-2020 και τη συγχρηματοδότηση του ΕΤΠΑ, καθώς και το ερευνητικό πρόγραμμα METAFRISKS (Αριθμός Έργου: 692), με τη χρηματοδότηση του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, κ. Μ. Τσαπάκη και κ. Π. Τρικαλίτη, οι οποίοι δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία μου.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου για την αμέριστη στήριξή της, ηθική και υλική, σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν, βέβαια, και η παρουσία των φίλων μου, οι οποίοι λειτούργησαν υποστηρικτικά του προσωπικού μου οράματος αποπεράτωσης της παρούσας μελέτης.

ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ

Για τη συλλογή και ανάλυση των δειγμάτων, η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία υποστηρίχθηκε από τον Ελληνικό Ερευνητικό Στόλο - Ανακατασκευή του Ερευνητικού Σκάφους ΦΙΛΙΑ" (REPHIL), που χρηματοδοτήθηκε από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα (Ε.Π.) «Ανταγωνιστικότητα Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ) Περιόδου 2014 - 2020 και το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ). Επίσης, η εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία υποστηρίχθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.), στο πλαίσιο της Δράσης «2η Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση Μεταδιδακτορικών Ερευνητών/-τριών» (Αριθμός Έργου: 692, ΜΕΤΑΦΡΙΣΚΣ).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επιβάρυνση του υδάτινου περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα προκαλεί παγκόσμια ανησυχία, λόγω της τοξικότητας των μετάλλων και των σοβαρών επιπτώσεων αυτών στα θαλάσσια οικοσυστήματα και στους οργανισμούς τους. Για τον λόγο αυτόν, στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκε μια τεχνική προσδιορισμού μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε θαλάσσια υδατικά δείγματα, με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης, σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η εν λόγω τεχνική της εκχύλισης εφαρμόστηκε μέσω offline λειτουργίας προσυγκέντρωσης των δειγμάτων, με τη βοήθεια του συστήματος προ-επεξεργασίας seaFAST SP3. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε επικύρωση της μεθόδου με χρήση πρότυπου υλικού αναφοράς, με σκοπό την επίτευξη μέγιστης ευαισθησίας και χαμηλών ορίων ανίχνευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$ ή ng L^{-1}), ενώ, στη συνέχεια, η μέθοδος εφαρμόστηκε για την ανάλυση δειγμάτων θαλάσσιου νερού από την περιοχή μεταξύ του στενού του Αρτεμισίου και της εξόδου του Παγασητικού κόλπου. Ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων, βάσει των ευρωπαϊκών νομοθετικών ορίων ποιότητας των υδάτων, αλλά και προηγούμενων αντίστοιχων βιβλιογραφικών αναφορών για την εν λόγω περιοχή. Παράλληλα, η εμφάνιση ανόργανων μορφών As σε δείγματα ψαριών τρέχοντος προγράμματος του εργαστηρίου οδήγησε στην ανάπτυξη μιας νέας πειραματικής διάταξης σχηματισμού πτητικών υδριδίων, για τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου στοιχείου στα υδατικά δείγματα της παρούσας μελέτης. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συγκρίθηκαν στην πορεία με δεδομένα από μια δεύτερη περιοχή του ελληνικού θαλάσσιου χώρου και, συγκεκριμένα, του ενετικού λιμένα Ηρακλείου. Τέλος, με στόχο τον εμπλουτισμό και την ενίσχυση της έρευνάς μας, επιχειρήθηκε προσπάθεια ποσοτικοποίησης των στοιχείων των σπάνιων γαιών στο θαλάσσιο νερό μέσω offline λειτουργίας προ-συγκέντρωσης. Το εν λόγω ερευνητικό εγχείρημα απέβη άκρως ελπιδοφόρο, επαγγελλλόμενο της έρευνας των συγκεκριμένων στοιχείων στη χώρα μας.

ABSTRACT

Heavy metal pollution of the aquatic environment is a global concern, due to the toxicity of the metals and their serious effects on marine ecosystems and their organisms. For this purpose, in the present study, a technique was developed for the determination of trace metal elements in marine water samples using the solid phase extraction technique combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The extraction technique was performed via offline pre-concentration of the samples with the aid of the seaFAST SP3 pre-treatment system. Initially, the method was validated using a standard reference material in order to achieve maximum sensitivity and low detection limits ($\mu\text{g L}^{-1}$ or ng L^{-1}). It was then applied to the analysis of seawater samples from the area between the Artemision Strait and the exit of the Pagasitikos Gulf. This was followed by a comparison of the results based on the European legislative water quality limits, as well as previous corresponding bibliographic reports for the area in question. At the same time, the appearance of inorganic forms of As in fish samples of the laboratory's current program, led to the development of a new experimental setup for the formation of volatile hydrides for the determination of the specific element in the water samples of the present study. The results obtained were compared along the way with data from a second area of the Greek maritime space, namely the Venetian port of Heraklion. Finally, with the aim of further advancing our research of the marine environment, an attempt was made to quantify rare earth elements through the offline pre-concentration mode, providing quite promising data, which paves the way to investigate the specific valuable elements in Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 Γενικά.....	10
1.2 Βαρέα Μέταλλα.....	10
1.3 Τεχνικές Ανάλυσης Μετάλλων σε Δείγματα Θαλασσινού Νερού.....	12
1.4 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS).....	14
1.4.1 Αρχή λειτουργίας ICP-MS	14
1.4.2 Παρεμποδίσεις.....	18
1.5 Επεξεργασία Υδατικών Θαλάσσιων Δειγμάτων.....	20
1.5.2 Αυτοματοποίηση συστημάτων	21
1.5.4 Χημική ρητίνη Nobias-Chelate PA1	25
1.5.5 Βήματα ενός τυπικού κύκλου προ-συγκέντρωσης/διαχωρισμού μήτρας με το seaFAST SP3.....	27
1.6 Σπάνιες γαίες	28
1.6.1 Γενικά.....	28
1.6.2 Χρήση.....	29
1.6.3 Σπάνιες γαίες στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	30
1.7 Μέθοδος σχηματισμού πτητικών υδριδίων (Hydride Generation, HG).....	30
1.8 Περιγραφή της περιοχής μελέτης.....	31
1.8.1 Στενό Αρτεμισίου	31
1.8.2 Ενετικός Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες.....	32
1.9 Σκοπός εργασίας.....	33
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
2.1 Χημικά.....	35
2.2 Οργανολογία-Εργαστηριακός Εξοπλισμός	35
2.2.1 Offline λειτουργία προ-συγκέντρωσης.....	35
2.2.2 Σχηματισμός πτητικών υδριδίων (HG-ICP-MS).....	39
2.3 Δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων.....	41
2.4 Μέτρα εργαστηριακής ασφάλειας.....	46
2.5 Προετοιμασία απαραίτητων διαλυμάτων.....	47

2.5.1 Προ-συγκέντρωση και διαχωρισμός μήτρας (Preconcentration and matrix removal) ⁵	47
2.5.2 Δημιουργία πτητικών υδριδίων (Hydride generation) ⁵	48
2.5.3 Πρότυπα διαλύματα (standards)	48
2.6 Προετοιμασία δειγμάτων προς ανάλυση	49
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
3.1 Έλεγχος απόδοσης ανάκτησης των στοιχείων Ni, Mn, Co και Cu σε επίπεδα $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) και ng L^{-1} (ppt) σε πρότυπα υδατικά διαλύματα με το σύστημα προ-συγκέντρωσης και αφαλάτωσης seaFAST SP3.	50
3.2 Επικύρωση της μεθόδου μέσω ανάλυσης υλικού αναφοράς NAAS-6.	54
3.2.1 Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης (LODs).....	60
3.3 Ανάλυση δειγμάτων ολικών μετάλλων για την περιοχή της Β. Εύβοιας	62
3.4 Ανάλυση δειγμάτων θαλασσινού νερού για τον προσδιορισμό σπάνιων γαιών στην περιοχή της Β. Εύβοιας	64
3.4.1 Εξωτερική βαθμονόμηση ICP-MS	65
3.4.2 Υπολογισμός ανακτήσεων.....	66
3.4.3 Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης (LODs) και μετρήσεις REEs στα δείγματα της Β. Εύβοιας.....	68
3.5 Ανάλυση δειγμάτων θαλασσινού νερού για τον προσδιορισμό πτητικών υδριδίων As	71
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	75
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	76

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Τα θαλάσσια ύδατα αποτελούν περίπου το 97% των παγκόσμιων αποθεμάτων νερού. Οι θάλασσες και οι ωκεανοί αλληλεπιδρούν διαρκώς με τη λιθόσφαιρα, την ατμόσφαιρα και τη βιόσφαιρα, με αποτέλεσμα να καθίστανται οι κύριοι αποδέκτες των περισσότερων στοιχείων και χημικών ενώσεων¹.

Το θαλασσινό νερό φυσιολογικά εμφανίζει υψηλή αλατότητα (κυρίως λόγω της παρουσίας NaCl, με μέση συγκέντρωση 35g/L) και υψηλή συγκέντρωση διαλυμένων στερεών, με σχετικά σταθερές τις συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων¹. Η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 8-8,4 και η μέση παγκόσμια θερμοκρασία υπολογίζεται στους 17°C. Τα κύρια ιόντα που απαντώνται στη θάλασσα είναι τα Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ και Cl⁻ και βρίσκονται κατ' εξοχήν στην ιοντική μορφή τους. Ωστόσο, ανιχνεύονται και στοιχεία σε μικρότερες συγκεντρώσεις με τη μορφή αλάτων είτε ως σύμπλοκα ιόντα είτε ως ζεύγη ιόντων. Τα μεταλλικά κατιόντα σχηματίζουν συνήθως υδροξυ-σύνπλοκα και σε μικρότερο ποσοστό ανθρακικά και χλωριούχα σύνπλοκα¹.

Η συγκέντρωση και η κατανομή των στοιχείων με χαμηλότερη συγκέντρωση, καθώς και των ιχνοστοιχείων, ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τη γεωχημική-κλιματική ζώνη στην οποία βρίσκεται ο εκάστοτε ωκεανός^{1,2}. Οι κύριες πηγές μετάλλων στα θαλάσσια ύδατα περιλαμβάνουν τις εισροές από την ατμόσφαιρα, τις απορροές ποταμών και λιμνών, τη διάβρωση του εδάφους και τις βιομηχανικές και ανθρώπινες δραστηριότητες. Για τον λόγο αυτόν, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σημαντική κατηγορία ρύπων τόσο για τα ύδατα και τους οργανισμούς που βρίσκονται σε αυτά, όσο και για τα ιζήματα. Επομένως, η ανίχνευση και ο προσδιορισμός τους κρίνονται απαραίτητα για την ανάπτυξη ορθών περιβαλλοντικών εκτιμήσεων σχετικά με την ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος και των επιπτώσεών της στους υδρόβιους οργανισμούς, στο οικοσύστημα, καθώς και στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας.

1.2 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια κατηγορία στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα με πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm³ και με μεγάλα ατομικά βάρη, μη συμπεριλαμβανομένων των ομάδων των Αλκαλίων, των Αλκαλικών Γαιών, των Λανθανίδων και των Ακτινίδων. Τα στοιχεία αυτά εμφανίζουν χημική συμπεριφορά

μετάλλου σε θερμοκρασία δωματίου και τα περισσότερα απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία⁶.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συγκεκριμένα στοιχεία συσσωρεύονται στο περιβάλλον και στους οργανισμούς που τα καταναλώνουν. Οι επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς εξαρτώνται από το είδος του μετάλλου και την ποσότητα στην οποία έχει εκτεθεί κάποιος οργανισμός. Έτσι, κάποια μέταλλα θεωρούνται απαραίτητα σε μικρές ποσότητες για την ανάπτυξη των οργανισμών (πχ. σίδηρος, μαγγάνιο), κάποια έχουν αρνητικές επιπτώσεις, ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες (πχ. κάδμιο, ψευδάργυρος, μόλυβδος), ενώ άλλα είναι τοξικά σε μεγάλες ποσότητες (πχ. χρώμιο, μαγγάνιο)⁶.

Η κατηγορία των βαρέων μετάλλων σχετίζεται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων, με κυριότερες πηγές έκλυσής τους τις ακόλουθες:

- Χημικές βιομηχανίες
- Αστικά και βιομηχανικά απόβλητα
- Καύση ορυκτών καυσίμων
- Αγροτικά υλικά
- Ορυχεία και επεξεργασία μετάλλων

Εξαιτίας της τοξικότητάς τους, αποτελούν μια σημαντική μορφή ρύπανσης για το θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς, μέσω των παραπάνω πηγών εκπομπής τους, καταλήγουν στο έδαφος και στους υδάτινους αποδέκτες με υγρή ή ξηρή εναπόθεση.

Όταν τα βαρέα μέταλλα εισχωρήσουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα, έχουν την τάση να συνδέονται με αιωρούμενες ύλες και, τελικά, να συσσωρεύονται στα ιζήματα ή να καταλήγουν στους οργανισμούς που υπάρχουν εντός του οικοσυστήματος⁶. Η ρύπανση από μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα φυσικά επίπεδα υποβάθρου^{3,4}. Επομένως, τόσο το θαλάσσιο νερό και οι θαλάσσιοι οργανισμοί, όσο και τα ιζήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για πιθανή θαλάσσια ρύπανση^{3,4}.

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 1.1**), αναγράφονται οι τυπικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο θαλασσινό νερό³⁵ και τα όρια συγκεντρώσεων αυτών στο θαλασσινό νερό, όπως έχουν θεσπιστεί από την Ελληνική Νομοθεσία^{2,7,5,53}.

Πίνακας 1.1: Τυπικές συγκεντρώσεις (μg/L) των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο θαλασσινό νερό⁵, τιμές ΜΕΣ: Μέγιστης Επιτρεπόμενης Συγκέντρωσης, σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος της Ελληνικής νομοθεσίας^{7,53}, και ΕΜΤ: Ετήσια Μέση Τιμή, σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος της Ελληνικής νομοθεσίας^{7,53}.

Χημικό στοιχείο	Τυπικές συγκεντρώσεις (μg/L) ⁵	ΜΕΣ (μg/L) ^{2,7}	ΕΜΤ (μg/L) ^{2,7}
Cd	0,001-0,1	1,5	0,2
Cr	0,005-0,83		
Cu	0,0008-0,2		
Pb	0,002-0,02	14	1,3

Fe	10-400		
Mn	0,06-0,17		
Ni	0,1-0,5	34	8,6
Zn	0,05-0,5		

Στον ακόλουθο **Πίνακα 1.2**, παραθέτονται τα εύρη συγκεντρώσεων του «περιβαλλοντικού υποβάθρου» των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο θαλασσινό νερό των διαφόρων γεωχημικών-κλιματικών ζωνών της Ελλάδας, που ερευνήθηκαν στη μελέτη της βιβλιογραφικής αναφοράς (2)². Με τον όρο «περιβαλλοντικό υπόβαθρο», η κ.Τζεμπελίκου περιγράφει τα επίπεδα του υποβάθρου των φυσικών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένης της διαταραγμένης κατάστασης λόγω της εκβιομηχάνισης και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Πίνακας 1.2: Εύρος συγκεντρώσεων του περιβαλλοντικού υποβάθρου των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στις διάφορες γεωχημικές-κλιματικές ζώνες της Ελλάδας σε θαλασσινά νερά².

Χημικό στοιχείο	Γεωχημικές-κλιματικές ζώνες	Εύρος περιβαλλοντικού υποβάθρου ² (μg/L)
Cd	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,004 – 0,022
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,004 – 0,018
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,001 – 0,016
Co	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,002 – 0,072
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,001 – 0,081
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,006 – 0,057
Cu	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,088 – 0,420
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,030 – 0,591
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,002 – 0,531
Ni	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,313 – 0,808
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,334 – 0,928
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,242 – 0,841
Pb	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,017 – 0,415
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,032 – 0,383
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,004 – 0,421
Zn	Ζώνη 1 (Βορειο-ανατολική Ελλάδα)	0,019 – 3,19
	Ζώνη 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα)	0,047 – 3,59
	Ζώνη 3 (Δυτική και Νότια Ελλάδα)	0,014 – 3,01

1.3 Τεχνικές Ανάλυσης Μετάλλων σε Δείγματα Θαλασσινού Νερού

Η εκτίμηση των ανθρωπογενών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, μέσω της μελέτης υδατικών δειγμάτων, απαιτεί τον προσδιορισμό των φυσικών συγκεντρώσεων των μετάλλων σε αυτά⁶. Οι τεχνικές ανάλυσης των μετάλλων σε

υδατικά θαλάσσια δείγματα περιλαμβάνουν τη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS), τη Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) και τη Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES), καθώς επίσης και χρωματογραφικές τεχνικές ανάλυσης⁸.

Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπ' όψιν για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αφορούν στο είδος των ουσιών που πρόκειται να προσδιοριστούν, στις επιδράσεις των συστατικών της μήτρας των δειγμάτων, στο κόστος της τεχνικής, στην καλή βαθμονόμηση του οργάνου, στην ποσότητα του αναλύτη, καθώς και σε τυχόν παρεμποδίσεις και σφάλματα που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων⁹.

Από τις προαναφερθείσες τεχνικές, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μετάλλων σε υδατικά θαλάσσια δείγματα, η περισσότερο διαδεδομένη και πλέον εφαρμοσμένη είναι η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), που εφαρμόστηκε και στην παρούσα μελέτη. Η τεχνική αυτή πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων για τους ακόλουθους λόγους.

Η ICP-MS αποτελεί μια πολυστοιχειακή τεχνική ανάλυσης, καθώς επιτρέπει τον προσδιορισμό πολλών μεταλλικών στοιχείων ταυτόχρονα, ανεξάρτητα από την φυσική κατάσταση του δείγματος (υγρή ή στερεά), σε αντίθεση με την AAS, η οποία επιτρέπει την ανάλυση ενός στοιχείου κάθε φορά^{8,61}. Επιπλέον, προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης ισοτόπων, μέσω των οποίων μπορούν να υπολογιστούν ισοτοπικοί λόγοι που καμία άλλη τεχνική δεν επιτρέπει. Τα όρια ανίχνευσής της είναι πολύ χαμηλά, της τάξεως των ppb, ακόμα και ppt, ενώ η υψηλή ακρίβεια και επαναληψιμότητα που τη χαρακτηρίζουν την καθιστούν πολύ αξιόπιστη. Επίσης, η εν λόγω τεχνική διαθέτει πολύ υψηλή ευαισθησία και γραμμικότητα και ο χρόνος ανάλυσης του κάθε δείγματος διαρκεί λιγότερο από πέντε λεπτά, σε αντίθεση με την ICP-OES, που κυμαίνεται από δύο (2) έως και έξι (6) λεπτά, και την AAS, στην οποία οι χρόνοι εκτιμώνται από τρία (3) έως και τέσσερα (4) λεπτά για κάθε στοιχείο ενός δείγματος^{8,10}.

Παρ' όλα τα πλεονεκτήματά της, ωστόσο, η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Αυτά αφορούν, κυρίως, το κόστος της τεχνικής, το οποίο χαρακτηρίζεται αρκετά υψηλό, και στις παρεμποδίσεις οι οποίες ενδέχεται να προκύψουν. Οι τελευταίες, ωστόσο, με κατάλληλες τροποποιήσεις, μπορούν να αποφευχθούν ή να διορθωθούν⁷.

1.4 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS)

Η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό μετάλλων και μεταλλοειδών. Πρόκειται για μια πολυστοιχειακή τεχνική ταχείας ανάλυσης, που προσφέρει υψηλή ευαισθησία, ακρίβεια και ευρεία δυναμική περιοχή ποσοτικοποίησης, καθώς επιτυγχάνει εξαιρετικά όρια ανίχνευσης, της τάξεως των ppt, για τα περισσότερα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα^{6,11,12}.

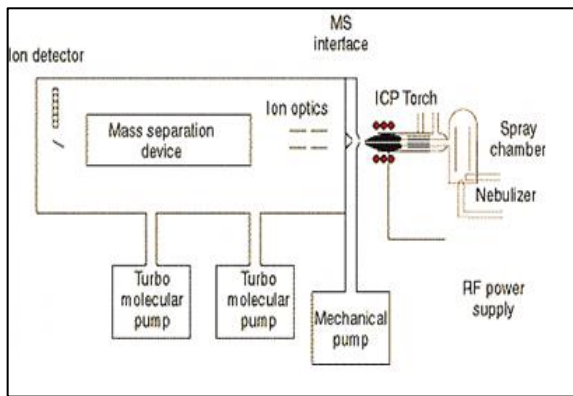
1.4.1 Αρχή λειτουργίας ICP-MS

Το φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα αναλυτική μέθοδο για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταλλικών μορφών στα δείγματα θαλασσινού νερού ήταν το μοντέλο NexION 350X ICP-MS της εταιρίας Perkin Elmer.

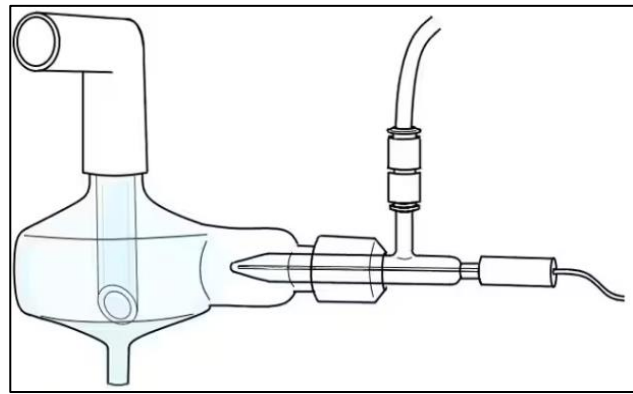


Εικόνα 1.1 : Φασματόμετρο μάζας ICP-MS NexION 350X (Perkin Elmer).

Η τεχνική χαρακτηρίζεται από ένα πλάσμα αδρανούς αερίου (Αργού (Ar)) υψηλής θερμοκρασίας (6.000 – 10.000 K), με αποτέλεσμα την εξαέρωση, την ατομοποίηση και τον ιοντισμό του υγρού δείγματος και των περιεχομένων στοιχείων του. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα εισάγεται στον ομόκεντρο πνευματικό εκνεφωτή^{13,14} (nebulizer) και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Στη συνέχεια, το αερόλυμα μεταφέρεται στον κυκλωνικό θάλαμο εκνέφωσης (spray chamber), όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός και η διαλογή των σταγόνων. Ειδικότερα, τα μεγαλύτερης διαμέτρου σταγονίδια απομακρύνονται, λόγω αυξημένης ορμής και βαρύτητας¹⁴, και το λεπτόκοκκο πλέον αερόλυμα κατευθύνεται προς το πλάσμα.



Εικόνα 1.2: Σχηματική παράσταση ενός συστήματος ICP-MS (R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, 16(6), 26-30).

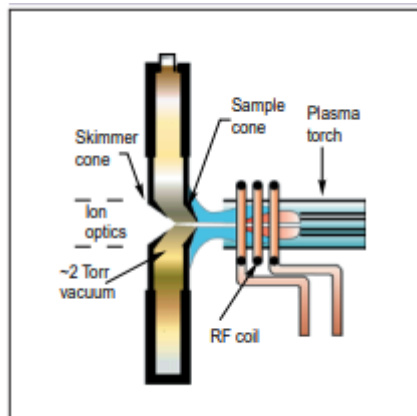


Εικόνα 1.3: Εκνεφωτής και κυκλωνικός θάλαμος εκνέφωσης (ICP-MS sample preparation, Thermo Fisher Scientific-DE).

Το πλάσμα αποτελεί ένα αέριο μείγμα ατόμων και ιόντων αργού και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Κατά την εκκίνηση του οργάνου, ο θάλαμος του πλάσματος πληρώνεται με αέριο αργό από τον σωλήνα του αερίου πλάσματος και μια ηλεκτρική εκκένωση (εκκένωση Tesla) ιοντίζει τα πρώτα άτομα αργού, διαδικασία η οποία οδηγεί σε ιοντισμένα άτομα αργού και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Υπό την επίδραση ενός πεδίου RF, αυτά επιταχύνονται και συγκρούονται με άλλα άτομα αργού, τα οποία, με τη σειρά τους, ιοντίζονται, δημιουργώντας την επόμενη σειρά ιοντισμένων ατόμων και ηλεκτρονίων και ούτω καθεξής. Η κίνηση των ιόντων αργού και των ηλεκτρονίων μέσα στο μαγνητικό πεδίο έχει ως αποτέλεσμα πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας, λόγω των ωμικών τριβών που λαμβάνουν μέρος. Υπό αυτές τις συνθήκες, θεωρείται ασφαλές να υποθεθεί ότι οποιοδήποτε στοιχείο βρίσκεται εντός του λεπτόκοκκου αερολύματος που παράγει ο εκνεφωτής θα ιοντιστεί. Η διέλευση αυτή του αερολύματος από το πλάσμα έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε ένα αέριο, το οποίο αποτελείται, κυρίως, από μονοφορτισμένα ιόντα²¹.

Κατόπιν, το αέριο μεταφέρεται μέσω της διεπιφάνειας στον αναλυτή μάζας. Η περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ του πλάσματος και του αναλυτή μάζας αποτελεί ένα κρίσιμο τμήμα του ICP-MS. Ο ρόλος της είναι η αποδοτική μεταφορά αντιπροσωπευτικού μέρους των ιόντων που παράγονται στο πλάσμα, όπου επικρατεί ατμοσφαιρική πίεση, και στην περιοχή του φασματομέτρου μάζας, όπου επικρατεί υψηλό κενό (10^{-6} Torr), με την παράλληλη, βέβαια, διατήρηση του φορτίου των ιόντων.

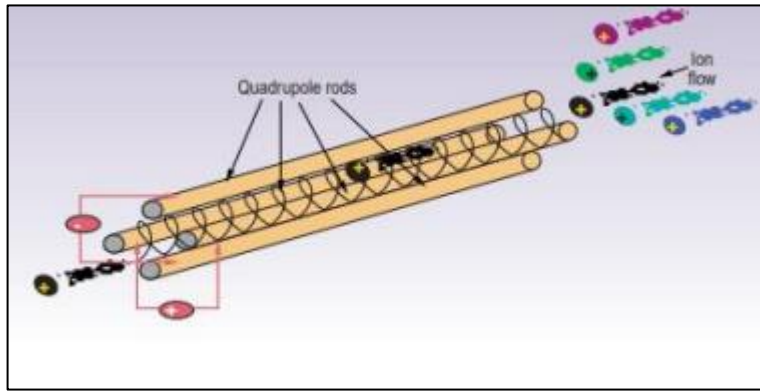
Η διεπιφάνεια συνίσταται σε τρεις (3) μεταλλικούς κώνους νικελίου: τον κώνο δειγματοληψίας (sampler cone), τον αποκορυφωτή (skimmer cone) και τον υπεραποκορυφωτή (hyper skimmer cone). Για την αποφυγή των ανεπιθύμητων επιδράσεων που μπορεί να προκαλέσει η πολύ υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος, όλη η διεπιφάνεια είναι υδρόψυκτη. Ψύχεται με τη βοήθεια ενός ψύκτη, που διατηρεί το νερό σε θερμοκρασία 19°C, ενώ είναι φτιαγμένη από υλικά που απάγουν εύκολα θερμότητα, όπως ο χαλκός ή το αλουμίνιο, ώστε να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος στα επιμέρους τμήματά της²¹.



Εικόνα 1.4: Λεπτομερής απεικόνιση της περιοχής της διεπιφάνειας (R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, 16(7), 26-34).

Εισερχόμενη σε χώρο όπου διατηρείται σε υψηλό κενό (10^{-6} Torr) με τη χρήση τουρμπομοριακής αντλίας, η δέσμη των ιόντων, όπως είναι φυσικό, τείνει να διευρυνθεί. Το γεγονός αυτό, ωστόσο, θα δημιουργούσε αρκετά προβλήματα στην αποδοτική ανίχνευση των ιόντων, ειδικά στην ποσοτική τους ανάλυση. Για τον λόγο αυτόν, αμέσως μετά το hyper skimmer cone, είναι τοποθετημένοι οι φακοί εστίασης ιόντων (ion optics ή ion lenses). Ο κύριος στόχος των φακών εστίασης είναι η εστίαση της δέσμης των ιόντων προς τον αναλυτή μάζας, καθώς επίσης και η προστασία της ακεραιότητας του σήματος, με την απόρριψη σωματιδίων, ουδετέρων ειδών, αλλά και φωτονίων, που μπορεί να εξέλθουν από το πλάσμα.

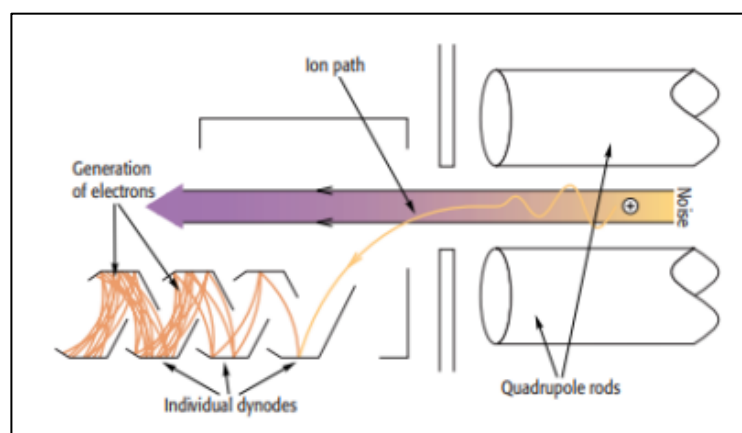
Εν συνεχεία, η δέσμη των ιόντων εισέρχεται στον τετραπολικό αναλυτή μάζας, ο οποίος αποτελείται από τέσσερις (4) μεταλλικές ράβδους, ίδιου μήκους και διαμέτρου, τοποθετημένες παράλληλα. Ανά δύο, οι ράβδοι συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας διαγώνια ζεύγη. Κάθε ζεύγος ράβδων είναι συνδεδεμένο με μία πηγή συνεχούς (DC) και εναλλασσόμενης τάσης στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων RF. Ανάλογα με την κατάλληλη επιλογή των τιμών των εφαρμοζόμενων δυναμικών, μόνο τα ιόντα που διαθέτουν ορισμένο λόγο μάζα προς φορτίο (m/z) ταλαντεύονται σταθερά, με κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή. Όλα τα υπόλοιπα ιόντα ταλαντεύονται με μεγαλύτερο πλάτος, με αποτέλεσμα την πρόσκρουσή τους στα τοιχώματα των ράβδων και, τελικά, την εκτροπή και απομάκρυνσή τους. Ένα από τα πλεονεκτήματα του τετραπολικού αναλυτή μάζων, που τον καθιστά κατάλληλο για πολυστοιχειακή ανάλυση δειγμάτων, είναι η δυνατότητα σάρωσης που προσφέρει, σε μια μεγάλη περιοχή τιμών m/z σε μερικά ms^{17} .



Εικόνα 1.5: Τετραπολικός αναλυτής μαζών (*R. Thomas, Spectroscopy, 2002, 17(10), 44-48*).

Ακολούθως, τα ιόντα, εξερχόμενα από το τετράπολο, κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή. Ο πιο συνηθισμένος τύπος ανιχνευτή ιόντων, που χρησιμοποιείται στα εμπορικά όργανα ICP-MS, είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων.

Το είδος αυτού του ανιχνευτή αποτελείται από μία σειρά δυνόδων, στις οποίες εφαρμόζονται αυξανόμενα δυναμικά. Η δέσμη των ιόντων, εξερχόμενη από τον αναλυτή μάζας, συλλέγεται με τη χρήση αρνητικού δυναμικού και προσκρούει στα ημιαγωγικά μονωμένα τοιχώματα της πρώτης δυνόδου, με αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν, στη συνέχεια, σε μια δεύτερη δύνοδο, που βρίσκεται σε υψηλότερο θετικό δυναμικό, και εκεί παράγονται επιπλέον ηλεκτρόνια και ούτω καθεξής. Αυτοί οι καταρράκτες ηλεκτρονίων που δημιουργούνται συλλέγονται αργότερα και μετρώνται. Το σύστημα αυτών των διαδοχικών δυνόδων, εκτός από το ότι πολλαπλασιάζουν τα ηλεκτρόνια, τα επιταχύνουν κιάλας. Η τυπική ενίσχυση του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή είναι 10^6 .



Εικόνα 1.6: Σχηματική παράσταση του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (*R. Thomas, Spectroscopy, 2002, 17(4), 34-39*).

Τέλος, το ηλεκτρικό σήμα (ρεύμα) που παράγεται στον ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή μετατρέπεται σε ψηφιακό και καταγράφεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή^{12,51}.

1.4.2 Παρεμποδίσεις

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που διαθέτει, η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία σχετίζονται, κυρίως, με παρεμποδίσεις φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές, οι οποίες, ωστόσο, είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν²⁰.

1.4.2.1 Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις

Υπάρχουν δύο (2) κατηγορίες φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων^{6,11}:

α) Οι *ισοβαρικές παρεμποδίσεις*: Δημιουργούνται από τα ιόντα που διαθέτουν την ίδια μάζα με τον αναλύτη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ισοβαρικής παρεμπόδισης αποτελεί η επικάλυψη της κορυφής του $^{40}\text{Ca}^+$ από το $^{40}\text{Ar}^+$.

β) Οι *πολυατομικές παρεμποδίσεις*: Δημιουργούνται από μοριακά ιόντα, τα οποία σχηματίζονται ύστερα από αλληλεπίδραση δύο ή περισσότερων στοιχείων της μήτρας του δείγματος, του πλάσματος ή της ατμόσφαιρας^{19,22} και διαθέτουν την ίδια μάζα με τον αναλύτη. Οι παρεμποδίσεις που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των ιόντων του αργού με άλλα είδη αποτελούν τις πιο συνήθεις περιπτώσεις, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τον συνδυασμό $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, που αποτελεί σημαντική παρεμπόδιση για το ισότοπο του $^{56}\text{Fe}^+$. Επίσης, κατά την ανάλυση δειγμάτων με υψηλά ποσοστά χλωρίου, όπως το θαλασσινό νερό, ο σχηματισμός $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ παρεμποδίζει τον προσδιορισμό του $^{75}\text{As}^+$ σε αυτά.

1.4.2.2 Μη φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις αυτές οφείλονται σε υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών της μήτρας του δείγματος και μπορούν να προκαλέσουν είτε μείωση είτε αύξηση στο σήμα του αναλύτη^{19,22}. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η μάζα του αναλύτη στο δείγμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση των συστατικών της μήτρας στο σήμα του.

1.4.2.3 Αντιμετώπιση παρεμποδίσεων

➤ Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις

Προκειμένου να εξαλειφθεί το πρόβλημα των φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων, έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις. Μία από αυτές είναι η απομάκρυνση της μήτρας του δείγματος, η οποία μπορεί να παρεμποδίζει τον προσδιορισμό ενός ή περισσότερων στοιχείων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται, κυρίως, στην ανάλυση δειγμάτων θαλάσσιου νερού, καθώς η υψηλή συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου (NaCl) ευθύνεται για τη δημιουργία σημαντικών παρεμποδίσεων (**Ενότητα 1.4.2.1**). Η απομάκρυνση της μήτρας μπορεί να επιτευχθεί μέσω προ-συγκέντρωσης των δειγμάτων, η οποία, στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης στερεάς φάσης (Solid-phase extraction, SPE)⁵⁰.

Ακόμη μία μέθοδος που συμβάλλει στην αντιμετώπιση αυτού του είδους παρεμποδίσεων είναι η χρήση πλάσματος χαμηλής θερμοκρασίας. Με αυτόν τον τρόπο, ελαχιστοποιείται η δυνατότητα σχηματισμού πολυατομικών παρεμποδίσεων, στις οποίες συμμετέχει το αργό. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί, κυρίως, σε απλά υδατικά δείγματα, καθώς στα πολυπλοκότερα δείγματα, όπου οι παρεμποδίσεις είναι ιδιαίτερα έντονες, η τεχνική αυτή παρουσιάζει περιορισμένη εφαρμογή²⁰.

Η χρήση καθολικής κυψελίδας πρόσκρουσης (universal cell), η οποία τοποθετείται μεταξύ των φακών εστίασης ιόντων και του τετραπολικού αναλυτή μάζας¹⁹, στοχεύει, επίσης, στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος. Η κυψελίδα αυτή περιέχει ένα αέριο ή μείγμα αερίων (για παράδειγμα H₂, He, Ar, NH₃), με αποτέλεσμα, καθώς το πολυατομικό ιόν εισέρχεται μέσα σε αυτήν, να διασπάται ή να χάνει μεγάλο μέρος της κινητικής του ενέργειας, περιορίζοντας, έτσι, την παρεμπόδιση.

Τέλος, η χρήση αναλυτών μάζας μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας, συγκριτικά με το τετράπολο, μπορεί να αποτελέσει μία ακόμη λύση, ωστόσο η αύξηση αυτή της διακριτικής ικανότητας συχνά επιφέρει μείωση στην ευαισθησία του οργάνου.

➤ Μη φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις

Η αντιμετώπιση τέτοιου είδους παρεμποδίσεων μπορεί να επιτευχθεί είτε με απομάκρυνση των συστατικών, τα οποία αποτελούν παρεμπόδιση, είτε με αραίωση των διαλυμάτων. Επίσης, η χρήση εσωτερικού προτύπου βοηθά στην προσαρμογή ως προς τα συστατικά της μήτρας του δείγματος⁸. Τα κριτήρια που πρέπει να πληροί ένα στοιχείο, για να επιλεγεί ως εσωτερικό πρότυπο, είναι τα ακόλουθα:

- Να μην αποτελεί συστατικό του δείγματος
- Να βρίσκεται κοντά στο εύρος μαζών του προς ανάλυση στοιχείου
- Να ιοντίζεται εύκολα στο ICP-MS

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα εσωτερικά πρότυπα είναι τα ^{115}In , ^{103}Rh , ^{89}Y , ^{45}Sc , ^9Be και ^{232}Th .

1.5 Επεξεργασία Υδατικών Θαλάσσιων Δειγμάτων.

Η υψηλή περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε άλατα και ολικά αιωρούμενα στερεά (total dissolved solids, TDS ~3%) καθιστά δύσκολη την ακριβή ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), εξαιτίας^{28,29}:

1. Της δημιουργίας φυσικών, φασματικών ή προερχόμενων από τη μήτρα παρεμποδίσεων.
2. Της καταστολής του σήματος .
3. Της «προσκόλλησής» τους στο σύστημα εισαγωγής δείγματος (sampler and skimmer cone, ion optics), με αποτέλεσμα τη φραγή του.

Ένας πιθανός τρόπος αντιμετώπισης αυτών των δυσκολιών είναι η αραίωση των δειγμάτων. Ωστόσο, οι υψηλοί συντελεστές αραίωσης εξασθενίζουν τις επιδράσεις της μήτρας (matrix effects), αλλά είναι ανεπιθύμητοι, όταν απαιτούνται εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Ιστορικά, μια ποικιλία προηγμένων τεχνικών έχει χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σε δείγματα υψηλού TDS. Μια κοινή προσέγγιση για τον ακριβή προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε δείγματα υψηλής περιεκτικότητας TDS είναι η προ-συμπύκνωση και ο διαχωρισμός μήτρας²⁹. Μέσω αυτής της τεχνικής επεξεργασίας, τα συστατικά της μήτρας του δείγματος που δυσχεραίνουν την ανάλυση απομακρύνονται και, στη συνέχεια, οι αναλύτες, δηλαδή τα μέταλλα, μπορούν να ποσοτικοποιηθούν. Η επιλογή των κατάλληλων μεθόδων για την επεξεργασία των δειγμάτων αξιολογείται από ένα σύνολο χαρακτηριστικών παραμέτρων (όπως ο χρόνος και το κόστος ανάλυσης, η απόδοση του δείγματος, τα όρια ανίχνευσης κτλ.), με σκοπό την επίτευξη καλής αναπαραγωγικότητας, υψηλών ανακτήσεων και χαμηλών παρεμποδίσεων από τα συστατικά της μήτρας⁵⁰. Εξαιτίας αυτού, η διαδικασία της προ-συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων αποτελεί έναν τομέα συνεχούς έρευνας στον κλάδο της περιβαλλοντικής αναλυτικής επιστήμης.

Η προσυγκέντρωση των μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί μέσα από μια ποικιλία μεθόδων, στις οποίες περιλαμβάνονται: η εξάτμιση, η εκχύλιση, η συγκαθίζηση, η συγκρυστάλλωση, η ιοντοανταλλαγή, η επιφανειακή προσρόφηση και η ηλεκτραπόθεση.

Στην παρούσα μελέτη, ως μέθοδος επεξεργασίας των υδατικών θαλάσσιων δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE), η οποία πλεονεκτεί έναντι των άλλων τεχνικών. Η υψηλή ευαισθησία και η

εκλεκτικότητά της, τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης, ο υψηλός παράγοντας εμπλουτισμού, η μικρή κατανάλωση αντιδραστηρίων, η δυνατότητα αυτοματοποίησης της τεχνικής και, φυσικά, η απλότητα της εκτέλεσής της την καθιστούν κατάλληλη μέθοδο κατεργασίας^{8,23}.

1.5.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης SPE

Η τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση του αναλύτη με κάποιο προσροφητικό υλικό το οποίο αποτελεί τη στερεά φάση, πάνω στην οποία κατακρατείται ο αναλύτης, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται και απομακρύνονται²⁴.

Τα πιο συνηθισμένα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις στήλες για την εκχύλιση στερεάς φάσης είναι οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Παραδείγματα τέτοιων ρητινών είναι η ρητίνη Chelex-100, κατάλληλη για βαρέα μέταλλα και συνδυασμό με φασματοσκόπια ατομικής απορρόφησης AAS, και η ρητίνη Nobias-Chelate PA1, η οποία χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη και βρίσκει εφαρμογή στην Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος ICP-MS. Η τελευταία προσφέρεται τόσο για ανάκτηση των βαρέων μετάλλων, όπως Cd, U, Th, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn και Pb, όσο και για εκχύλιση των σπάνιων γαιών από υδατικά δείγματα²⁴.

Ένας τυπικός κύκλος διαχωρισμού/προ-συγκέντρωσης με τη μέθοδο της SPE περιλαμβάνει τα εξής στάδια²³:

- i. Ενεργοποίηση: ένας κατάλληλος διαλύτης ή το προς ανάλυση διάλυμα, διέρχεται μέσω του προσροφητικού υλικού, προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι λειτουργικές ομάδες.
- ii. Φόρτωση: καθορισμένος όγκος δείγματος έρχεται σε επαφή με το προσροφητικό υλικό, στο οποίο συγκρατούνται τα μέταλλα που πρόκειται να προσδιοριστούν.
- iii. Έκπλυση: ένας διαλύτης αφαιρεί τα υπολείμματα (τα συστατικά της μήτρας) από το προσροφητικό υλικό.
- iv. Έκλουση: ένας κατάλληλος διαλύτης περνά μέσω του προσροφητικού υλικού, για την ποσοτική παραλαβή των προσδιοριζόμενων στοιχείων.

1.5.2 Αυτοματοποίηση συστημάτων

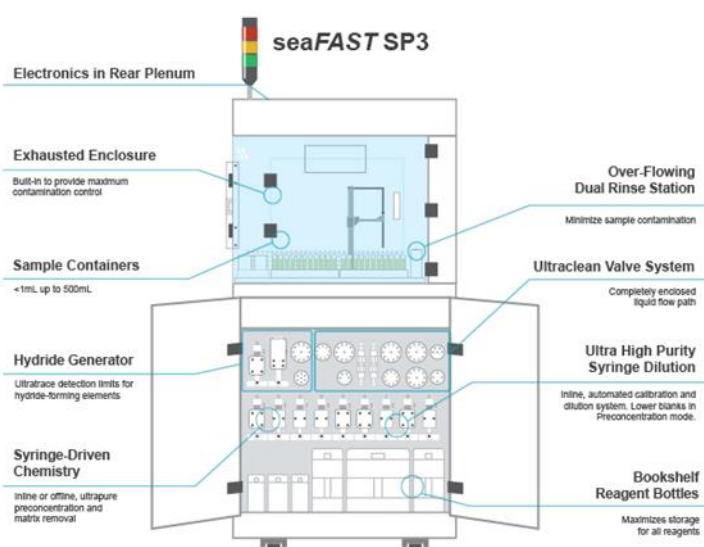
Προκειμένου να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα της ανάλυσης και η αποφυγή πιθανών επιμολύνσεων, ειδικά όταν απαιτείται υψηλή απόδοση δείγματος, έχει προταθεί η αυτοματοποίηση των συστημάτων που παρέχουν τη δυνατότητα απομάκρυνσης της μήτρας τους. Τα συστήματα αυτά επιτρέπουν τον ταυτόχρονο

προσδιορισμό μιας ευρείας ποικιλίας στοιχείων σε έναν μεγάλο όγκο δειγμάτων, παρακάμπτοντας τα προβλήματα που συναντώνται στην εφαρμογή των συμβατικών μεθόδων⁵⁰. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αυτών των πειραματικών διατάξεων, ο απαιτούμενος κατάλληλος χώρος για την τοποθέτηση και τη σωστή λειτουργία τους, αλλά και η πολυπλοκότητά τους, σε περίπτωση χειρισμού περίπλοκων δειγμάτων, δεν επιτρέπουν την ύπαρξή τους σε αρκετά ερευνητικά εργαστήρια.

1.5.3 Αυτοματοποιημένο σύστημα ανάλυσης seaFAST SP3

Με βάση όσα αναφέρθηκαν στην παραπάνω ενότητα και με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε δείγματα θαλασσινού νερού, στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε, για πρώτη φορά στο συγκεκριμένο εργαστήριο, το στήσιμο και η αξιολόγηση μιας αυτοματοποιημένης πειραματικής διάταξης εκχύλισης στερεάς φάσης.

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού ήταν το seaFAST SP3 (Elemental Scientific Instruments). Πρόκειται για ένα πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα ανάλυσης για πολυστοιχειακό προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων χαμηλών συγκεντρώσεων (ακόμα και ppt), σε δείγματα με μήτρα που δημιουργεί σημαντικά προβλήματα κατά την ανάλυσή της με ICP-MS, όπως είναι το θαλάσσιο νερό^{28,29}.



Εικόνα 1.7: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος seaFAST SP3

(<https://www.icpms.com/products/online-matrix-removal/seafast-seawater-high-matrix-icpms/>).

Από άποψη σχεδιασμού, όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (**Εικόνα 1.7**), αποτελεί ένα κλειστό σύστημα, που περιλαμβάνει ένα τμήμα αυτόματου δειγματολήπτη, στον οποίο τα δείγματα τοποθετούνται σε καθορισμένες θέσεις (racks), μέσα σε falcon tubes ή vials. Διαθέτει βελόνα (probe), μέσω της οποίας τα δείγματα εισάγονται στο σύστημα, ενώ, παράλληλα, στην περίπτωση του offline

mode, μέσω της ίδιας βελόνας, γίνεται και η έκλυση των δειγμάτων στα αντίστοιχα δοχεία συλλογής, σε αντίθεση με το on-line mode, όπου η έκλυση γίνεται απευθείας προς το ICP-MS. Όλα τα αντιδραστήρια βρίσκονται τοποθετημένα σε ειδικά δοχεία στο κάτω μέρος του οργάνου και η παροχή τους στα επιμέρους τμήματα του συστήματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια συστήματος συριγγών/βαλβίδων^{50,28}. Το αυτοματοποιημένο αυτό σύστημα επιτρέπει την επεξεργασία μεγάλου όγκου δειγμάτων κάθε φορά, χωρίς να απαιτεί συνεχή επιτήρηση από τον χρήστη, αποτρέποντας, ταυτόχρονα, την έκθεση των δειγμάτων σε επιμολύνσεις.

Στα κύρια πλεονεκτήματά του συγκαταλέγονται²⁹:

- i.** Η εξαιρετική ακρίβεια και επαναληψιμότητα.
- ii.** Η παροχή ποιοτικών και ποσοστικών αποτελεσμάτων με ελάχιστη προσπάθεια.
- iii.** Η πλήρως syringe-driven λειτουργία του, η οποία εξαλείφει τις κοινές πηγές μόλυνσης για τον προσδιορισμό των μεταλλικών ιχνοστοιχείων, προς εξασφάλιση σταθερής χημείας και μέγιστης καθαρότητας.
- iv.** Τα καλύτερα όρια ανίχνευσης συγκριτικά με οποιοδήποτε σύστημα που είναι εμπορικά διαθέσιμο.
- v.** Ο εύκολος χειρισμός του λογισμικού του.
- vi.** Η δυνατότητα αυτόματης βαθμονόμησης και αυτόματης αραιώσης, με την εξάλειψη της ανάγκης για χειροκίνητη προετοιμασία προτύπων βαθμονόμησης.
- vii.** Η καταλληλότητά του για θαλάσσια και υπόγεια νερά ή άλλα δείγματα τα οποία περιέχουν σημαντική μήτρα που δημιουργεί παρεμποδίσεις.
- viii.** Η αυτοματοποιημένη βελτιστοποίηση ICP-MS.
- ix.** Η δυνατότητα αυτούσιας εισαγωγής των δειγμάτων, χωρίς να απαιτείται κάποια προετοιμασία.

Το seaFAST SP3 προσφέρει τρεις (3) τρόπους λειτουργίας για inline ανάλυση θαλασσινού νερού (βλ. κάτωθι), καθώς και offline λειτουργία προ-συγκέντρωσης^{28,29}.

A. Λειτουργία προ-συγκέντρωσης (preconcentration mode): Το μη αραιωμένο δείγμα φορτώνεται σε μια χηλική στήλη, στην οποία πολλά στοιχεία χηλιώνονται και η μήτρα αφαιρείται. Τα χηλιωμένα στοιχεία, στην περίπτωση του inline mode, εκλύονται απευθείας στον εκνεφωτή, ενώ, κατά τη διαδικασία της offline λειτουργίας, συλλέγονται σε καθορισμένα φιαλίδια που προορίζονται για ανάλυση. Η λειτουργία προ-συγκέντρωσης βελτιώνει σημαντικά τα όρια ανίχνευσης, εξαλείφοντας την επίδραση της μήτρας και αυξάνοντας την ευαισθησία.

- B. *Direct mode*: Το μη αραιωμένο δείγμα αραιώνεται αυτόματα και μετρίεται απευθείας. Το direct mode εκτελείται, καθώς το δείγμα φορτώνεται στη στήλη προ-συμπύκνωσης, οπότε δεν αυξάνει τον χρόνο ανάλυσης.
- C. *Λειτουργία υδριδίων (Hydride mode)*: Η παραγωγή υδριδίων βελτιώνει την ποσοτικοποίηση για στοιχεία όπως τα As και Se, που, κατά τα άλλα, είναι δύσκολο να προσδιοριστούν. Τα πτητικά υδρίδια των στοιχείων αυτών δημιουργούνται και εισάγονται απευθείας στον θάλαμο ψεκασμού, αυξάνοντας σημαντικά την ευαισθησία για αυτά τα στοιχεία. Ο Hg μπορεί να προσδιοριστεί ταυτόχρονα μέσω ψυχρού ατμού, χρησιμοποιώντας τα ίδια αντιδραστήρια.

Στην εικόνα που ακολουθεί (**Εικόνα 1.8**), παρουσιάζονται οι διαφορετικές λειτουργίες τις οποίες μπορεί να επιτελέσει το σύστημα για κάθε χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα^{28,29}.

Preconcentration or Direct Mode																		Direct mode						Hydride or Direct Mode (S3/SP3 only)																													
1																	2																																				
3	4															5	6	7	8	9	10																																
11	12															13	14	15	16	17	18																																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																				
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72																																				
87	88															89	90	91	92																																		
<table border="1"> <tr> <td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td><td>104</td><td>105</td><td>106</td> </tr> <tr> <td>107</td><td>108</td><td>109</td><td>110</td><td>111</td><td>112</td><td>113</td><td>114</td><td>115</td><td>116</td><td>117</td><td>118</td><td>119</td><td>120</td><td>121</td><td>122</td><td>123</td><td>124</td> </tr> </table>																		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106																																				
107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124																																				

Εικόνα 1.8: Οι λειτουργίες του seaFAST SP3 για κάθε στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα^{28,29}.

Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριό μας, επικεντρωθήκαμε σε μία από τις προαναφερθείσες λειτουργίες και, πιο συγκεκριμένα, στην Offline Preconcentration Mode.

Για την εκτέλεση της συγκεκριμένης λειτουργίας, το σύστημα διαθέτει δύο (2) στήλες προ-συγκέντρωσης (Nobias-Chelate PA1), οι οποίες αποτελούνται από μια χηλική ρητίνη που περιέχει λειτουργικές ομάδες αιθυλενοδιαμινοτριοξικού οξέος (EDTriA) και ιμινοδιοξικού οξέος (IDA), ακινητοποιημένες πάνω σε σκελετό πολυμερούς. Η μία στήλη χρησιμοποιείται στην αναλυτική διαδικασία της προ-συγκέντρωσης (preconcentration column) και η δεύτερη λειτουργεί ως στήλη καθαρισμού του ρυθμιστικού διαλύματος (cleanup column) από τυχόν μέταλλα που μπορεί να

περιέχει, πριν από την εισαγωγή του στον κύκλο προ-συγκέντρωσης/διαχωρισμού μήτρας.

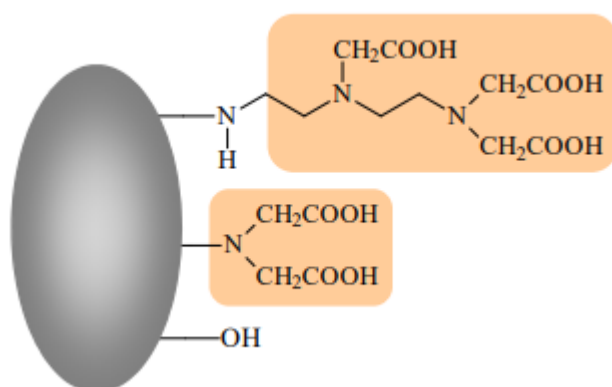


Εικόνα 1.9: Στήλη προ-συγκέντρωσης
(<https://docplayer.net/54602425-Seafast-elemental-scientific-automating-seawater-analysis-icp-icpms-aa.htm>).

Οι στήλες αυτού του τύπου εμφανίζουν υψηλή συγγένεια για ένα εύρος μεταλλικών ιόντων σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος pH.

1.5.4 Χηλική ρητίνη Nobias-Chelate PA1

Αποτελείται από ένα υδρόφιλο μεθακρυλικό πολυμερές, πάνω στο οποίο βρίσκονται ακινητοποιημένες λειτουργικές ομάδες αιθυλενοδιαμινοτριοξικού οξέος (EDTriA) και ιμινοδιοξικού οξέος (IDA)^{30,31,32}.



Εικόνα 1.10: Οι λειτουργικές ομάδες EDTriA και IDA πάνω στη χηλική ρητίνη Nobias-Chelate PA1 (*HitachiNobiaspackingmaterial 2, HitachiHigh-Technologies*).

Πρόκειται για μια ρητίνη που προσφέρει χημική και φυσική σταθερότητα και η οποία ενδείκνυται για καθαρισμό και συγκέντρωση των μετάλλων μετάπτωσης, απαλλαγμένων από την επίδραση αλκαλιμετάλλων και μετάλλων αλκαλικών γαιών^{31,32}.

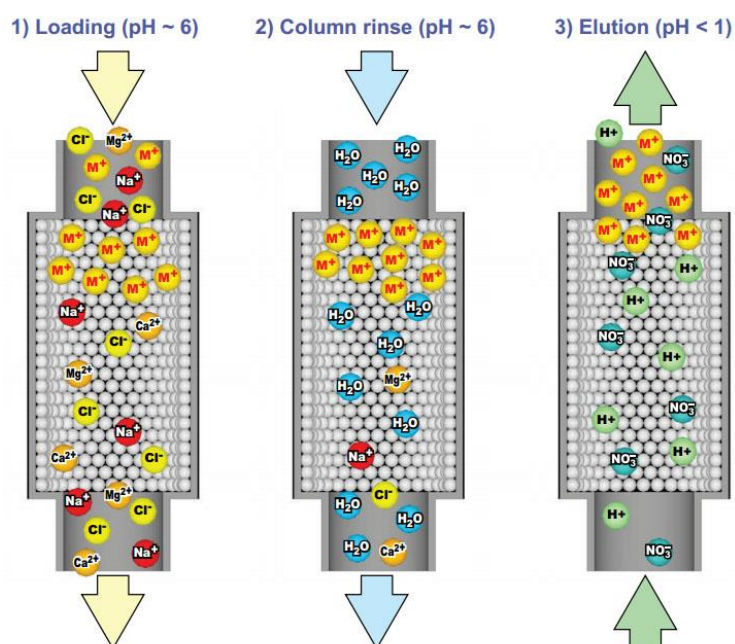
1.5.5 Βήματα ενός τυπικού κύκλου προ-συγκέντρωσης/διαχωρισμού μήτρας με το seaFAST SP3

Όπως αναφέρθηκε και στην **Ενότητα 1.5.1**, για την εκχύλιση στερεάς φάσης, η διαδικασία της προ-συγκέντρωσης, με τη βοήθεια του συστήματος seaFAST SP3, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1. Αρχικά, πραγματοποιείται conditioning (χημικός εγκλιματισμός) των στηλών με ρυθμιστικό διάλυμα οξικού αμμωνίου pH 6 και υπερκάθαρο νερό, για την ενεργοποίηση των λειτουργικών ομάδων της ρητίνης.
2. Κατόπιν, γίνεται η φόρτωση καθορισμένου όγκου δείγματος θαλασσινού νερού, αναμειγμένου με ρυθμιστικό διάλυμα (οξικού αμμωνίου pH 6), πάνω στη στήλη. Στο συγκεκριμένο pH, τα περισσότερα μέταλλα έχουν την ικανότητα να χηλιώνονται, επιτυγχάνοντας τη δέσμευσή τους στη στήλη.
3. Σε επόμενο στάδιο, τα συστατικά της μήτρας (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+}) ξεπλένονται και απομακρύνονται από τη στήλη με υπερκάθαρο νερό Milli-Q.
4. Τέλος, λαμβάνει χώρα η έκλυση των αναλυτών, με φορά αντίθετη από αυτήν της φόρτωσης του δείγματος, με διάλυμα νιτρικού οξέος HNO_3 .

Ο συνολικός χρόνος για έναν κύκλο προ-συγκέντρωσης εκτιμάται, περίπου, στα είκοσι πέντε (25) λεπτά ανά δείγμα.

Όλη η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω αναπαριστάται στην **Εικόνα 1.13**.



Εικόνα 1.13: Σχηματική παράσταση της προ-συγκέντρωσης που πραγματοποιείται στην αναλυτική στήλη.
(<https://www.icpms.com/products/online-matrix-removal/seafast-seawater-high-matrix-icpms/>).

Σχεδόν όλα τα στοιχεία που επιλέχθηκαν για ανάλυση στην παρούσα μελέτη, σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα της **Εικόνας 1.8**, δίνουν τη δυνατότητα προ-συγκέντρωσης, καθώς μπορούν να δεσμευτούν από την αναλυτική στήλη.

1.6 Σπάνιες γαίες

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης έρευνας, λόγω του μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος για τα στοιχεία των σπάνιων γαιών, αλλά και της ικανότητας δέσμευσής τους από την αναλυτική στήλη προ-συγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκχύλιση στερεάς φάσης, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ποσοτικοποίησης και για τα στοιχεία αυτά, μέσω του αναλυτικού συστήματος προ-επεξεργασίας seaFAST SP3 που αναφέρθηκε παραπάνω.

1.6.1 Γενικά

Σπάνιες γαίες (REEs) ονομάζονται τα ευγενή μέταλλα, των οποίων τα οξείδια είναι γαιώδους μορφής και των οποίων η ονομασία προήλθε από την εξαιρετική σπανιότητά τους^{27,25}. Πιο συγκεκριμένα, στην ομάδα των σπάνιων γαιών ανήκουν τα δέκα πέντε (15) στοιχεία της ομάδας των λανθανιδών, μαζί με το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y), που δεν ανήκουν σε αυτήν την ομάδα, αλλά εμφανίζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες.

The image shows a standard periodic table of elements. A red box highlights the rare earth elements (REEs), which are Scandium (Sc), Yttrium (Y), and the Lanthanide series (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). The legend indicates that these elements are classified as 'Transition elements'.

Εικόνα 1.14: Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών στον Περιοδικό Πίνακα.

(<http://www.rareelementresources.com/rare-earth-elements#.VmFFuL.RK00>).

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών χωρίζονται σε δύο (2) κύριες ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις ελαφρές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements-LRRE), δηλαδή το Λανθάνιο (La), το Δημήτριο (Ce), το Πρασεοδύμιο (Pr), το Νεοδύμιο (Nd), το Προμήθειο (Pm), το Σαμάριο (Sm) και το Ευρώπιο (Eu), ενώ η δεύτερη ομάδα αφορά στις βαρείες σπάνιες γαίες (Heavy Rare Earth Elements-HREE) και αποτελείται από το Γαδολίνιο (Gd), το Τέρβιο (Tb), το Δυσπρόσιο (Dy), το Όλμιο (Ho), το Ύτριο (Y), το Έρβιο (Er), το Θούλιο (Tm), το Υτέρβιο (Yb), το Λουτέσιο (Lu) και το Σκάνδιο (Sc)²⁷.

Παρά την ονομασία τους, οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε σχετική αφθονία στον φλοιό της Γης, με εξαίρεση το Προμήθειο (Pm). Η σπανιότητά τους αφορά, κυρίως, στη δυσκολία εξόρυξης και επεξεργασίας τους, καθώς δεν απαντώνται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις, ώστε να υπάρξει οικονομική εκμετάλλευση και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις²⁶.

1.6.2 Χρήση

Η μοναδικότητά τους σε βιομηχανικές εφαρμογές και οι χρήσεις τους στην παραγωγή προϊόντων υψηλής τεχνολογίας και στις «πράσινες» τεχνολογίες έχουν συμβάλει στη ραγδαία αύξηση της ζήτησης των στοιχείων αυτών στην παγκόσμια βιομηχανία²⁷.

Ειδικότερα, αποτελούν βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων, όπως κινητά τηλέφωνα, υπολογιστές, οθόνες υγρών κρυστάλλων, λέιζερ, ενώ η «πράσινη» τεχνολογία βασίζεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στη χρήση αυτών των στοιχείων, όπως αποκαλύπτει και η διαδικασία κατασκευής και πρακτικής εφαρμογής μπαταριών, λαμπτήρων χαμηλής κατανάλωσης, φωτοβολταϊκών συστημάτων και κινητήρων των ανεμογεννητριών^{27,26,25}. Επίσης, τα στοιχεία αυτής της ομάδας συνιστούν πολλά υποσχόμενους καταλύτες για τη δύλιση του πετρελαίου, ενώ η αμυντική βιομηχανία τα αξιοποιεί για την κατασκευή κρίσιμων οπλικών συστημάτων, όπως οι πύραυλοι τύπου Κρουζ, τα τηλεκατευθυνόμενα πυρομαχικά και τα ραντάρ²⁷. Ωστόσο, η ραδιενέργεια η οποία προκύπτει από την εξόρυξη και επεξεργασία των σπάνιων γαιών και η οποία συνδέεται με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ουρανίου (U), θορίου (Th) και άλλων ραδιενεργών στοιχείων αποτελεί το μεγαλύτερο πρόβλημα στη διαχείριση αυτών των στοιχείων²⁵.

Τα μεγαλύτερα αποθέματα σπάνιων γαιών τα διαθέτει η Κίνα, η οποία αποτελεί, επίσης, και τον κυρίαρχο παραγωγό, αλλά και καταναλωτή αυτών των στοιχείων, ενώ ακολουθούν η Ιαπωνία και οι Η.Π.Α²⁷. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί την ελάχιστη μελέτη και έρευνα των συγκεκριμένων στοιχείων στη χώρα μας. Εντούτοις, οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις της αγοράς ώθησαν την παγκόσμια βιομηχανία στην εύρεση νέων κοιτασμάτων για την κάλυψη των αναγκών τους²⁶. Τέτοια αξιοποιήσιμα κοιτάσματα φαίνεται να συναντώνται στο παράκτιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον της Β. Ελλάδας, καθιστώντας, έτσι, τη χώρα μας ως μία από τις χώρες της ΕΕ με τις μεγαλύτερες δυνατότητες για την παροχή σπάνιων γαιών στο μέλλον²⁷.

Σημαντική προϋπόθεση για την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων αυτών αποτελεί η αποτίμησή τους βάσει των ενδεχόμενων σημαντικών αναπτυξιακών οφελών για τη χώρα, αλλά και την αειφορία (προστασία του περιβάλλοντος και ασφαλής διαχείριση των αποβλήτων)^{27,26,25}.

1.6.3 Σπάνιες γαίες στο θαλάσσιο περιβάλλον

Οι ορυκτές REEs είναι από τα λιγότερο διαλυτά στοιχεία. Επομένως, κατά τη διάβρωση των πετρωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, αυτές παραμένουν σχεδόν ακίνητες, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους στα υδατικά οικοσυστήματα να είναι πολύ χαμηλές, της τάξεως των ppt (ng L^{-1})³⁹. Αυτό το χαρακτηριστικό καθιστά το υδατικό σύστημα των REEs εξαιρετικά ευαίσθητο στις διαταραχές³⁹. Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν στην υποενότητα (1.6.2 Χρήση), η ανθρώπινη και βιομηχανική δραστηριότητα έχει συμβάλει στην αύξηση της συγκέντρωσής τους στα θαλάσσια οικοσυστήματα, με την τελευταία, ωστόσο, να παραμένει (ακόμα) σε αρκετά χαμηλά επίπεδα.

Λόγω της πολυστοιχειακής ικανότητας, των πολύ χαμηλών ορίων ανίχνευσης, του σύντομου χρόνου ανάλυσης και, συχνά, της απλής προετοιμασίας του δείγματος, το ICP-MS αποτελεί την πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων REEs στα νερά³⁹. Παρ' όλα αυτά, η χαμηλή συγκέντρωσή τους στα δείγματα, οι παρεμποδίσεις από το BaO^+ και η σύνθετη μήτρα των δειγμάτων (3,5% TDS) καθιστούν τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σπάνιων γαίων (REEs) στο θαλάσσιο νερό ένα δύσκολο έργο²⁹. Για τους λόγους αυτούς, απαραίτητες προϋποθέσεις για τον αξιόπιστο προσδιορισμό των στοιχείων είναι ο εμπλουτισμός τους στα δείγματα, η απομάκρυνση του Ba και των στοιχείων της μήτρας, αλλά και η ελαχιστοποίηση των πιθανών επιμολύνσεων³⁹. Η αντιμετώπιση αυτών των δυσκολιών επιτυγχάνεται μέσω της προ-συγκέντρωσης των δειγμάτων, με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE), πριν από την εισαγωγή τους στο ICP-MS.

1.7 Μέθοδος σχηματισμού πτητικών υδριδίων (Hydride Generation, HG)

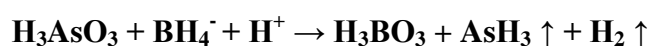
Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας και σε συνεργασία με ένα ήδη τρέχον πρόγραμμα του εργαστηρίου που σχετίζεται με την ειδοαυτοποίηση αρσενικού σε δείγματα ψαριών, έγινε έλεγχος του συγκεκριμένου στοιχείου σε δείγματα του θαλάσσιου νερού από την περιοχή δειγματοληψίας των ψαριών.

Στα θαλάσσια ύδατα, τα επικρατέστερα είδη του As είναι οι ενώσεις του αρσενικόωδους (iAs(III) , As(OH)_3) και αρσενικού (iAs(V) , AsO(OH)_3) οξέος²⁰. Από τις δύο (2) αυτές, θερμοδυναμικά πιο σταθερή σε υψηλή περιεκτικότητα O_2 είναι η iAs(V) ²⁰. Το As απαντάται, κυρίως, με τη μορφή οξυανιόντων, με αποτέλεσμα αυτά να μην μπορούν να συγκρατηθούν από την κατιονανταλλακτική ρητίνη του συστήματος επεξεργασίας seaFAST SP3. Επιπλέον, εξαιτίας του υψηλού TDS του θαλάσσιου νερού και της δημιουργίας φασματικών ισοβαρικών παρεμποδίσεων (βλ.

Ενότητα 1.4.2.1), απαιτείται ο σχηματισμός πτητικών υδριδίων του στοιχείου, για την εισαγωγή του στον ανιχνευτή²⁰. Η μέθοδος αυτή παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως τα χαμηλά όρια ανίχνευσης (ng L^{-1}), τα οποία είναι απαραίτητα σε αναλύσεις περιβαλλοντικών δειγμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται, καθώς, μέσω του σχηματισμού πτητικών υδριδίων, εισάγεται στο ICP-MS περίπου το 100% της ποσότητας του δείγματος, συγκριτικά με ένα ποσοστό 3-5 %, που εισάγεται χωρίς την τεχνική αυτή⁷⁵.

Ακόμα, οι φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις που προκαλούνται από τη μήτρα του δείγματος (παρεμπόδιση από το χλώριο σε δείγματα θαλάσσιου νερού) ελαχιστοποιούνται, καθώς το ποσοστό του χλωρίου που περιέχεται στα δείγματα δε φτάνει στο πλάσμα, στο οποίο εισέρχονται, πλέον, μόνο τα πτητικά υδρίδια.

Η αρχή της τεχνικής βασίζεται στην προσθήκη αναγωγικό σε οξινισμένο δείγμα θαλάσσιου νερού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πτητικών υδριδίων του αρσενικού, δηλαδή αρσινών. Τα υδρίδια που σχηματίζονται, μεταφέρονται εύκολα στο πλάσμα, μέσω της ροής του αερίου αργού, ενώ τα υγρά υπολείμματα απομακρύνονται στα απόβλητα^{20,86,87}. Η διαδικασία σχηματισμού υδριδίων περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



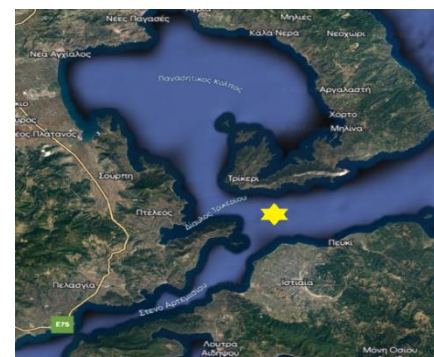
Ωστόσο, η μέθοδος HG εμφανίζει ορισμένα προβλήματα, όπως η αστάθεια του πλάσματος και η ύπαρξη υψηλού σήματος υποβάθρου, τα οποία μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών (καθαρότητα αντιδραστηρίων και παράμετροι λειτουργίας του οργάνου)²⁰.

1.8 Περιγραφή της περιοχής μελέτης

1.8.1 Στενό Αρτεμισίου

Για την υλοποίηση του σκοπού της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκε ως περιοχή έρευνας η περιοχή μεταξύ του στενού του Αρτεμισίου και της εξόδου του Παγασητικού κόλπου.

Ο Παγασητικός Κόλπος είναι μια κλειστή (έκτασης περίπου 175 τετρ. χλμ.) και σχετικά αβαθής θάλασσα (μεγίστο βάθους 101 μ.), που σχηματίζεται ανάμεσα στην κύρια ελληνική χερσόνησο και την χερσόνησο του Πηλίου. Στον μυχό του κόλπου, βρίσκεται το λιμάνι του Βόλου, ενώ η είσοδος του περιορίζεται νότια, προς τον Ευβοϊκό κόλπο και το Αιγαίο πέλαγος, ανάμεσα στο ακρωτήριο Τρίκερι της Μαγνησίας και



Εικόνα 1.15: Περιοχή δειγματοληψίας μεταξύ του στενού του Αρτεμισίου και της εξόδου του Παγασητικού κόλπου (www.Google-earth.gr).

το ακρωτήριο Σταυρός της βορειοανατολικής χερσαίας λωρίδας της Φθιώτιδας⁵⁵.

Ο εν λόγω κόλπος συγκεντρώνει περιμετρικά πλήθος αστικών, βιομηχανικών, αγροτικών και τουριστικών δραστηριοτήτων. Η πόλη του Βόλου, η βιομηχανική περιοχή, οι κωμοπόλεις και οι κοινότητες στην περίμετρο του κόλπου εξαρτώνται άμεσα από τον θαλάσσιο χώρο (αλιεία, τουρισμός, θαλάσσιες μεταφορές), ο οποίος αποτελεί τον αποδέκτη αστικών λυμάτων, καθώς και βιομηχανικών και γεωργικών αποβλήτων (ελαιοτριβεία, φυτοφάρμακα, λιπάσματα και ζωικά απόβλητα) από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες στην ευρύτερη περιοχή⁵⁶. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, η κατάσταση έχει βελτιωθεί, μετά την έναρξη της λειτουργίας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στο αστικό συγκρότημα του Βόλου και τη διακοπή της απορροής των ομβρίων υδάτων της αποξηραμένης λίμνης Βοιβηίδας (Κάρλα)⁵⁵.

Από την άλλη, το στενό του Αρτεμισίου αποτελεί τον θαλάσσιο χώρο μεταξύ Β. Εύβοιας και Φθιώτιδας, με αποτέλεσμα να δέχεται εισροές υδάτων από το Αιγαίο πέλαγος, τον Β. Ευβοϊκό, τον Μαλιακό και τον Παγασητικό κόλπο. Η επιβάρυνση του εν λόγω θαλάσσιου χώρου από (βαρέα) μέταλλα οφείλεται τόσο στις προαναφερθείσες πηγές αλμυρών νερών, όσο, κυρίως, στις πολυάριθμες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στην ευρύτερη περιοχή και οι οποίες σχετίζονται με τις πόλεις, τους αστικούς δήμους, τις βιομηχανίες, τις διάφορες μορφές αλιείας, τις ιχθυοκαλλιέργειες, τον τουρισμό, αλλά και τις παράκτιες καλλιέργειες (χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων).

Επομένως, λαμβάνοντας υπ' όψιν όσα προαναφέρθηκαν και με αφορμή μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2017 και αφορούσε στον εντοπισμό ανόργανου As σε δείγματα ψαριών από τη συγκεκριμένη περιοχή, ο θαλάσσιος χώρος μεταξύ του στενού του Αρτεμισίου και της εξόδου του Παγασητικού κόλπου επιλέχθηκε για την παρούσα μελέτη.

1.8.2 Ενετικός Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)

Σε επόμενο στάδιο και με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων από την περιοχή της Β. Εύβοιας για το στοιχείο του As, έλαβε χώρα ανάλυση δειγμάτων θαλάσσιου νερού από μία ακόμη περιοχή του Ελλαδικού χώρου και, συγκεκριμένα, από το ενετικό λιμάνι Ηρακλείου (Κούλες).



Εικόνα 1.16: Λιμένας Ηρακλείου (<https://www.kathimerini.gr/economy/561503731/nea-archika-endiaferomenoi-gia-to-limani-irakleiou/>).

Το βάθος του λιμένα χαρακτηρίζεται αρκετά μικρό και ποικίλλει από 3,5 μέτρα ως 19 μέτρα. Κατά μήκος του λιμένα, φιλοξενούνται το επιβατηγό και το εμπορικό λιμάνι, τα ναυπηγεία και ο

τομέας στον οποίο βρίσκονται τα μικρά ψαροκάικα και τα σκάφη αναψυχής. Επομένως, ο τουρισμός, η αλιεία και οι εργασίες που πραγματοποιούνται στα ναυπηγεία αποτελούν τους κύριους παράγοντες ρύπανσης της εν λόγω περιοχής.

1.9 Σκοπός εργασίας

Τα θαλάσσια ύδατα αποτελούν τους βασικούς αποδέκτες των περισσότερων στοιχείων και χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο περιβάλλον, εισερχόμενων είτε μέσω φυσικών διεργασιών, είτε μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων¹. Επομένως, ο έλεγχος και η ανάλυση τους αποτελούν σημαντική προϋπόθεση για την αξιολόγηση της φυσικής κατάστασης αλλά και της πιθανής ρύπανσης του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε άλατα και ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS ~3%) καθιστά δύσκολο τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων μέσω της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), εξαιτίας της δημιουργίας παρεμποδίσεων, της καταστολής του σήματος και της «προσκόλλησης» τους στο σύστημα εισαγωγής^{28,29}. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιείται διαχωρισμός της μήτρας των δειγμάτων μέσω προ-συγκέντρωσης.

Στην παρούσα μελέτη, με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη μιας αναλυτικής τεχνικής στερεάς εκχύλισης σε συνδυασμό με τη μέθοδο της ICP-MS. Πιο συγκεκριμένα, για το σκοπό αυτό αξιολογήθηκε μία πειραματική διάταξη αυτοματοποιημένης προ-συγκέντρωσης για την ικανοποιητική ποσοτικοποίηση μεταλλικών στοιχείων, η οποία απαιτεί λιγότερη επεξεργασία δειγμάτων ελαχιστοποιώντας παράλληλα τον κίνδυνο επιμολύνσεων.

Δεδομένου ότι επιχειρήθηκε για πρώτη φορά η επαφή με τη συγκεκριμένη διάταξη, πρωταρχικός στόχος ήταν η βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων που θα ευνοούσαν την ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων. Οι κατάλληλες εργαστηριακές συνθήκες, η ποιότητα των αντιδραστηρίων, αλλά και ο απαιτούμενος χώρος για τη λειτουργία του συστήματος, αποτελούν μερικές από αυτές. Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω συνέβαλε στην επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, όπως τα Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Pb, Zn.

Η εγκυρότητα και η ακρίβεια της συγκεκριμένης αναλυτικής τεχνικής, ελέγχθηκαν μέσω ανάλυσης υλικού αναφοράς θαλάσσιου νερού, και υπολογίστηκαν οι ανακτήσεις των μετάλλων που περιείχε και μπορούσαν να δεσμευτούν από την χημική ρητίνη προ-συγκέντρωσης. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή της παραπάνω αναλυτικής μεθόδου, αφορούσαν την περιοχή της Β.

Εύβοιας και πιο συγκεκριμένα το τμήμα μεταξύ της εξόδου του Παγασητικού κόλπου και του στενού του Αρτεμισίου.

Ακόμη, λόγω του μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος για τα στοιχεία των σπάνιων γαιών και της δυνατότητας δέσμευσής τους από την αναλυτική στήλη προσυγκέντρωσης που χρησιμοποιήθηκε, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ποσοτικοποίησης και των εν λόγω στοιχείων με το αναλυτικό σύστημα της παραπάνω διάταξης.

Τέλος, στα πλαίσια της έρευνάς μας και σε συνεργασία με ένα ήδη τρέχον πρόγραμμα του εργαστηρίου που σχετίζεται με την ειδοταυτοποίηση αρσενικού σε δείγματα ψαριών, συστήθηκε επιπλέον ο έλεγχος του συγκεκριμένου στοιχείου στα δείγματα του θαλάσσιου νερού της παρούσας μελέτης. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, στήθηκε μία νέα αναλυτική διάταξη σχηματισμού πτητικών υδριδίων για τον προσδιορισμό οξοανιόντων αρσενικού στα δείγματα αυτά.

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Χημικά

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια: glacial οξικό οξύ (Sigma-Aldrich), υδροξείδιο του αμμωνίου (Fluka), ESI ultra pure νιτρικό οξύ (VWR CHEMICALS), νιτρικό οξύ (Fluka), υδροχλωρικό οξύ (Fluka), ultra pure βοριοϋδρίδιο του νατρίου (Sigma-Aldrich), seaBlankNaCl (~10.5% ultra pure sodium chloride solution, part number seaBlank-0500), χλωριούχο νάτριο, reference material NAAS-6 (NRCC), πρότυπα μονοστοιχειακά διαλύματα (CPI International Peak Performance).

Πίνακας 2.3: Συγκεντρώσεις χρησιμοποιούμενων πρότυπων μονοστοιχειακών διαλυμάτων.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (μg/mL)	Μήτρα διαλύματος
Μαγγάνιο (Mn)	10000	4% HNO ₃
Νικέλιο (Ni)	10000	4% HNO ₃
Χαλκός (Cu)	10000	4% HNO ₃
Κοβάλτιο (Co)	10000	4% HNO ₃
Ψευδάργυρος (Zn)	10000	4% HNO ₃
Σίδηρος (Fe)	10000	4% HNO ₃
Βανάδιο (V)	5000	4% HNO ₃
Ουράνιο (U)	10000	4% HNO ₃
Μόλυβδος (Pb)	1000	10% HNO ₃
Κάδμιο (Cd)	10000	4% HNO ₃
Άργυρος (Ag)	1000	2% HNO ₃
Γάλλιο (Ga)	1000	2% HNO ₃
Θόριο (Th)	1000	2% HNO ₃
Ύτριο (Y)	1000	2% HNO ₃
Αρσενικό (As)	10000	4% HNO ₃
Σπάνιες γαίες (REEs) (Y, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)	10	5% HNO ₃

2.2 Οργανολογία-Εργαστηριακός Εξοπλισμός

2.2.1 Offline λειτουργία προ-συγκέντρωσης

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του μεταλλικού περιεχομένου των δειγμάτων θαλασσινού νερού της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα επεξεργασίας δειγμάτων seaFAST SP3 (Elemental Scientific SC-4 EX), προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προ-συγκέντρωσή τους, και, στη συνέχεια, τα επεξεργασμένα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Η λειτουργία του συστήματος seaFAST SP3, που

επιλέχθηκε για την παραπάνω διαδικασία, ήταν αυτή της offline προ-συγκέντρωσης (offline Pre-concentration mode) (**Εικόνα 2.17**), κατά την οποία, 10 mL από το κάθε δείγμα φορτώνονται με τη βοήθεια αναρρόφησης σε έναν βρόχο στη βαλβίδα 5 (Valve 5), μέσω σωλήνα δειγματοληψίας (probe) του αυτόματου δειγματολήπτη. Κατόπιν, η βαλβίδα 5 (Valve 5) αλλάζει από τη θέση LOAD στη θέση INJECT και το δείγμα μεταφέρεται σε έναν δεύτερο βρόχο στη βαλβίδα 2 (Valve 2) και, από εκεί, στη θέση 7 της βαλβίδας 1 (Valve 1), όπου αναμειγνύεται με το ρυθμιστικό διάλυμα οξικού αμμωνίου που έχει pH 6. Πριν από την ανάμειξη με το δείγμα, το ρυθμιστικό διάλυμα περνάει πρώτα από τη στήλη καθαρισμού (trace metals cleanup column), προκειμένου να καθαριστεί από τυχόν μέταλλα που μπορεί να περιέχει και να αποφευχθεί οποιαδήποτε πιθανή επιμόλυνση. Στη συνέχεια, το μείγμα δειγματος-ρυθμιστικού φορτώνεται στην αναλυτική στήλη (seaFAST preconcentration column), όπου πραγματοποιείται η προ-συγκέντρωση των μετάλλων. Όπως αναφέρθηκε και στην **Ενότητα 1.5.5**, σε pH 6 τα περισσότερα μέταλλα χηλιώνονται, φτιάχνουν δεσμούς με τις λειτουργικές ομάδες της χηλικής ρητίνης και, με αυτόν τον τρόπο, δεσμεύονται στην αναλυτική στήλη. Ακολουθεί ξέπλυμα των στοιχείων της μήτρας (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+}) με υπερκάθαρο νερό (3). Τέλος, η βαλβίδα 1 (Valve 1) αλλάζει στη θέση INJECT και ο διαλύτης (Eluent, HNO_3 10,6%) εκκλύει, με αντίθετη φορά από αυτήν της φόρτωσης του δείγματος, τις αναλυόμενες ουσίες από τη στήλη προ-συγκέντρωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση της offline προ-συγκέντρωσης, το δείγμα καταλήγει και πάλι μέσω σωλήνα δειγματοληψίας στα φιαλίδια προορισμού, που είναι τοποθετημένα στο τμήμα του αυτόματου δειγματολήπτη. Τα τελευταία είναι έτοιμα για ποσοτική ανάλυση με ICP-MS. Ωστόσο, επειδή τα δείγματα βρίσκονταν σε διάλυμα HNO_3 10,6%, πριν από την ανάλυσή τους με τη μέθοδο ICP-MS, αραιώθηκαν 1:2 με απιοντισμένο νερό (18,2 MΩ cm).

Ταυτόχρονα με την έκλυση των αναλυτών, διάλυμα Eluent IS (HNO_3 10,6%) περνά αντίστροφα μέσω της στήλης καθαρισμού στα απόβλητα, για καθαρισμό της στήλης καθαρισμού. Μετά από κάθε κύκλο προ-συγκέντρωσης, πραγματοποιείται χημική προετοιμασία των στηλών με ρυθμιστικό διάλυμα και υπερκάθαρο νερό, ώστε οι στήλες να είναι έτοιμες για το επόμενο δείγμα. Ο συνολικός χρόνος ενός τυπικού κύκλου προ-συγκέντρωσης εκτιμάται, περίπου, στα είκοσι πέντε (25) λεπτά.

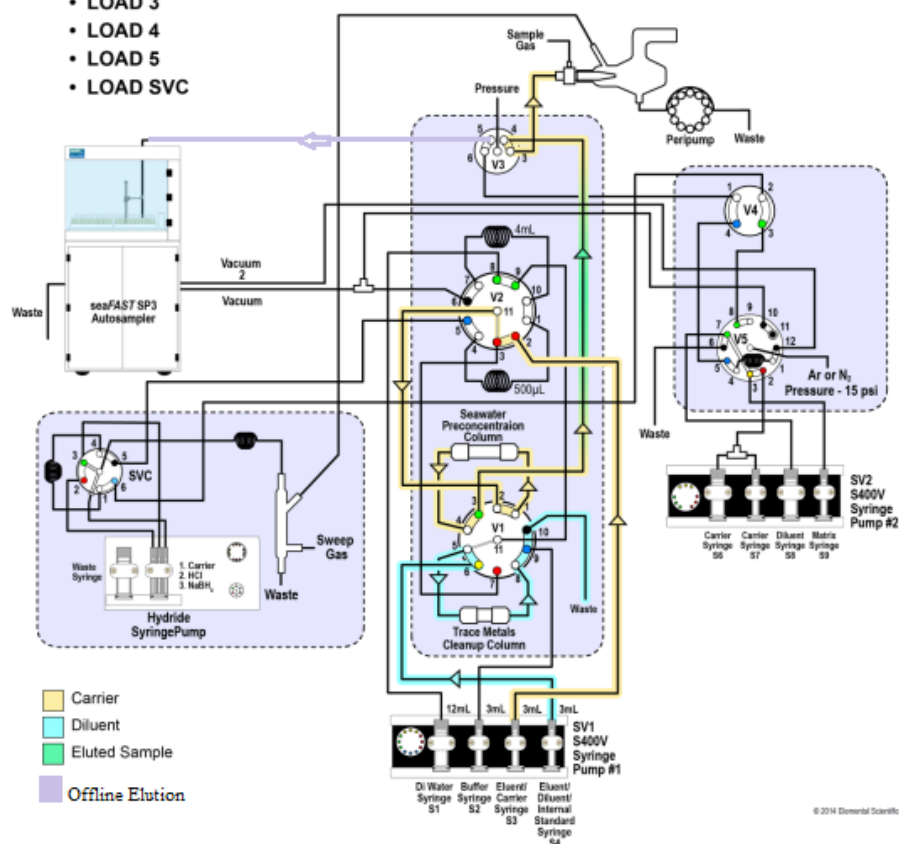
Ο σωλήνας δειγματοληψίας (probe) του συστήματος ξεπλένεται πριν από κάθε δείγμα με διάλυμα HNO_3 2% (έκπλυση), για αποφυγή επιμολύνσεων μεταξύ των δειγμάτων.

Πριν από τα προς ανάλυση δείγματα θαλασσινού νερού και μετά από αυτά, τοποθετούνται δύο (2) δείγματα (HNO_3 2%) σε κάθε περίπτωση, ώστε να ρυθμιστεί το σύστημα.

seaFAST SP3

5. Run Preconcentration Mode (Elute Online), Clean Cleanup Column

- INJECT 1
- LOAD 2
- LOAD 3
- LOAD 4
- LOAD 5
- LOAD SVC



Εικόνα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας Preconcentration mode του seaFAST SP3. Τα βέλη αναπαριστούν τη ροή του δείγματος και των αντιδραστηρίων, μετά τη φόρτωση του πρώτου στην αναλυτική στήλη προ-συγκέντρωσης²⁸.

Οι παράμετροι λειτουργίας του seaFAST SP3 σε offline Preconcentration mode ρυθμίστηκαν από το λογισμικό του οργάνου (ESI SC/FAST) και παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα (**Πίνακα 2.4**).

Πίνακας 2.4: Παράμετροι λειτουργίας seaFAST SP3 για offline Preconcentration mode.

Preconcentration factor	10
Number of 10 mL Prec. cycles	1
Number of elutions	1
Loop load time	30
Elution volume and initial flow rate	1000-1000
Elution final flow rate	300-500

Preconcentration factor: Ο παράγοντας προ-συγκέντρωσης που επιλέγεται ρυθμίζεται βάσει της αρχικής και της τελικής ποσότητας του δείγματος. Για

παράδειγμα, εμείς επιλέξαμε ως αρχική ποσότητα δείγματος τα 10 mL και ως τελικό όγκο εκλούσματος το 1 mL. Άρα, επιτυγχάνουμε μια προ-συγκέντρωση x10.

Number of 10 mL prec. cycles: Ορίζεται από το πόσες φορές επιθυμούμε να γεμίσει ο βρόχος (loop) των 10 mL με δείγμα.

Number of elutions: Ορίζεται ως ο αριθμός των κύκλων έκλουσης για ένα φιαλίδιο προορισμού (destination vial). Πολλαπλοί κύκλοι μπορούν να αυξήσουν την ανάκτηση.

Loop load time: Ο χρόνος που χρειάζεται, για να γεμίσει με δείγμα ο βρόχος (loop) των 10 mL.

Elution volume and initial flow rate: Ρυθμίζεται από τον όγκο έκλουσης και τον αρχικό ρυθμό ροής για τον καθένα κύκλο έκλουσης. Ο όγκος θα πρέπει να βασίζεται στον τελικό επιθυμητό συντελεστή προ-συγκέντρωσης (π.χ. 10 mL / 1000 uL = 10x).

Elution final flow rate: Ο τελικός ρυθμός ροής έκλουσης προς το φιαλίδιο προορισμού. Αυτή η παράμετρος παρέμεινε ίδια με τις αρχικές ρυθμίσεις του λογισμικού.

Πριν από την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιείται εξωτερική βαθμονόμηση στο ICP-MS με σειρά προτύπων, των οποίων το εύρος συγκεντρώσεων εμπεριέχει την αναμενόμενη τιμή συγκέντρωσης των αναλυτών στα εκλούσματα. Ωστόσο, το πρώτο βήμα, πριν από τη βαθμονόμηση με το ICP-MS, είναι ο έλεγχος της καλής λειτουργίας του οργάνου. Ο έλεγχος αυτός επιτυγχάνεται μέσω της ανάλυσης ενός πρότυπου διαλύματος (Tune solution) σε 1% HNO₃, τα συστατικά του οποίου αναγράφονται στον ακόλουθο Πίνακα (**Πίνακας 2.5**).

Πίνακας 2.5: Στοιχεία tune solution για έλεγχο καλής λειτουργίας ICP-MS.

Στοιχεία	Συγκέντρωση (μg/L)
Ίνδιο (In)	1
Βηρύλλιο (Be)	1
Δημήτριο (Ce)	1
Μόλυβδος (Pb)	1
Ουράνιο (U)	1
Σίδηρο (Fe)	1
Λίθιο (Li)	1
Μαγνήσιο (Mg)	1

Κατά την ανάλυση του διαλύματος ελέγχου και ρύθμισης, πραγματοποιείται έλεγχος ορισμένων παραμέτρων, όπως η ένταση του σήματος για το στοιχείο του In⁺, η οποία πρέπει να είναι > 40000 cps (counts per second), και ο λόγος των εντάσεων

$CeO^+/Ce^+ \leq 0,025$. Εάν κάποια από τις παραπάνω προϋποθέσεις δεν πληρούνται, πραγματοποιείται βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας του ICP-MS, όπως της ροής του αερίου εκνέφωσης, της ευθυγράμμισης του πυρσού και των εφαρμοζόμενων τάσεων στους φακούς εστίασης και στον ανιχνευτή.

Οι συνθήκες λειτουργίας του ICP-MS, για την πολυστοιχειακή ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων θαλασσινού νερού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα (Πίνακας 2.6).

Πίνακας 2.6 : Παράμετροι λειτουργίας ICP-MS.

Nebulizer gas flow	0.89 L/min
ICP RF power	1350 kW
Makeup gas flow	0 L/min
Auxiliary gas flow	1.5 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
Pulse stage voltage	1900
Peristaltic pump speed	-15 rpm
Mode of operation	Standard mode

2.2.2 Σχηματισμός πτητικών υδριδίων (HG-ICP-MS)

Για τον προσδιορισμό της ολικής ποσότητας διαλυτού αρσενικού (As), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σχηματισμού πτητικών υδριδίων, σύμφωνα με το πρωτόκολλο της μεταπτυχιακής διατριβής της Κουρομιχελάκη Μαριάννας²⁰. Σε αυτήν τη μέθοδο, ποσότητα δείγματος εισάγεται μέσω βρόχου με ροή $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ και μεταφέρεται σε έναν σύνδεσμο μορφής T. Σε αυτόν τον σύνδεσμο, το δείγμα αναμειγνύεται με διάλυμα οξέος (HCl 1,5 M), το οποίο τροφοδοτείται στο σύστημα της πειραματικής διάταξης με τη βοήθεια εξωτερικής περισταλτικής αντλίας (60 rpm). Αμέσως μετά τον σύνδεσμο είναι τοποθετημένο ένα σπείραμα αντίδρασης, των 300 μL , μήκους 1,6 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,8 mm, από τον οποίο διέρχεται το μείγμα. Στη συνέχεια, το οξινομένο δείγμα κατευθύνεται σε έναν δεύτερο σύνδεσμο μορφής T, όπου πραγματοποιείται η ανάμειξη και η αντίδρασή του με το αναγωγικό αντιδραστήριο (NaBH_4 1,5%). Το διάλυμα του αναγωγικού αντιδραστηρίου εισέρχεται και αυτό μέσω εξωτερικής περισταλτικής αντλίας (60 rpm). Η αντίδραση και η μεταφορά των σχηματιζόμενων πτητικών υδριδίων στον διαχωριστή υγρών-αερίων λαμβάνει χώρα σε έναν βρόχο δείγματος 4 mL, μήκους 3,2 m και εσωτερικής διαμέτρου 1,6 mm, ο οποίος είναι τοποθετημένος αμέσως μετά τον δεύτερο σύνδεσμο. Ως διαχωριστής χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος εκνέφωσης του οργάνου, στον οποίο προσαρμόστηκε ένα εξάρτημα κατασκευασμένο από Teflon. Με αυτόν τον τρόπο, τα σχηματιζόμενα αέρια μεταφέρονται στο ICP-MS, ενώ, από μια έξοδο του εξαρτήματος, τα υγρά υπολείμματα μεταφέρονται στα απόβλητα μέσω της

περισταλτικής αντλίας. Η παραπάνω διάταξη παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Figure 2.1).

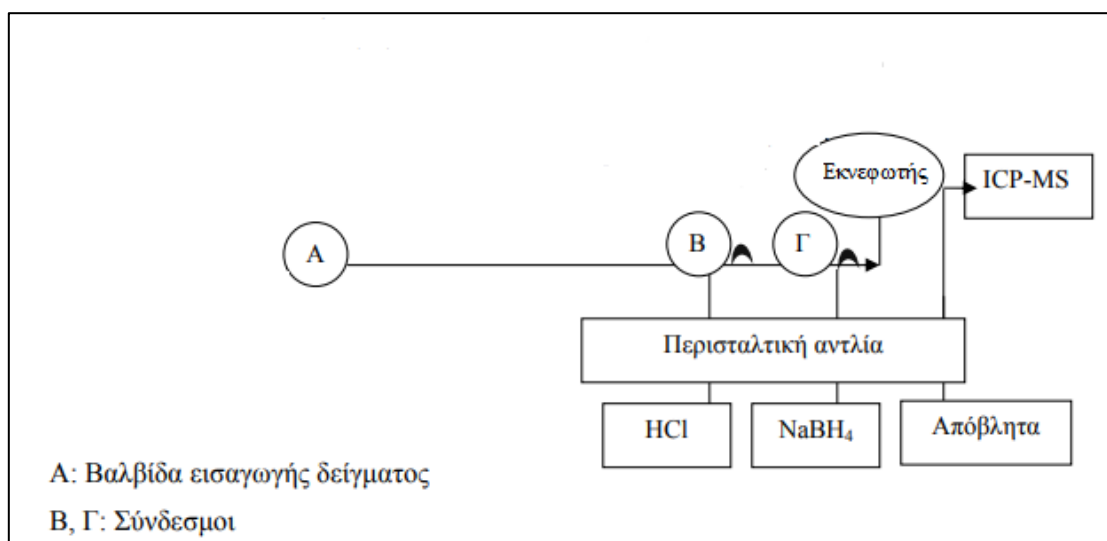
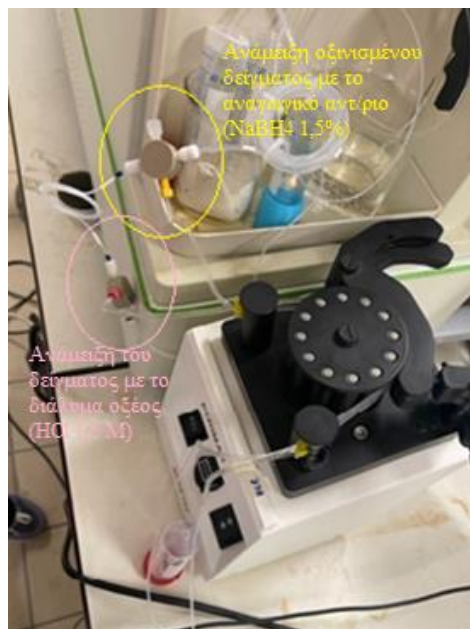


Figure 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για τον προσδιορισμό των πτητικών υδριδίων As^{20} .



Εικόνα 2.18: Η πειραματική διάταξη που στήθηκε στο εργαστήριο για τα πτητικά υδρίδια As.



Εικόνα 2.19: Οι σύνδεσμοι μορφής T που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάμειξη του δείγματος με τα αντιδραστήρια.

Οι συνθήκες λειτουργίας του ICP-MS για την ανάλυση των πτητικών υδριδίων As, παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα (Πίνακας 2.7).

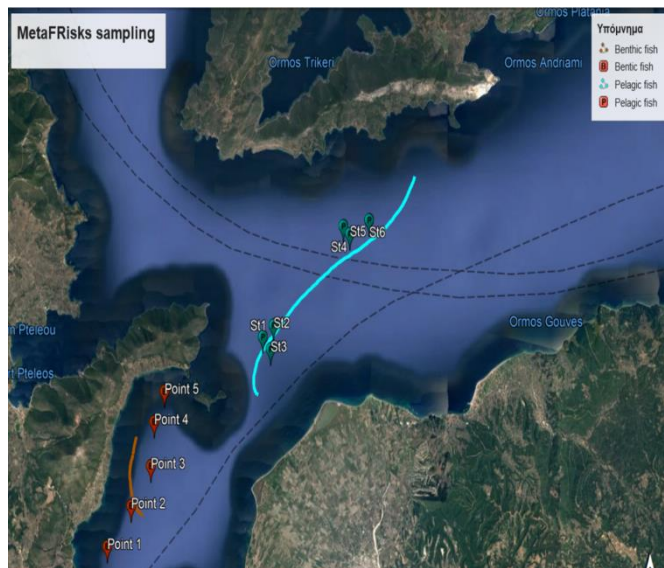
Πίνακας 2.7: Παράμετροι λειτουργίας ICP-MS για τον προσδιορισμό πτητικών υδριδίων αρσενικού.

Nebulizer gas flow	0.85 L/min
ICP RF power	1500 kW
Makeup gas flow	0 L/min
Auxiliary gas flow	1.5 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
Pulse stage voltage	1900
Peristaltic pump speed	-20 rpm
External peristaltic pump speed	-60 rpm

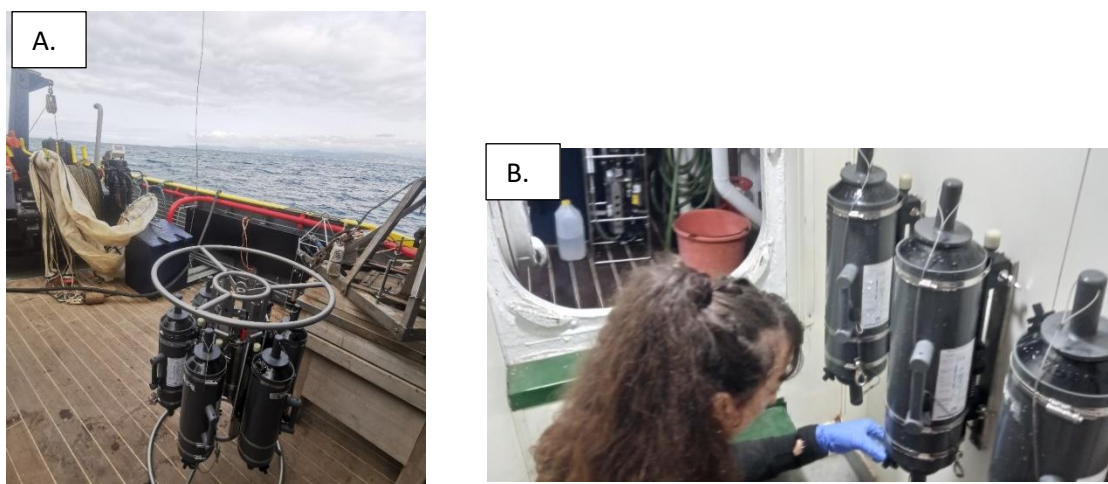
2.3 Δειγματοληψία και συντήρηση δειγμάτων

Δείγματα από το στενό Αρτεμισίου:

Τα δείγματα της παρούσας εργασίας λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, τον Απρίλιο 2022, από την περιοχή μεταξύ της εξόδου του Παγασητικού κόλπου και του στενού του Αρτεμισίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε βάθος 30 μέτρων, με τη χρήση δειγματοληπτών νερού Niskin σε διάταξη ροζέτας μαζί με όργανο CTD, από έξι διαφορετικούς σταθμούς (ST1, ST2, ST3, ST4, ST5, ST6), σε κάθε έναν από τους οποίους συνελέγησαν τρία (3) ξεχωριστά δείγματα (ST1.1, ST1.2, ST1.3 κτλ.). Στη συνέχεια, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε δοχεία πολυαιθυλενίου (HDPE) των 500 mL, οξινίστηκαν με πυκνό διάλυμα ultrapure HNO₃ σε pH < 2, τοποθετήθηκαν σε σακούλες zip-lock πολυαιθυλενίου και φυλάχθηκαν στους 4 °C σε ψυκτικό θάλαμο. Για τα διαλυμένα μέταλλα (Dissolved Me), πριν από την τοποθέτησή τους σε δοχεία των 500 mL, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα 0.22 μm cellulose acetate^{30,33,34}. Όλα τα δοχεία, τα φίλτρα και οι σύριγγες (50 mL) που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία είχαν προηγουμένως καθαριστεί με διάλυμα 10% HCl και υπερκάθαρο H₂O. Η ποσότητα του πυκνού διαλύματος HNO₃ που προστέθηκε για την οξίνιση του κάθε δείγματος σε pH < 2 ήταν περίπου 800 μL.



Εικόνα 2.20: Σταθμοί δειγματοληψίας ST1, ST2, ST3, ST4, ST5, ST6 στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 2.21: Φωτογραφίες από τη δειγματοληψία στο στενό του Αρτεμισίου. Στην εικόνα (A), παρουσιάζεται η διάταξη των δειγματοληπτών Niskin και στην εικόνα (B), η ερευνήτρια Ιωάννα Καλαντζή αδειάζει το περιεχόμενο του δειγματολήκτη στα δοχεία συλλογής.

Πίνακας 2.8: Στοιχεία δειγμάτων θαλασσινού νερού.

Όνομασία δείγματος	Ημ/νια δειγματοληψίας	Τοποθεσία
ST 1.1 total Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
ST 1.2 total Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
ST 1.3 total Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
ST 2.1 total Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
ST 2.2 total Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου

		Παγασητικού κόλπου
ST 6.3 dissolved Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
Blank 1 dissolved Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
Blank 2 dissolved Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου
Blank 3 dissolved Me	05/04/2022	Στενό Αρτεμισίου-έξοδος Παγασητικού κόλπου

*Τα τρία (3) τελευταία δείγματα που αναφέρονται στον παραπάνω Πίνακα (Blank # dissolved Me) λήφθηκαν, με σκοπό τον έλεγχο επιμόλυνσης πεδίου. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για δείγματα απιοντισμένου νερού, τα οποία έχουν υποστεί την ίδια επεξεργασία με τα υπόλοιπα δείγματα. Έχουν φιλτραριστεί με φίλτρα 0.22 µm cellulose acetate, έχουν οξινιστεί με πυκνό διάλυμα ultrapure HNO₃ σε pH < 2 και έχουν αποθηκευτεί σε ψυκτικό θάλαμο στους 4 °C.

Δειγματολήπτης NISKIN: Αποτελείται από έναν κατακόρυφο κυλινδρικό σωλήνα που διαθέτει δύο καπάκια στα δύο του άκρα. Ο δειγματολήπτης κατεβαίνει στο επιθυμητό βάθος, ανοικτός και από τα δύο του άκρα, ώστε το νερό να μπεινοβγαίνει, καθώς βυθίζεται. Στο επιθυμητό βάθος δειγματοληψίας, ενεργοποιούμε τα καπάκια από την επιφάνεια και ο δειγματολήπτης κλείνει ερμητικά. Η ενεργοποίηση γίνεται με ένα βαρίδιο που αγκαλιάζει τα συρματόσχοινο ανάρτησης, απελευθερώνεται από την επιφάνεια και, όταν φθάσει στον δειγματολήπτη, χτυπά μια σκανδάλη, η οποία κλείνει τα καπάκια⁵⁹. Στη συγκεκριμένη διάταξη ροζέτας, το κλείσιμο των δειγματοληπτών ελέγχεται ηλεκτρονικά από την επιφάνεια μαζί με όργανο CTD.

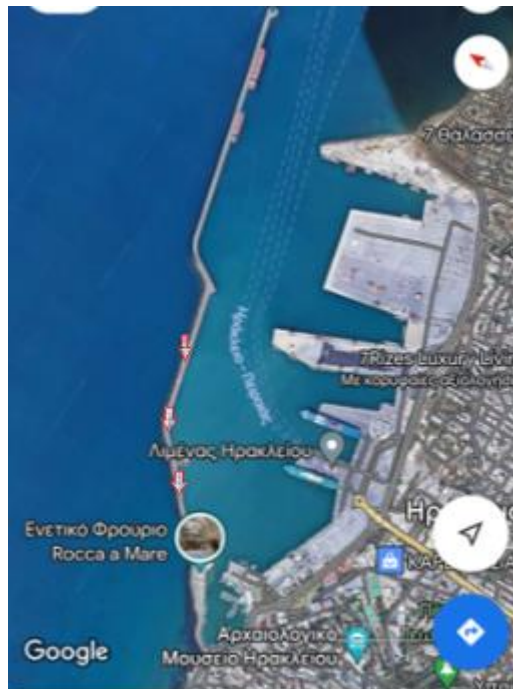
Δείγματα από το Ενετικό Λιμάνι Ηρακλείου (Κούλες)

Στη διάρκεια του Δεκεμβρίου του 2022 και με στόχο τη σύγκριση των προαναφερθέντων δειγμάτων με δείγματα από την περιοχή του Ηρακλείου, λήφθηκαν έξι (6) δείγματα από τρία διαφορετικά σημεία του Ενετικού λιμένα Ηρακλείου (Κούλες). Τα τρία (3) από αυτά προορίζονταν για ανάλυση ολικών μετάλλων (Heraklion Port total point 1, Heraklion Port total point 2, Heraklion Port total point 3) και τα υπόλοιπα για ανάλυση διαλυτών μετάλλων (Heraklion Port dissolved point 1, Heraklion Port dissolved point 2, Heraklion Port dissolved point 3). Η κάθε κατηγορία δειγμάτων υπέστη την ίδια επεξεργασία με τα αντίστοιχα δείγματα από το στενό του Αρτεμισίου. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε δοχεία πολυαιθιλενίου (HDPE) των 500 mL, οξινίστηκαν με πυκνό διάλυμα ultrapure HNO₃ σε pH < 2, τοποθετήθηκαν σε σακούλες zip-lock πολυαιθιλενίου και φυλάχθηκαν στους 4°C σε ψυκτικό θάλαμο. Για τα διαλυμένα Μέταλλα (Dissolved Me), πριν από

την τοποθέτησή τους σε δοχεία των 500 mL, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα 0.22 μm cellulose acetate. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δειγματολήπτη Niskin σε βάθος περίπου ενός μέτρου (1 m).



Εικόνα 2.22: Σημεία δειγματοληψίας Ενετικού Λιμένα Ηρακλείου. Τα κόκκινα βέλη δείχνουν τα τρία διαφορετικά σημεία από τα οποία λήφθηκαν τα δείγματα.



Εικόνα 2.23: Φωτογραφία από τη δειγματοληψία στον Λιμένα Ηρακλείου. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε τη συλλογή των δειγμάτων από τη Niskin απευθείας στα δοχεία.

Πίνακας 2.9: Στοιχεία δειγμάτων θαλασσινού νερού.

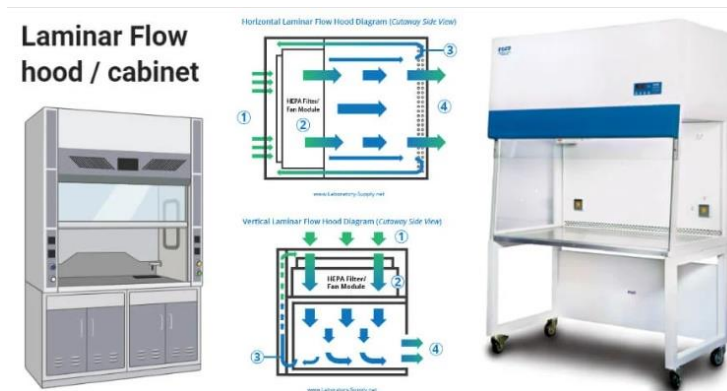
Όνομασία δείγματος	Συντομογραφία δείγματος	Ημ/νια δειγματοληψίας	Τοποθεσία
Heraklion Port total point 1	HP total 1	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)
Heraklion Port total point 2	HP total 2	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)
Heraklion Port total point 3	HP total 3	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)
Heraklion Port dissolved point 1	HP diss.1	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)
Heraklion Port dissolved point 2	HP diss.2	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)
Heraklion Port dissolved point 3	HP diss.3	11/12/2022	Λιμένας Ηρακλείου (Κούλες)

2.4 Μέτρα εργαστηριακής ασφάλειας

Στην παρούσα εργασία, ήταν απαραίτητη η λήψη μέτρων, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα των δειγμάτων μας και να αποφευχθεί οποιαδήποτε πιθανή επιμόλυνση. Για τον σκοπό αυτόν, όλες οι παρασκευές διαλυμάτων και η προετοιμασία των δειγμάτων προς ανάλυση πραγματοποιήθηκαν μέσα σε ειδικό θάλαμο (laminar flow cabinet) και ο εργαστηριακός εξοπλισμός (falcon tubes, σύριγγες, φίλτρα, δοχεία συλλογής δειγμάτων) είχε καθαριστεί πριν από τη χρήση του με 10% HCl ή 10% HNO₃ και ποσότητα υπερκάθαρου H₂O (18,2 MΩ cm). Όσον αφορά στα μέτρα προσωπικής ασφαλείας, απαραίτητη ήταν η χρήση εργαστηριακής ρόμπας, γαντιών και εργαστηριακών γυαλιών προστασίας, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και της παρασκευής των διαλυμάτων.

Laminar flow cabinet: Πρόκειται για έναν καθαρό κλειστό πάγκο εργασίας, ο οποίος είναι σχεδιασμένος, για να αποτρέπει τις επιμολύνσεις οποιωνδήποτε ευαίσθητων δειγμάτων. Ο αέρας μέσα στον θάλαμο αναρροφάται μέσω ενός φίλτρου HEPA και διοχετεύεται με πολύ ομαλή, στρωτή ροή προς τον χρήστη. Λόγω της κατεύθυνσης της ροής του αέρα, το δείγμα προστατεύεται από τον χρήστη^{60,55,56}.

Ο τύπος κλειστού θαλάμου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν κάθετης διαμόρφωσης.



Εικόνα 2.24: Απεικόνιση ενός laminar flow hood (<https://microbenotes.com/laminar-flow-hood/>).

2.5 Προετοιμασία απαραίτητων διαλυμάτων

2.5.1 Προ-συγκέντρωση και διαχωρισμός μήτρας (Preconcentration and matrix removal)⁵⁰

- [Απιοντισμένο νερό \(DI Water\)](#)

Υπερκάθαρο νερό (18,2 MΩ cm).

- [Ρυθμιστικό διάλυμα](#)

Σε ~150 mL υπερκάθαρου νερού σε καθαρό γυάλινο δοχείο των 500 mL, προστέθηκαν 140 mL οξικού οξέος $\geq 99,8\%$ (Sigma-Aldrich). Κατόπιν, προστέθηκαν αργά 163 mL NH_4OH 25% (Fluka) και πραγματοποιήθηκε αραίωση μέχρι τα 500 mL με υπερκάθαρο νερό (18,2 MΩ cm). Εξαιτίας της εμφάνισης θολερότητας στο διάλυμα, κρίθηκε απαραίτητο το φιλτράρισμά του, με τη χρήση φίλτρου 2,5 μm (Whatman) και συσκευής διήθησης υπό κενό. Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος οξικού αμμωνίου ρυθμίστηκε με τη χρήση πεχαμέτρου στα 6,18. Η επιθυμητή τιμή pH για το ρυθμιστικό διάλυμα ήταν $6,0 \pm 0,2$. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος οξικού οξέος (~2 mL) με τη βοήθεια πιπέτας Pasteur σε μέρος του διαλύματος που μεταφέρθηκε σε κωνικούς σωλήνες, ώστε τα ηλεκτρόδια του πεχαμέτρου να μην έρθουν σε επαφή με το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε.

- Διαλύτης (Eluent)

Σε ~250 mL ultrapure deionized water σε καθαρό γυάλινο δοχείο του ενός λίτρου (1 L), προστέθηκαν 106 mL από το διάλυμα ESI ultrapure νιτρικού οξέος 67,0-69,0% (VWR CHEMICALS) και πραγματοποιήθηκε αραίωση μέχρι το 1 L.

- Διάλυμα διαλύτη εσωτερικού προτύπου (Eluent IS)

Παρασκευάστηκε διάλυμα νιτρικού οξέος ίδιο με αυτό του διαλύτη.

2.5.2 Δημιουργία πτητικών υδριδίων (Hydride generation)⁵⁰

- HCl 1,5 M

Σε ~200 mL υπερκάθαρου νερού (18,2 MΩ cm), προστέθηκαν 60 mL υπερκάθαρου διαλύματος 37% HCl (Fluka) και πραγματοποιήθηκε αραίωση μέχρι τα 400 mL.

- Αναγωγικό αντιδραστήριο 1,5 M NaBH₄

Σε ~50 mL υπερκάθαρου νερού (18,2 MΩ cm), προστέθηκαν 0,3045 gr NaOH ≥ 98,0% pellets (Fluka) και 3,0028 g ultrapure βοριοϋδριδίου του νατρίου 99,99% (Sigma-Aldrich). Κατόπιν, αραιώσαμε με υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 200 mL.

2.5.3 Πρότυπα διαλύματα (standards)

Από τα πρότυπα μονοστοιχειακά διαλύματα που προαναφέρθηκαν στον **Πίνακα 2.3**, παρασκευάστηκε σειρά πρότυπων διαλυμάτων χαμηλότερης συγκέντρωσης, με διάλυμα νιτρικού οξέος ≥ 69,0% (Fluka), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για εξωτερική βαθμονόμηση. Για τη βαθμονόμηση των δειγμάτων προ-συγκέντρωσης με τη μέθοδο ICP-MS, τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε 5% HNO₃, ενώ για τη μέθοδο των πτητικών υδριδίων As, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,5% HNO₃ για την παρασκευή των προτύπων.

2.6 Προετοιμασία δειγμάτων προς ανάλυση

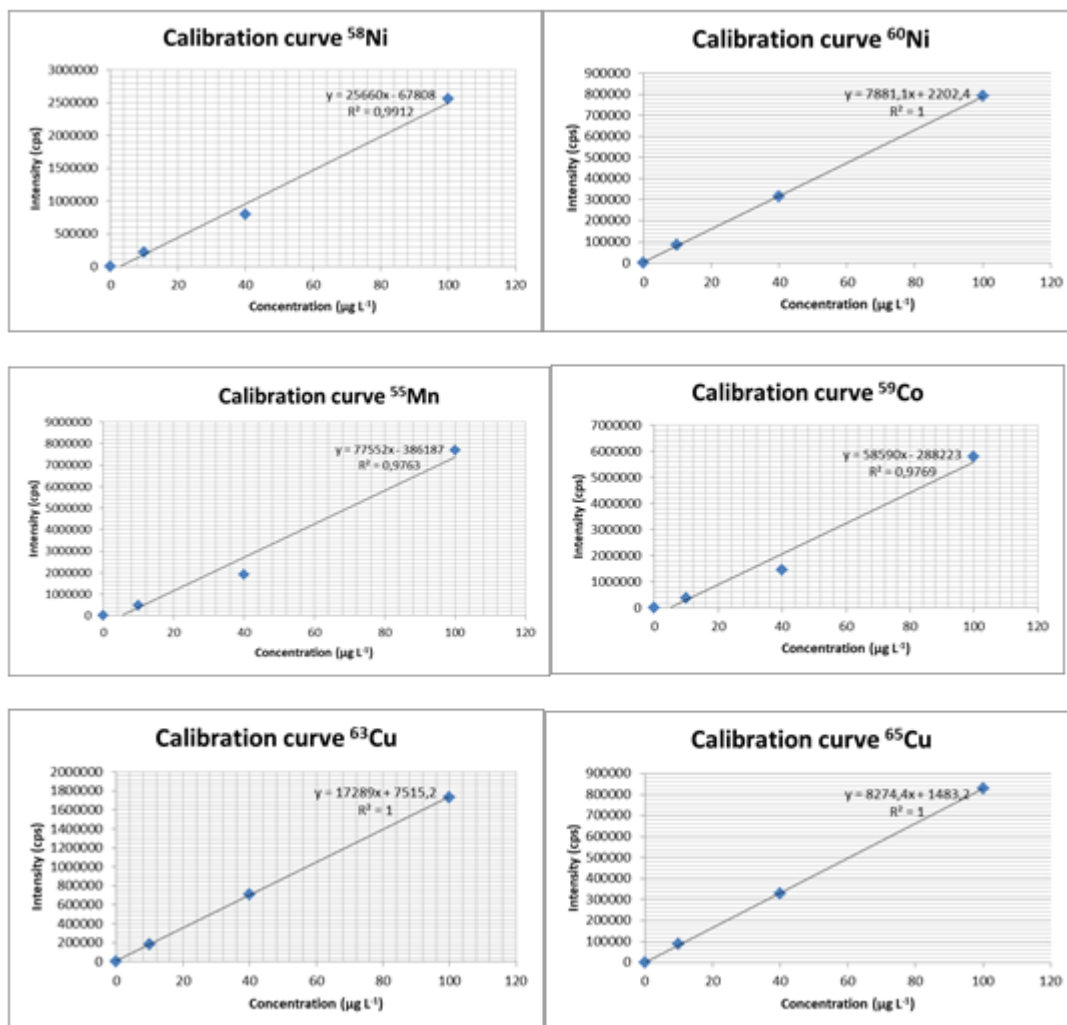
Τα προς ανάλυση δείγματα αφαιρούνται από τον ψυκτικό θάλαμο, όπου συντηρούνται, και αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση των δειγμάτων ολικών μετάλλων (Total Me), για την αποφυγή εισαγωγής στη στήλη προ-συγκέντρωσης του συστήματος seaFAST SP3 αιωρούμενων στερεών υπολειμμάτων (π.χ. άμμος) που αυτά είναι πιθανό να περιέχουν, κρίθηκε απαραίτητο το φιλτράρισμά τους με τη χρήση φίλτρων 0,45 μm (Whatman). Η διαδικασία αυτή δεν πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των διαλυτών μετάλλων (Dissolved Me), καθώς αυτά είχαν φιλτραριστεί κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Επίσης, τα δείγματα από τη διαδικασία της προ-συγκέντρωσης, πριν από την ανάλυσή τους με τη μέθοδο ICP-MS, αραιώθηκαν 1:2 με απιοντισμένο νερό (18,2 M Ω cm).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Έλεγχος απόδοσης ανάκτησης των στοιχείων Ni, Mn, Co και Cu σε επίπεδα $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) και ng L^{-1} (ppt) σε πρότυπα υδατικά διαλύματα με το σύστημα προ-συγκέντρωσης και αφαλάτωσης seaFAST SP3.

Εξαιτίας της πρώτης επαφής με την πειραματική διάταξη προ-συγκέντρωσης, μέσω εκχύλισης στερεάς φάσης, του συστήματος επεξεργασίας δειγμάτων seaFAST SP3, αρχικά πραγματοποιήθηκε έλεγχος της απόδοσης του συστήματος με πολυστοιχειακά πρότυπα διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις κατάλληλες λειτουργίες που μπορεί να εκτελέσει το seaFAST SP3 για κάθε στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα, βάσει της **Εικόνας 1.8**, επιλέχθηκαν, σε πρώτη φάση, τέσσερα (4) στοιχεία (Ni, Mn, Co, Cu), τα οποία είναι ικανά να δεσμευτούν από τη χηλική ρητίνη προ-συγκέντρωσης.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε μια ομάδα τεσσάρων (4) εμβολιασμένων διαλυμάτων, με τα περιεχόμενα σε αυτά μέταλλα να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 2, 4, 8 και 10 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$), αντίστοιχα, σε διάλυμα 2% ultrapure HNO_3 . Τα εμβολιασμένα διαλύματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία offline εκχύλισης στερεάς φάσης, με παράγοντα προ-συγκέντρωσης ίσο με 10, και, κατόπιν, αραιώθηκαν 1:2 με απιοντισμένο νερό (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$), καθώς η έκλυση των μετάλλων πραγματοποιείται με διάλυμα ultrapure HNO_3 10,6% και η μετέπειτα εισαγωγή τους στο ICP-MS γίνεται σε HNO_3 5%. Πριν από την ανάλυση των εκλουσμάτων με τη τεχνική της ICP-MS, προηγήθηκε εξωτερική βαθμονόμηση του οργάνου με σειρά πρότυπων διαλυμάτων των προαναφερθέντων μετάλλων (0, 10, 40 και 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ σε HNO_3 5%), τα οποία κάλυπταν ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, μέσα στο οποίο αναμένονταν να προσδιοριστούν οι τιμές στα προ-συμπυκνωμένα διαλύματα. Στην **Εικόνα 3.25**, παρουσιάζονται οι καμπύλες εξωτερικής βαθμονόμησης για τα ισότοπα των στοιχείων που επελέγησαν.



Εικόνα 3.25: Γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης για τα ισότοπα των στοιχείων Ni, Mn, Co και Cu που μετρήθηκαν με ICP-MS σε επίπεδα ppb (µg L⁻¹).

Από τις παραπάνω καμπύλες βαθμονόμησης, παρατηρείται ότι η γραμμική συσχέτιση των αποτελεσμάτων είναι αρκετά καλή για τα περισσότερα ισότοπα, με εξαίρεση το ⁵⁵Mn ($R^2 = 0,9763$) και το ⁵⁹Co ($R^2 = 0,9769$), τα οποία εμφανίζουν μια σχετικά μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των σημείων και των ευθειών. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα προ-συμπυκνωμένα δείγματα, χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις από τις καμπύλες των τεσσάρων (4) σημείων που αναγράφονται στην **Εικόνα 3.25**.

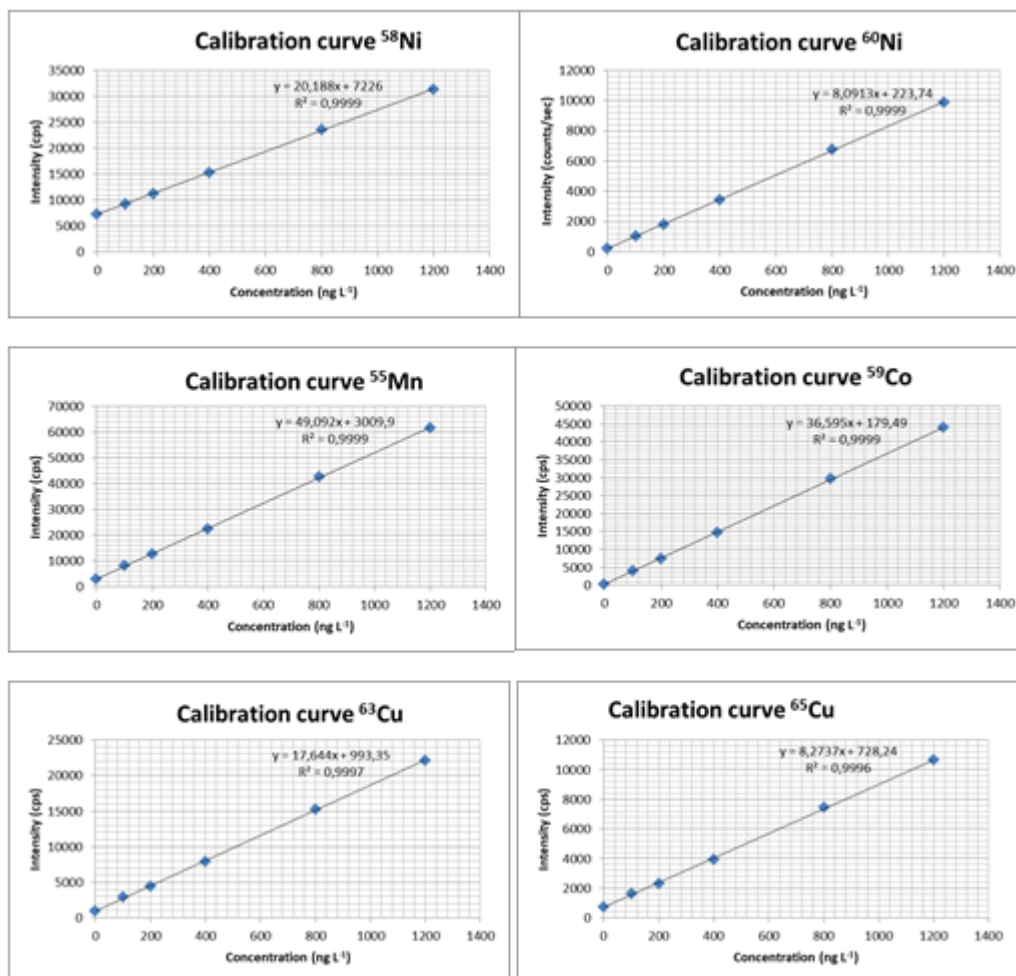
Βάσει του παράγοντα προ-συμπύκνωσης και της μετέπειτα αραιώσής τους, οι τιμές που αναμένονταν για τα εμβολιασμένα δείγματα, ύστερα από την προ-επεξεργασία τους, ήταν 10, 20, 40 και 50 µg L⁻¹, αντίστοιχα. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που ανιχνεύθηκαν σε αυτά υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων από τις καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε ισότοπο των στοιχείων και, κατόπιν, εκτιμήθηκαν οι ανακτήσεις τους, με τη σύγκριση των εκτιμώμενων με τις αναμενόμενες τιμές. (**Πίνακας 3.10**).

Πίνακας 3.10: Ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων και οι μέσοι όροι αυτών, μαζί με τις τυπικές αποκλίσεις τους, όπως υπολογίστηκαν, ύστερα από ανάλυση εμβολιασμένων διαλυμάτων που υπέστησαν επεξεργασία μέσω seaFAST SP3 σε offline λειτουργία προ-συγκέντρωσης και ICP-MS.

Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ανάκτηση (%)					
	^{58}Ni	^{60}Ni	^{55}Mn	^{59}Co	^{63}Cu	^{65}Cu
10	94,1	85,1	105,4	104,3	89,2	94,2
20	80,1	84,6	79,0	79,3	89,5	92,2
40	72,8	85,7	68,1	67,0	90,4	89,3
50	71,8	85,1	98,4	64,9	90,7	90,1
Μέσος όρος ανακτήσεων	$79,7 \pm 10,3$	$85,1 \pm 0,5$	$87,7 \pm 17,2$	$78,9 \pm 18,1$	$90,0 \pm 0,7$	$91,5 \pm 2,2$

Τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης του **Πίνακα 3.10** πιστοποιούν ότι η τεχνική που αναπτύχθηκε για την προ-συμπύκνωση μετάλλων λειτουργεί ικανοποιητικά για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων στοιχείων σε επίπεδα των ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Σε επόμενο βήμα, επιχειρήθηκε η ίδια διαδικασία με μια δεύτερη ομάδα πολυστοιχειακών πρότυπων εμβολιασμένων διαλυμάτων, στα οποία τα περιεχόμενα μέταλλα βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις 20, 40, 80 και 100 ppt (ng L^{-1}), δηλαδή περίπου τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με την πρώτη δοκιμή. Η μόνη διαφορά σε αυτήν την περίπτωση ήταν η αλλαγή του παράγοντα προ-συμπύκνωσης από 10 σε 20. Έτσι, σύμφωνα με την τιμή 20, ως παράγοντα προ-συμπύκνωσης, και της μετέπειτα αραίωσής τους, οι τιμές που αναμενόταν για τα εμβολιασμένα δείγματα, ύστερα από την προ-επεξεργασία τους, ήταν 200, 400, 800 και 1000 ng L^{-1} . Για τον λόγο αυτόν, προκειμένου να καλυφθεί το εύρος των αναμενόμενων συγκεντρώσεων, στο ICP-MS, πριν από την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε εξωτερική βαθμονόμηση έξι (6) σημείων 0, 100, 200, 400, 800 και 1200 ng L^{-1} (**Εικόνα 3.26**).



Εικόνα 3.26: Γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης για τα ισότοπα των στοιχείων Ni, Mn, Co και Cu, που μετρήθηκαν με ICP-MS σε επίπεδα ppt (ng L⁻¹).

Οι συντελεστές προσδιορισμού (R^2) της γραμμικής παλινδρόμησης των καμπυλών της **Εικόνας 3.26** είναι πάνω από 0,999 για όλα τα ισότοπα των στοιχείων, γεγονός που υποδηλώνει μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ απόκρισης και συγκέντρωσης. Οι πραγματικές τιμές των αναλυτών στα εκλούσματα των εμβολιασμένων δειγμάτων υπολογίστηκαν με την ένταξη των καταγεγραμμένων εντάσεων στις εξισώσεις των καμπυλών βαθμονόμησης για το κάθε ισότοπο και, στη συνέχεια, προσδιορίστηκαν οι ανακτήσεις των στοιχείων, έπειτα από σύγκριση των τιμών πραγματικής και αναμενόμενης συγκέντρωσης (**Πίνακας 3.11**).

Πίνακας 3.11: Ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων και οι μέσοι όροι αυτών, μαζί με τις τυπικές αποκλίσεις τους, όπως υπολογίστηκαν, ύστερα από ανάλυση εμβολιασμένων διαλυμάτων, που υπέστησαν επεξεργασία μέσω seaFAST SP3 σε offline pre-concentration mode και ICP-MS.

Συγκέντρωση (ng L ⁻¹)	Ανάκτηση (%)					
	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu
200	89,3	89,4	94,3	93,1	92,5	96,2
400	93,2	95,5	92,2	92,2	93,1	93,6
800	88,6	88,8	89,9	90,4	88,1	88,5
1000	88,2	88,2	91,0	89,1	87,9	89,6
Μέσος όρος ανακτήσεων	89,8 ± 2,3	90,5 ± 3,4	91,9 ± 1,9	91,2 ± 1,8	90,4 ± 2,8	92,0 ± 3,6

Τα ποσοστά ανάκτησης των ισοτόπων είναι, και σε αυτήν την περίπτωση, αρκετά υψηλά, επομένως η συγκεκριμένη τεχνική λειτουργεί αποδοτικά στον προσδιορισμό των επιλεγμένων μετάλλων και στην κλίμακα των ppt (ng L⁻¹), που είναι και οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο νερό.

3.2 Επικύρωση της μεθόδου μέσω ανάλυσης υλικού αναφοράς NAAS-6.

Για την αξιολόγηση της ακρίβειας της μεθόδου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς θαλασσινού νερού. Το υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε για τον σκοπό αυτόν ήταν το NAAS-6 (NRCC). Πρόκειται για δείγμα θαλασσινού νερού από τη Νέα Σκωτία με αλατότητα 3,35%. Το δείγμα αυτό φιλτραρίστηκε μέσω φίλτρων ακρυλικού συμπολυμερούς 0,45 μm και, στη συνέχεια, οξινίστηκε σε pH 1,6 με υπερκαθαρό νιτρικό οξύ. Στον ακόλουθο Πίνακα, παρατίθενται τα στοιχεία, για τα οποία έχουν καθοριστεί πιστοποιημένες τιμές, μαζί με τη διευρυμένη αβεβαιότητά τους³⁵.

Πίνακας 3.12: Πιστοποιημένες τιμές για το NAAS-6.

Χημικό στοιχείο	Συγκέντρωση μάζας (μg/L)
Cd	0,0311 ± 0,0019
Co	0,015*
Cu	0,248 ± 0,025
Fe	0,495 ± 0,046
Pb	0,006 ± 0,002
Mn	0,530 ± 0,050
Ni	0,301 ± 0,025
U	3*
V	1,46 ± 0,17
Zn	0,257 ± 0,020
As	1,43 ± 0,12
Cr	0,118 ± 0,008
Mo	9,89 ± 0,72

Από τα στοιχεία που αναγράφονται στον **Πίνακα 3.12** και σύμφωνα με τον Περιοδικό Πίνακα της **Εικόνας 1.8**, τα δέκα (10) (Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, Pb, V, U, Fe) από τα δεκατρία (13), συνολικά, περιεχόμενα μέταλλα του υλικού αναφοράς NAAS-6 μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της εκχύλισης στερεάς φάσης που εφαρμόστηκε στη μελέτη αυτή, καθώς μόνο αυτά μπορούν να δεσμευτούν από τη χηλική ρητίνη προ-συγκέντρωσης (Nobias-Chelate PA1) που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη.

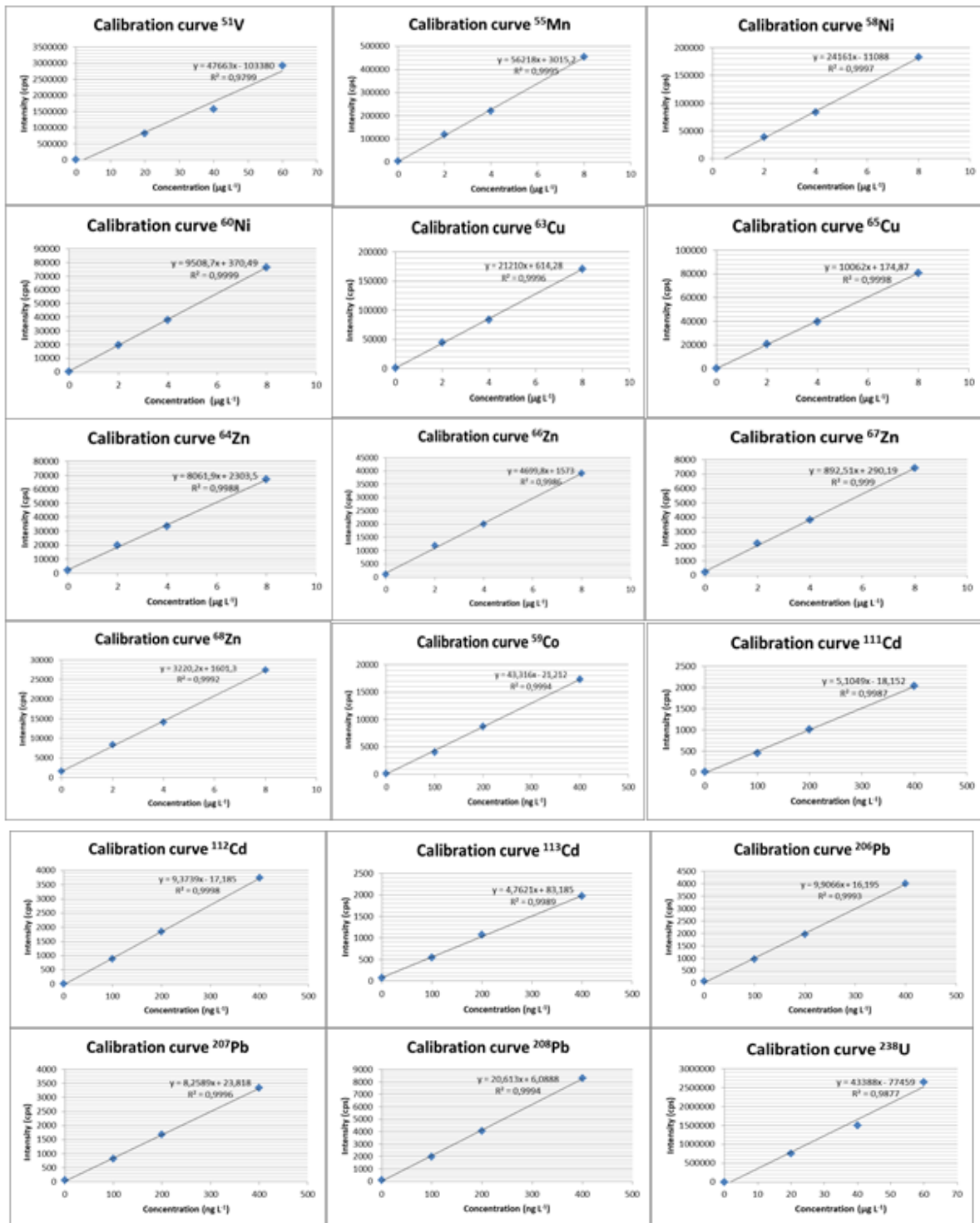
Ωστόσο, επειδή τα στοιχεία δε βρίσκονται στις ίδιες συγκεντρώσεις μέσα στο δείγμα (NAAS-6), για την εξωτερική βαθμονόμηση του οργάνου ICP-MS, παρασκευάστηκε μια σειρά πολυστοιχειακών πρότυπων διαλυμάτων διαφορετικής περιεκτικότητας σε μέταλλα σε διάλυμα HNO₃ 5% (**Πίνακας 3.13**). Οι καμπύλες βαθμονόμησης που κατασκευάστηκαν καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων των αναλυόμενων στοιχείων, μέσα στο οποίο εμπίπτουν τα επί δέκα φορές προ-συμπυκνωμένα ιχνοστοιχεία του υλικού αναφοράς.

Πίνακας 3.13: Πρότυπα διαλύματα εξωτερικής βαθμονόμησης ICP-MS σε HNO₃ 5%.

Στοιχεία	Πρότυπο 1	Πρότυπο2	Πρότυπο3	Πρότυπο4	Μονάδες συγκέντρωσης
Cd, Co, Pb	0	100	200	400	ng L ⁻¹
Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	0	2	4	8	μg L ⁻¹
U, V	0	20	40	60	μg L ⁻¹

Εξαιτίας της απαιτούμενης ποσότητας δείγματος (10 mL) για τη λειτουργία της offline προ-συγκέντρωσης του seaFAST SP3, του υψηλού κόστους, αλλά και της περιορισμένης διαθέσιμης ποσότητας του NAAS-6, σε πρώτο στάδιο, έλαβε χώρα η επεξεργασία μόνο δύο δειγμάτων υλικού αναφοράς, για τον υπολογισμό των ανακτήσεων των μετάλλων.

Από τις καμπύλες βαθμονόμησης που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.26**, απουσιάζουν εκείνες για τα ισότοπα ^{56}Fe και ^{57}Fe . Αυτό συμβαίνει, διότι η πολυστοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων με τη βοήθεια του ICP-MS πραγματοποιείται σε standard mode (όπου η δέσμη ιόντων μεταβαίνει από το τετράπολο ανάκλασης ιόντων στον τετραπολικό αναλυτή μάζας χωρίς περαιτέρω επεξεργασία) και η ανίχνευση του συγκεκριμένου στοιχείου (Fe) σε αυτήν τη λειτουργία καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη, λόγω φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων από το $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Ωστόσο, η ελάχιστη ποσότητα των προς ανάλυση εκλουσμάτων (2 mL) δε μας επέτρεψε την περαιτέρω επεξεργασία τους μέσω εναλλακτικής λειτουργίας του ICP-MS (CRC in He mode with KED), για τον προσδιορισμό του Fe. Η λειτουργία αντίδρασης συγκρούσεων (Collision Reaction Cell), στην ουσία, χρησιμοποιεί ένα αδρανές αέριο (όπως το He) και μια διαδικασία που ονομάζεται *διάκριση κινητικής ενέργειας (kinetic energy discrimination, KED)*, για την επιλεκτική εξασθένιση όλων των πολυατομικών παρεμβολών με βάση την κινητική τους ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα, επειδή τα πολυατομικά ιόντα είναι μεγαλύτερα από τα ιόντα της αναλυόμενης ουσίας της ίδιας μάζας, καθώς περνούν μέσα από το κελί, συγκρούονται πιο συχνά με το αδρανές αέριο, με αποτέλεσμα να βγαίνουν με χαμηλότερη υπολειμματική ενέργεια. Αυτά τα ιόντα χαμηλής ενέργειας εξαιρούνται από τη δέσμη ιόντων, από μια τάση πόλωσης στην έξοδο του κελιού^{36,37}.



Εικόνα 3.27: Γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης για τα ισότοπα των στοιχείων Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, Pb, V, U, που μετρήθηκαν με ICP-MS.

Παρατηρώντας τις καμπύλες στην **Εικόνα 3.27**, διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα όλων των ισοτόπων εμφανίζουν πολύ καλή γραμμική συσχέτιση, καθώς ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) της γραμμικής παλινδρόμησης των καμπυλών ήταν πάνω από 0,999 για κάθε ισότοπο. Εξαιρέση αποτελούν τα ισότοπα ^{51}V και ^{238}U , τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των σημείων ($R^2 = 0,9799$ για το ^{51}V και $R^2 = 0,9877$ για το ^{238}U).

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα προ-συγκεντρωμένα δείγματα προσδιορίστηκαν μέσω των εξισώσεων από τις καμπύλες βαθμονόμησης που φαίνονται στην **Εικόνα 3.27**. Οι προκύπτουσες αυτές τιμές συγκρίθηκαν, κατόπιν, με τις αντίστοιχες πιστοποιημένες τιμές του **Πίνακα 3.12**, με σκοπό τον υπολογισμό των ανακτήσεων των μετάλλων μέσω της επεξεργασίας τους με το σύστημα της πειραματικής διάταξης.

Πίνακας 3.14: Ποσοστά ανάκτησης μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε δείγματα υλικού αναφοράς NAAS-6, τα οποία υποβλήθηκαν σε επεξεργασία μέσω seaFAST SP3 σε offline λειτουργία προσυγκέντρωσης και ICP-MS. Στην πρώτη στήλη, αναγράφεται ο μέσος όρος των ποσοστών ανάκτησης από τα δύο δείγματα υλικού αναφοράς που αναλύθηκαν, πριν από τον καθαρισμό του συστήματος, μαζί με την τυπική τους απόκλιση. Στη δεύτερη στήλη, αναγράφονται οι ανακτήσεις μετά τον καθαρισμό του συστήματος, μαζί με τα σφάλματα των τιμών συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Στοιχείο	Ανάκτηση (%)	
	Μέσος όρος δειγμάτων (NAAS-6)	Ανακτήσεις NAAS-6 μετά τον καθαρισμό
^{51}V	147,4 ± 5,7	164,33 ± 1,03
^{55}Mn	89,5 ± 3,0	76,20 ± 0,08
^{58}Ni	85,7 ± 4,4	89,33 ± 0,08
^{60}Ni	83,3 ± 3,7	86,91 ± 0,07
^{59}Co	129,6 ± 6,9	78,36 ± 0,01
^{63}Cu	104,7 ± 6,6	84,40 ± 0,07
^{65}Cu	100,1 ± 4,4	83,65 ± 0,08
^{64}Zn	434,2 ± 128,6	121,53 ± 0,03
^{66}Zn	446,3 ± 135,8	108,93 ± 0,05
^{67}Zn	374,0 ± 128,8	108,12 ± 0,20
^{68}Zn	442,9 ± 118,0	127,16 ± 0,06
^{111}Cd	88,8 ± 2,1	94,83 ± 0,00
^{112}Cd	85,8 ± 7,5	86,51 ± 0,00
^{113}Cd	83,7 ± 4,0	84,31 ± 0,00
^{206}Pb	559,2 ± 15,1	115,60 ± 0,01
^{207}Pb	561,4 ± 17,9	105,54 ± 0,01
^{208}Pb	543,1 ± 14,3	101,40 ± 0,01
^{238}U	59,9 ± 0,4	-

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του **Πίνακα 3.14**, τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης (κοντά στο 100%) για τα ισότοπα των ^{55}Mn , ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{59}Co υποδηλώνουν ότι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία αποκρίνεται αποδοτικά στον προσδιορισμό των συγκεκριμένων αναλυτών σε δείγματα θαλασσινού νερού.

Από την άλλη πλευρά, η ποσοτικοποίηση των ισοτόπων του Zn και του Pb θεωρείται τόσο καλή, καθώς οι αρκετά υψηλές τιμές των ανακτήσεων για αυτά τα στοιχεία υποδηλώνουν την ύπαρξη πιθανών επιμολύνσεων στο αναλυτικό σύστημα του πειράματος. Στην περίπτωση του Zn, οι τιμές των ποσοστών ανάκτησης στα δύο δείγματα υλικού αναφοράς εμφάνιζαν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους, γεγονός που υποδεικνύεται από τον υπολογισμό της αρκετά υψηλής τιμής τυπικών αποκλίσεων για κάθε ισότοπο του στοιχείου. Στον ακόλουθο Πίνακα (**Πίνακας 3.15**), καταγράφονται τα ποσοστά ανάκτησης των ισοτόπων Zn στα δύο δείγματα υλικού αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης του **Πίνακα 3.14**.

Πίνακας 3.15: Ποσοστά ανάκτησης των ισοτόπων Zn στα δείγματα υλικού αναφοράς που αναλύθηκαν, πριν από τον καθαρισμό του συστήματος seaFAST SP3.

Στοιχείο	Ανάκτηση (%)	
	Υλικό αναφοράς 1 (NAAS-6)	Υλικό αναφοράς 2 (NAAS-6)
⁶⁴ Zn	343,2	525,1
⁶⁶ Zn	350,3	542,3
⁶⁷ Zn	282,9	465,0
⁶⁸ Zn	359,4	526,3

Επίσης υψηλά εμφανίζονται και τα ποσοστά ανάκτησης του ⁵¹V, το οποίο, ωστόσο, παρουσιάζει παρεμπόδιση από τα ιόντα ClO⁻. Έτσι, είναι πιθανό μέρος του χλωρίου που αποτελεί συστατικό της μήτρας των δειγμάτων να περνάει μαζί με το βανάδιο, αυξάνοντας τη μετρούμενη ένταση του στοιχείου. Για τον λόγο αυτόν, πραγματοποιήθηκε αφαίρεση της έντασης ενός δείγματος seaBlank 3,5% NaCl (το οποίο παρασκευάστηκε σε διάλυμα HNO₃ 2% και υποβλήθηκε σε διαδικασία offline προ-συγκέντρωσης) από τις μετρούμενες τιμές των εντάσεων των δύο δειγμάτων NAAS-6 για το συγκεκριμένο στοιχείο και υπολογίστηκαν ξανά οι ανακτήσεις του. Μετά την αφαίρεση, ο μέσος όρος της ανάκτησης του ⁵¹V από τα δύο δείγματα NAAS-6 εκτιμήθηκε σε 90,9 ± 6,4%. Επομένως, η βελτίωση της απόδοσης αποτελεί ένδειξη ότι, για το συγκεκριμένο στοιχείο, πρέπει να αφαιρείται η ένταση της μήτρας των δειγμάτων (NaCl 3,5% σε νιτρικό οξύ), πριν από τον προσδιορισμό του. Αφαίρεση των εντάσεων του δείγματος seaBlank 3,5% NaCl πραγματοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα στοιχεία, χωρίς, ωστόσο, να παρατηρηθεί κάποια βελτίωση στις υπολογιζόμενες ανακτήσεις τους. Όσον αφορά στο στοιχείο του ουρανίου (²³⁸U), τα ποσοστά ανάκτησής του, αν και χαμηλά, θεωρήθηκαν ικανοποιητικά ως πρώτη προσέγγιση.

Παρ' όλα αυτά, με στόχο τη βελτιστοποίηση των συνθηκών του πειράματος, αλλά και των τιμών των ανακτήσεων για τα ιχνοστοιχεία μελέτης, σε επόμενο στάδιο, ακολούθησε καθαρισμός του συστήματος προ-επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καινούρια διαλύματα διαλύτη (HNO₃ 10,6%) και ρυθμιστικού διαλύματος οξικού αμμωνίου με pH 6 και, κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ξέπλυμα όλων των γραμμών του συστήματος και των αναλυτικών στηλών προ-συγκέντρωσης με τα

καινούργια αυτά διαλύματα. Για τον έλεγχο της καθαρότητας του συστήματος και πριν από την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, έλαβε χώρα εκ νέου προσδιορισμός των ποσοστών ανάκτησης των μεταλλικών στοιχείων του υλικού αναφοράς NAAS-6 (**Πίνακας 3.14**).

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, ύστερα από αυτήν τη δοκιμή, τελούσαν υπό συμφωνία με τις πιστοποιημένες τιμές, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις αρκετά ικανοποιητικές ανακτήσεις (76,2-127,2%) που εκτιμήθηκαν για όλα σχεδόν τα προς ανάλυση μεταλλικά ιχνοστοιχεία του δείγματος. Επειδή, στη συγκεκριμένη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση ενός μόνο δείγματος υλικού αναφοράς, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός τυπικής απόκλισης και, για τον λόγο αυτόν, στον Πίνακα, μαζί με τα ποσοστά ανάκτησης, αναγράφονται και τα σφάλματα των τιμών συγκέντρωσης των στοιχείων για διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Παρατηρώντας τον **Πίνακα 3.14**, διαπιστώνουμε ότι τα ποσοστά ανάκτησης των ισοτόπων των Zn και Pb παρουσίασαν σημαντική βελτίωση, συγκριτικά με τις προηγούμενες προσπάθειες, αποδεικνύοντας ότι η διαδικασία καθαρισμού του συστήματος ήταν απαραίτητη για την έκβαση των μετέπειτα πειραμάτων. Αρκετά υψηλή παρέμεινε η τιμή της ανάκτησης για το ισότοπο του ^{51}V , υποδηλώνοντας ότι το στάδιο του καθαρισμού δεν ήταν αρκετό για την αντιμετώπιση της παρεμπόδισης του συγκεκριμένου στοιχείου. Αντίθετα, στο ισότοπο του ^{238}U , αυτήν τη φορά, δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός του ποσοστού ανάκτησης, με την περαιτέρω διερεύνηση της απόκρισης του οργάνου στο εν λόγω στοιχείο να καθίσταται απαραίτητη σε επόμενα πειράματα.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, η τεχνική προσδιορισμού των μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε δείγματα θαλάσσιου νερού που αναπτύχθηκε αποδίδει επιτυχώς στην ποσοτικοποίηση των στοιχείων των Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, Pb, ενώ για το V απαιτείται διόρθωση με θαλάσσιον νερό και για το U απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση, οι οποίες, λόγω βλάβης στην πειραματική διάταξη, ενδέχεται να πραγματοποιηθούν σε μελλοντικές μελέτες.

3.2.1 Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης (LODs)

Τα όρια ανίχνευσης (LODs) της εφαρμοζόμενης τεχνικής εκτιμήθηκαν από την παλινδρόμηση των εξωτερικών καμπυλών βαθμονόμησης για το κάθε ισότοπο των στοιχείων. Ειδικότερα, ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης πραγματοποιείται με τη βοήθεια της εξίσωσης $\text{LOD} = 3 \times (S_{xy}/b)$, όπου S_{xy} είναι το τυπικό σφάλμα, που προκύπτει από την παλινδρόμηση της κάθε καμπύλης και το οποίο αντιστοιχεί στο τυπικό σφάλμα της μεθόδου σε μηδενική συγκέντρωση, και b είναι η κλίση. Στη συνέχεια, οι προκύπτουσες τιμές υφίστανται αναγωγή, πρώτα μέσω διπλασιασμού, εξαιτίας της αραίωσης (1:2) που πραγματοποιείται στα εκλούσματα, και, στη συνέχεια, μέσω διαίρεσης με το 10, λόγω του συντελεστή προ-συμπύκνωσης ($\times 10$) των δειγμάτων.

Στις αναλύσεις των ιχνοστοιχείων, η επίτευξη πολύ χαμηλών ορίων ανίχνευσης (LODs) είναι κρίσιμης σημασίας. Ο παράγοντας προ-συγκέντρωσης, οι ανακτήσεις, η αφθονία των ισοτόπων, ο θόρυβος του οργάνου, η καθαρότητα των αντιδραστηρίων και οι επιμολύνσεις που προκύπτουν, κατά τον χειρισμό των δειγμάτων, αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν τον προσδιορισμό των LODs. Στον **Πίνακα 3.16**, παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου, που επιτεύχθηκαν για τα προς ανάλυση στοιχεία της παρούσας εργασίας σε δείγματα θαλασσινού νερού.

Πίνακας 3.16: Όρια ανίχνευσης (LODs) της τεχνικής της offline προ-συγκέντρωσης μέσω του συστήματος seaFAST SP3, για τα ιχνοστοιχεία V, Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn και Pb σε δείγματα θαλάσσιου νερού.

LODs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
^{51}V	0,81
^{55}Mn	0,071
^{58}Ni	0,060
^{60}Ni	0,056
^{59}Co	0,005
^{63}Cu	0,054
^{65}Cu	0,063
^{64}Zn	0,022
^{66}Zn	0,042
^{67}Zn	0,162
^{68}Zn	0,045
^{111}Cd	0,0039
^{112}Cd	0,0035
^{113}Cd	0,0037
^{206}Pb	0,005
^{207}Pb	0,007
^{208}Pb	0,008

Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης που υπολογίστηκαν για τα ισότοπα των στοιχείων των Co, Zn και Pb είναι χαμηλότερες, συγκριτικά με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές (Tzempelikou E. et. al., 2021)², ενώ στα ίδια επίπεδα κυμαίνονται τα όρια ανίχνευσης για τα στοιχεία του Ni και του Cu, υποδεικνύοντας ότι η ευαισθησία της μεθόδου που αναπτύχθηκε είναι αρκετά υψηλή για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων αναλυτών σε θαλάσσια υδατικά δείγματα. Στην περίπτωση του Cd, η τιμή ορίου ανίχνευσης είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή της προαναφερθείσας βιβλιογραφικής αναφοράς², ενώ το στοιχείο του Mn, αν και δε συμπεριλήφθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη, εμφάνισε και αυτό, με τη σειρά του, αρκετά χαμηλή τιμή ορίου ανίχνευσης. Απεναντίας, η προσδιοριζόμενη τιμή LOD για το ισότοπο του ^{51}V παρουσιάζεται σχετικά υψηλή, γεγονός που δικαιολογείται από την ύπαρξη του αρκετά υψηλού ποσοστού ανάκτησης του στοιχείου, που υπολογίστηκε προηγουμένως.

3.3 Ανάλυση δειγμάτων ολικών μετάλλων για την περιοχή της Β. Εύβοιας

Τόσο η παροχή αρκετά ικανοποιητικών ποσοστών ανάκτησης, όσο και η επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα μεταλλικά στοιχεία που μελετήθηκαν οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η τεχνική προσδιορισμού ιχνοστοιχείων που αναπτύχθηκε στην παρούσα έρευνα λειτουργεί με επιτυχία στην ποσοτικοποίηση των συγκεκριμένων αναλυτών σε δείγματα θαλασσινού νερού. Σύμφωνα με αυτήν την παραδοχή, σε επόμενο στάδιο, ακολούθησε πολυστοιχειακή ανάλυση δεκα-οκτώ (18) δειγμάτων θαλασσινού νερού από την περιοχή μεταξύ της εξόδου του Παγασητικού κόλπου και του στενού του Αρτεμισίου. Τα δείγματα αυτά, αρχικά, φιλτραρίστηκαν (0,45 μm), για την αποφυγή εισαγωγής σωματιδιακών υπολειμάτων στην αναλυτική στήλη προ-συγκέντρωσης (**Ενότητα 2.6**), στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε offline διαδικασία προ-συμπύκνωσης μέσω του συστήματος seaFAST SP3 και, κατόπιν, αναλύθηκαν με ICP-MS. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων από τις καμπύλες εξωτερικής βαθμονόμησης των ισοτόπων, που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.27**.

Στον Πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 3.17**), καταγράφονται οι μέσες τιμές των ολικών συγκεντρώσεων των V, Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, και Pb των τριών (3) δειγμάτων για κάθε σταθμό δειγματολήψιας (ST1, ST2, ST3, ST4, ST5, ST6), μαζί με την αβεβαιότητά τους, όπως αυτή προκύπτει για διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 3.17: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων ($\mu\text{g L}^{-1}$) των στοιχείων V, Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, και Pb και τα σφάλματά τους σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%, στα δείγματα ολικών μετάλλων (total Me) της Β. Εύβοιας.

Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$						
Σταθμοί δειγμ.	^{51}V	^{55}Mn	^{58}Ni	^{60}Ni	^{59}Co	^{63}Cu
ST1	3,26 \pm 1,05	1,195 \pm 0,095	0,742 \pm 0,065	0,703 \pm 0,060	0,023 \pm 0,005	0,306 \pm 0,069
ST2	3,32 \pm 0,97	1,532 \pm 0,129	0,778 \pm 0,065	0,751 \pm 0,060	0,024 \pm 0,005	0,285 \pm 0,069
ST3	3,23 \pm 0,98	1,113 \pm 0,090	0,708 \pm 0,065	0,693 \pm 0,060	0,020 \pm 0,005	0,257 \pm 0,069
ST4	3,46 \pm 0,96	1,102 \pm 0,090	0,629 \pm 0,065	0,619 \pm 0,060	0,021 \pm 0,005	0,241 \pm 0,069
ST5	3,52 \pm 0,96	1,235 \pm 0,086	0,698 \pm 0,065	0,679 \pm 0,060	0,022 \pm 0,005	0,248 \pm 0,069
ST6	3,39 \pm 0,96	1,240 \pm 0,086	0,786 \pm 0,065	0,767 \pm 0,060	0,022 \pm 0,005	0,259 \pm 0,069
Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$						
Σταθμοί δειγμ.	^{65}Cu	^{64}Zn	^{66}Zn	^{67}Zn	^{68}Zn	^{111}Cd
ST1	0,291 \pm 0,077	4,761 \pm 0,336	4,871 \pm 0,800	3,738 \pm 1,252	4,929 \pm 0,641	0,0143 \pm 0,0049
ST2	0,270 \pm 0,082	2,710 \pm 0,116	2,754 \pm 0,228	2,137 \pm 0,516	2,815 \pm 0,258	0,0144 \pm 0,0049
ST3	0,237 \pm 0,082	4,273 \pm 0,318	4,377 \pm 0,633	3,393 \pm 1,377	4,464 \pm 0,710	0,0143 \pm 0,0049
ST4	0,226 \pm 0,082	2,421 \pm 0,090	2,428 \pm 0,176	1,925 \pm 0,422	2,496 \pm 0,198	0,0151 \pm 0,0049
ST5	0,236 \pm 0,082	3,287 \pm 0,082	3,356 \pm 0,353	2,606 \pm 0,779	3,372 \pm 0,168	0,0154 \pm 0,0049
ST6	0,249 \pm 0,082	3,325 \pm 0,082	3,359 \pm 0,53	2,620 \pm 0,787	3,433 \pm 0,176	0,0156 \pm 0,0049

Συγκέντρωση $\mu\text{g L}^{-1}$					
Σταθμοί δειγμ.	^{112}Cd	^{113}Cd	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
ST1	$0,0107 \pm 0,0046$	$0,0123 \pm 0,0047$	$0,023 \pm 0,006$	$0,029 \pm 0,008$	$0,029 \pm 0,009$
ST2	$0,0102 \pm 0,0046$	$0,0104 \pm 0,0049$	$0,031 \pm 0,005$	$0,031 \pm 0,008$	$0,030 \pm 0,008$
ST3	$0,0099 \pm 0,0046$	$0,0107 \pm 0,0048$	$0,026 \pm 0,005$	$0,026 \pm 0,008$	$0,025 \pm 0,008$
ST4	$0,0103 \pm 0,0046$	$0,0107 \pm 0,0048$	$0,025 \pm 0,005$	$0,024 \pm 0,008$	$0,025 \pm 0,008$
ST5	$0,0104 \pm 0,0046$	$0,0114 \pm 0,0048$	$0,027 \pm 0,005$	$0,027 \pm 0,008$	$0,027 \pm 0,008$
ST6	$0,0106 \pm 0,0046$	$0,0124 \pm 0,0047$	$0,028 \pm 0,005$	$0,028 \pm 0,008$	$0,028 \pm 0,008$

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του παραπάνω Πίνακα, διαπιστώνουμε ότι οι τιμές των ολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων όλων των σταθμών είναι παραπλήσιες, πιστοποιώντας το γεγονός ότι μεταξύ των διαφορετικών σταθμών δεν υπάρχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις, καθώς βρίσκονται σε κοντινή απόσταση και στο ίδιο βάθος. Εξάιρεση αποτελεί το στοιχείο του Zn, το οποίο εμφανίζει αρκετές διακυμάνσεις μεταξύ των δειγμάτων. Ωστόσο, επειδή πρόκειται για ένα στοιχείο αρκετά επιρρεπές στις επιμολύνσεις της πειραματικής διάταξης, οι διαφορές αυτές θεωρούνται αποδεκτές.

Σύμφωνα με τους πίνακες **Πίνακα 1.1 και 1.2**, όλες οι τιμές των περισσότερων μετάλλων κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, εντός των αναμενόμενων τιμών και του εύρους συγκεντρώσεων για το θαλάσσιο νερό, υποδηλώνοντας ότι δεν υπάρχει πρόβλημα ρύπανσης από βαρέα μέταλλα^{47,51,53} στην περιοχή μελέτης (στενό Αρτεμισίου). Ελάχιστα αυξημένες, συγκριτικά με τις τυπικές τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων στο θαλασσινό νερό, εμφανίστηκαν οι τιμές συγκέντρωσης του Ni. Ωστόσο, παρά το γεγονός της μικρής απόκλισης, οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις είναι εντός του εύρους συγκεντρώσεων του περιβαλλοντικού υποβάθρου² (**Πίνακας 1.2**) και κατά πολύ μικρότερες από τη μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του συγκεκριμένου στοιχείου, σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος της Ελληνικής νομοθεσίας, πιστοποιώντας ότι η συγκεκριμένη περιοχή είναι σε πολύ καλή περιβαλλοντική κατάσταση, όσον αφορά στο Ni. Εκτός των επιτρεπόμενων ορίων και με μεγαλύτερη απόκλιση εκτιμήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του Mn και του Zn, προμηνύοντας περιβαλλοντική επιβάρυνση του θαλάσσιου οικοσυστήματος της εν λόγω περιοχής από τα συγκεκριμένα μέταλλα.

Για περαιτέρω αξιολόγηση των αποτελεσμάτων μας, πραγματοποιήθηκε επιπλέον σύγκριση των τιμών με τα δεδομένα μιας έρευνας που διεξήχθη σε δείγματα θαλασσινού νερού από την ίδια γεωχημική-κλιματική ζώνη (Tzempelikou E. et. al., 2021)². Σε αντίθεση με τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκτιμήθηκαν στην παρούσα εργασία, η προαναφερθείσα μελέτη αναφέρεται στον προσδιορισμό των διαλυτών συγκεντρώσεων αυτών. Ωστόσο, σύμφωνα με δημοσιευμένη έρευνα (Scoullou et. al., 2007)³⁸, το ποσοστό των διαλυμένων προς αυτό των ολικών μετάλλων τείνει στο 100% για τα προς ανάλυση στοιχεία και, επομένως, τα αποτελέσματα των δύο ερευνών θεωρούνται συγκρίσιμα.

Η ανάλυση των δέκα οκτώ (18) δειγμάτων της Β. Εύβοιας για την περιεκτικότητά τους σε διαλυτά μέταλλα (dissolved metals) δεν κατέστη δυνατή, λόγω βλάβης στο σύστημα της πειραματικής διάταξης. Η διαφορά των δειγμάτων των διαλυτών μετάλλων σε σχέση με αυτά των ολικών μετάλλων είναι ότι τα πρώτα έχουν φιλτραριστεί με φίλτρα 0,2 μm, πριν από την οξίνισή τους με νιτρικό οξύ σε pH < 2.

Πίνακας 3.18: Συγκεντρώσεις διαλυμένων ιχνοστοιχείων σε παράκτια ύδατα της γεωχημικής-κλιματικής ζώνης 2 (Κεντρο-ανατολική Ελλάδα) και των ολικών ιχνοστοιχείων της παρούσας μελέτης. Μέσες τιμές και εύρος συγκεντρώσεων ($\mu\text{g L}^{-1}$)².

	Zone 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) ²	Παρούσα μελέτη ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	0,011	0,012
	0,001-0,039	0,0099-0,0156
Co	0,038	0,022
	0,012-0,151	0,020-0,024
Cu	0,331	0,259
	0,070-0,240	0,226-0,306
Ni	0,813	0,713
	0,293-5,260	0,619-0,786
Pb	0,177	0,027
	0,034-1,290	0,023-0,031
Zn	1,77	3,33
	0,421-9,430	1,925-4,929

Όπως παρατηρούμε στον **Πίνακα 3.18**, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και στις δύο μελέτες τελούν υπό συμφωνία μεταξύ τους και κυμαίνονται στο ίδιο εύρος τιμών, αποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση στην εισροή βαρέων μετάλλων στην εν λόγω περιοχή, από την εξαετή μελέτη (2012, 2013, 2014, 2015, 2018, 2019) της βιβλιογραφικής αναφοράς² και των δεδομένων μας από τον Απρίλιο του 2022.

Όσον αφορά στο Mn, το οποίο δε μελετήθηκε στην προαναφερθείσα μελέτη², τόσο οι τιμές συγκέντρωσης, όσο και το εύρος αυτών στην παρούσα εργασία είναι παρόμοια, συγκριτικά με τις αντίστοιχες αναλύσεις που έχουν διεξαχθεί σε άλλες παράκτιες περιοχές στην Ελλάδα, από το 2012 μέχρι σήμερα⁷, δείχνοντας ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφόρων θαλάσσιων περιοχών για το συγκεκριμένο μέταλλο.

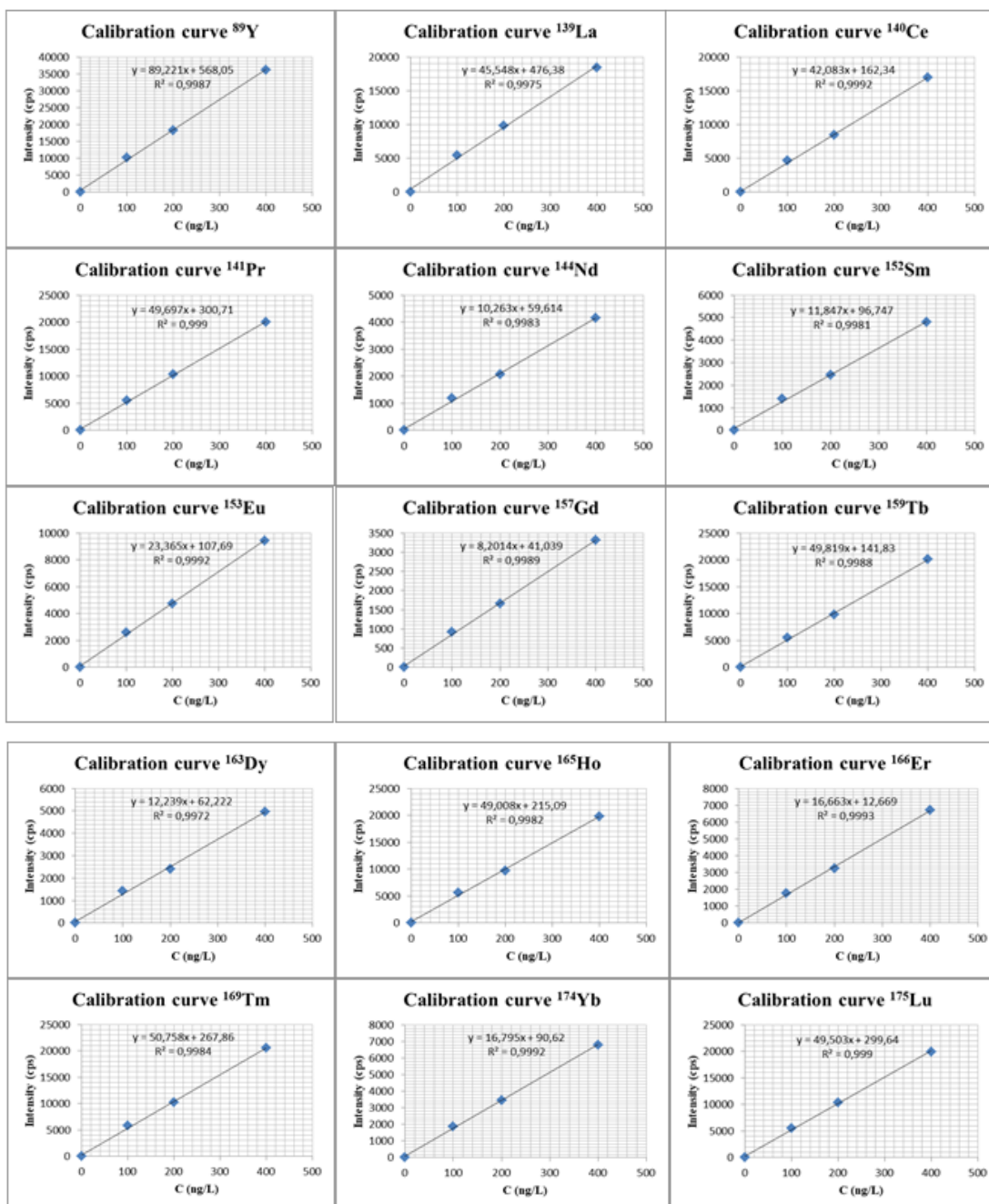
3.4 Ανάλυση δειγμάτων θαλασσινού νερού για τον προσδιορισμό σπάνιων γαιών στην περιοχή της Β. Εύβοιας

Στα δεκα-οκτώ (18) δείγματα ολικών μετάλλων από την περιοχή της Β. Εύβοιας, τα οποία υπέστησαν offline επεξεργασία προ-συγκέντρωσης μέσω seaFASTSP3 και,

αργότερα, ανάλυση με την τεχνική ICP-MS, πραγματοποιήθηκε μελέτη και των στοιχείων των σπάνιων γαιών, εξαιτίας του μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα στοιχεία.

3.4.1 Εξωτερική βαθμονόμηση ICP-MS

Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των REEs στα υδατικά θαλάσσια δείγματα, η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε με σειρά πρότυπων διαλυμάτων, τα οποία κάλυπταν ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων στην κλίμακα των ppt (ng L^{-1}) στα προ-συμπυκνωμένα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε εξωτερική βαθμονόμηση τεσσάρων σημείων (0, 100, 200 και 400 ppt (ng L^{-1})), τα οποία αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις των στοιχείων REEs στα πρότυπα διαλύματα. Όπως έχει αναφερθεί και στην **Ενότητα 2.1.1**, η έκλυση των στοιχείων, κατά τη διαδικασία της προ-συγκέντρωσης, πραγματοποιείται με διάλυμα HNO_3 10,6% και ακολουθεί αραίωση των δειγμάτων 1:2 με απιοντισμένο νερό (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$). Επομένως, τα πρότυπα διαλύματα, για τη δημιουργία των καμπυλών βαθμονόμησης, παρασκευάστηκαν σε διάλυμα HNO_3 5%. Παρακάτω, παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης των πιο άφθονων ισότοπων για το κάθε στοιχείο των σπάνιων γαιών (**Εικόνα 3.28**). Ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) της γραμμικής παλινδρόμησης των καμπυλών ήταν πάνω από 0,996 για κάθε ισότοπο, δείχνοντας πολύ καλή συσχέτιση εντάσεων και συγκεντρώσεων.



Εικόνα 3.28: Γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης REEs που μετρήθηκαν με ICP-MS.

3.4.2 Υπολογισμός ανακτήσεων

Ο προσδιορισμός των ανακτήσεων των στοιχείων REEs πραγματοποιήθηκε μέσω ανάλυσης πολυστοιχειακού εμβολιασμένου διαλύματος, το οποίο υποβλήθηκε σε επεξεργασία μέσω του seaFAST SP3, καθώς δεν υπάρχει διαθέσιμο υλικό αναφοράς με πιστοποιημένες τιμές για τους συγκεκριμένους αναλύτες. Αναλυτικότερα, η διαδικασία της offline προ-συγκέντρωσης (Pre-concentration factor x10) εφαρμόστηκε σε ένα εμβολιασμένο πρότυπο πολυστοιχειακό διάλυμα, το οποίο περιείχε κάθε στοιχείο των σπάνιων γαιών σε συγκέντρωση 20 ng/L (ppt) (σε HNO₃

2%). Το έκλουσμα αυτού του διαλύματος (αναμενόμενη συγκέντρωση REEs: 200 ng/L σε HNO₃ 10,6%), στη συνέχεια, αραιώθηκε 1:2 με απιοντισμένο νερό (18,2 MΩ cm), αναλύθηκε με ICP-MS και οι τιμές που προέκυψαν για κάθε ισότοπο συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές ενός προτύπου εξωτερικής βαθμονόμησης που περιείχε 100 ng/L από κάθε στοιχείο των REEs σε HNO₃ 5%. Οι τιμές των δύο προτύπων, θεωρητικά, έπρεπε να συμβαδίζουν, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις αρκετά καλές ανακτήσεις (σχεδόν 100% ανάκτηση), που λήφθηκαν για όλα τα στοιχεία του **Πίνακα 3.19**. Οι ικανοποιητικές τιμές των ανακτήσεων συνιστούν απόδειξη ότι η συγκεκριμένη τεχνική είναι κατάλληλη για την ποσοτικοποίηση των σπάνιων γαιών σε δείγματα θαλάσσιου νερού.

Πίνακας 3.19: Ποσοστά ανάκτησης σπάνιων γαιών από ανάλυση πολυστοιχειακού πρότυπου διαλύματος (10 ng L⁻¹), που υποβλήθηκε σε επεξεργασία μέσω seaFAST SP3 σε offline pre-concentration mode και ICP-MS, και όρια ανίχνευσης (LODs) των REEs σε δείγματα θαλάσσιου νερού για την τεχνική της offline προ-συγκέντρωσης.

	Ανάκτηση (%)	LODs (ng L ⁻¹)
⁸⁹ Y	100,9	4,50
¹³⁹ La	101,7	6,30
¹⁴⁰ Ce	105,7	3,64
¹⁴² Ce	111,8	3,16
¹⁴¹ Pr	94,6	3,92
¹⁴² Nd	106,1	6,09
¹⁴³ Nd	94,5	5,24
¹⁴⁴ Nd	109,0	5,13
¹⁴⁵ Nd	102,3	7,19
¹⁴⁶ Nd	102,7	6,60
¹⁴⁷ Sm	103,3	2,19
¹⁴⁸ Sm	99,5	1,79
¹⁴⁹ Sm	99,9	6,83
¹⁵² Sm	89,3	5,46
¹⁵⁴ Sm	98,3	4,33
¹⁵¹ Eu	103,6	3,63
¹⁵³ Eu	104,6	3,46
¹⁵⁵ Gd	101,5	4,61
¹⁵⁶ Gd	98,8	4,29
¹⁵⁷ Gd	98,2	4,13
¹⁵⁸ Gd	101,8	4,39
¹⁶⁰ Gd	100,7	3,92
¹⁵⁹ Tb	97,5	4,38
¹⁶¹ Dy	103,4	11,85
¹⁶² Dy	99,0	4,82
¹⁶³ Dy	99,9	6,60
¹⁶⁴ Dy	102,3	5,80
¹⁶⁵ Ho	96,7	5,30
¹⁶⁶ Er	102,2	3,40
¹⁶⁷ Er	102,2	3,87
¹⁶⁸ Er	95,0	2,98
¹⁷⁰ Er	100,8	10,57
¹⁶⁹ Tm	97,5	4,97
¹⁷¹ Yb	94,8	8,69
¹⁷² Yb	97,1	5,97
¹⁷³ Yb	91,9	4,83
¹⁷⁴ Yb	99,2	3,54
¹⁷⁶ Yb	104,0	7,11
¹⁷⁵ Lu	97,9	4,03
¹⁷⁶ Lu	132,7	14,45

3.4.3 Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης (LODs) και μετρήσεις REEs στα δείγματα της Β. Εύβοιας.

Όπως έχει προαναφερθεί στην **Ενότητα 3.2**, στις αναλύσεις ιχνοστοιχείων, η επίτευξη πολύ χαμηλών ορίων ανίχνευσης (LODs) είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς ο προσδιορισμός τους επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως ο παράγοντας προ-συγκέντρωσης, οι ανακτήσεις, η αφθονία των ισοτόπων, ο θόρυβος του οργάνου, η καθαρότητα των αντιδραστηρίων και οι (τυχόν) επιμολύνσεις που προκύπτουν κατά τον χειρισμό των δειγμάτων.

Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης της τεχνικής της offline προ-συγκέντρωσης (**Πίνακας 3.19**) που υπολογίστηκαν για τα ισότοπα των σπάνιων γαιών, αν και ανήκουν στην κλίμακα των χαμηλών ppt (ng L^{-1}), θεωρούνται υψηλές για τα συγκεκριμένα στοιχεία, συγκριτικά με βιβλιογραφικές αναζητήσεις σχετικές με τον προσδιορισμό των σπάνιων γαιών σε δείγματα θαλασσινού νερού⁸⁵, όπου τα υπολογιζόμενα όρια ανίχνευσης των στοιχείων κυμαίνονται μεταξύ 0,01-0,03 ng L^{-1} (περίπου δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερα, στην παρούσα εργασία, για το κάθε ισότοπο). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η μέθοδός μας δεν είναι τόσο ευαίσθητη στον προσδιορισμό στοιχείων τόσο χαμηλών επιπέδων. Επόμενος, η βελτιστοποίηση των συνθηκών της τεχνικής, αλλά και η εκ νέου εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης υπό συνθήκες επαναληψιμότητας κρίνονται απαραίτητες για την ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθόδου προσδιορισμού των σπάνιων γαιών με τη χρήση εκχύλισης στερεάς φάσης και φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS.

Παρά το γεγονός των σχετικά υψηλών τιμών ορίων ανίχνευσης, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια ποσοτικοποίησης ιχνοστοιχείων REEs στα δεκα-οκτώ (18) δείγματα της Β. Εύβοιας που προορίζονταν για ανάλυση ολικών μετάλλων (total Me). Για τη δημιουργία του **Πίνακα 3.20**, λάβαμε υπ' όψιν τους μέσους όρους των τριών δειγμάτων για κάθε έναν σταθμό (ST1, ST2, ST3, ST4, ST5, ST6).

Πίνακας 3.20: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων (ng L^{-1}) REEs και τα σφάλματά τους σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% στα δείγματα total Me της Β. Εύβοιας.

Συγκέντρωση ng L^{-1}							
Σταθμοί	⁸⁹ Y	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Ce	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd
ST1	14,17 ± 5,64	9,54 ± 8,43	14,74 ± 4,52	13,22 ± 4,00	14,78 ± 7,01	21,39 ± 6,02	22,13 ± 5,85
ST2	14,29 ± 5,64	9,14 ± 8,52	15,05 ± 4,52	15,19 ± 3,92	14,45 ± 7,61	13,83 ± 6,58	14,48 ± 6,41
ST3	13,58 ± 5,68	8,81 ± 8,56	12,17 ± 4,69	15,22 ± 3,92	16,53 ± 6,55	35,14 ± 5,64	17,17 ± 5,51
ST4	14,53 ± 5,59	11,37 ± 8,22	17,13 ± 4,39	14,38 ± 3,96	29,88 ± 6,63	28,65 ± 5,72	30,05 ± 5,55
ST5	14,06 ± 5,64	9,57 ± 8,44	15,21 ± 4,52	18,01 ± 3,79	43,36 ± 6,71	43,93 ± 5,81	44,17 ± 5,68
ST6	14,35 ± 5,64	8,70 ± 8,56	14,20 ± 4,56	17,34 ± 3,79	37,46 ± 6,58	34,39 ± 5,64	37,61 ± 5,55

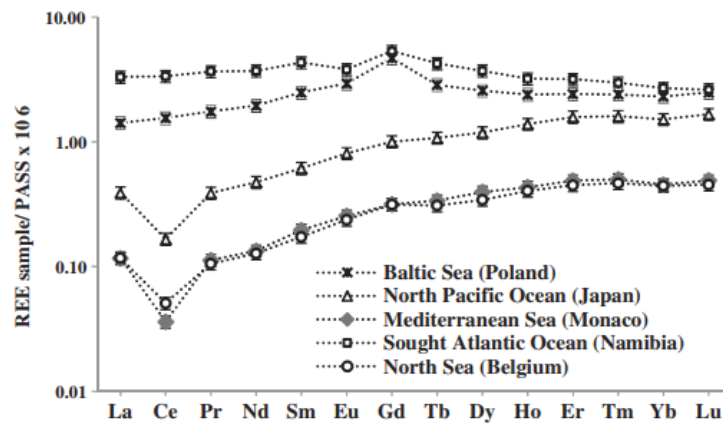
Συγκέντρωση ng L⁻¹

Σταθμοί	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Sm	¹⁵⁶ Gd
ST1	22,77 ± 8,16	23,12 ± 7,49	2,41 ± 3,31	1,64 ± 2,75	3,47 ± 6,37
ST2	14,20 ± 8,99	14,32 ± 8,26	2,12 ± 3,31	2,35 ± 2,71	3,62 ± 6,37
ST3	37,59 ± 7,75	36,29 ± 7,10	2,17 ± 3,31	1,40 ± 2,75	3,42 ± 6,37
ST4	29,79 ± 7,83	30,68 ± 7,14	2,12 ± 3,36	2,18 ± 2,62	3,92 ± 6,32
ST5	47,51 ± 8,18	44,41 ± 7,36	2,23 ± 3,31	2,76 ± 2,67	3,68 ± 6,32
ST6	40,08 ± 7,79	37,87 ± 7,14	2,29 ± 3,31	2,26 ± 2,71	3,74 ± 6,32

Παρατηρώντας τον Πίνακα 3.20, διαπιστώνουμε ότι, στα προς ανάλυση δείγματα της περιοχής της Β. Εύβοιας, καταφέραμε να ανιχνεύσουμε επιτυχώς μόνο δώδεκα (12) από τα συνολικά τριάντα εννιά (39) ισότοπα που μελετήθηκαν για τα στοιχεία των σπάνιων γαιών. Τα υπόλοιπα ισότοπα εμφάνισαν συγκεντρώσεις μικρότερες των ορίων ανίχνευσης της μεθόδου, οπότε θεωρήθηκαν μη ανιχνεύσιμα. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των ισωτόπων αναγράφονται μαζί με τα σφάλματά τους με διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Ο προσδιορισμός συγκεντρώσεων τόσο κοντά στα εκτιμώμενα όρια ανίχνευσης της μεθόδου αιτιολογεί την ύπαρξη της μεγάλης διακύμανσης των τιμών, κυρίως λόγω του θορύβου του οργάνου σε αναλύσεις τόσο χαμηλών επιπέδων (χαμηλά ppt).

Εξαιτίας της απουσίας δημοσιευμένων πειραματικών δεδομένων για τα στοιχεία των σπάνιων γαιών από περιοχές του θαλάσσιου ελλαδικού χώρου, για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, έλαβε χώρα σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες τιμές δειγμάτων από τη Μεσόγειο θάλασσα που αναλύθηκαν σε άλλη μελέτη⁴⁰.



Εικόνα 3.29 : Διαγράμματα REEs για τα δείγματα θαλασσινού νερού που καθορίστηκαν στην μελέτη της βιβλιογραφικής αναφοράς 40. Οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε ng L⁻¹, κανονικοποιήθηκαν σύμφωνα με τις τιμές Post Archean Australian Shale (PAAS) και πολλαπλασιάστηκαν επί 10⁶. Οι διευρυμένες αβεβαιότητες για τα αποτελέσματα αναφέρονται με γραμμές σφαλμάτων.

Επειδή στη συγκεκριμένη έρευνα⁴⁰, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με μορφή διαγράμματος, το οποίο απεικονίζεται στην **Εικόνα 3.29**, για την σύγκριση των αποτελέσμων κρίθηκε απαραίτητη μετατροπή των κανονικοποιημένων τιμών του διαγράμματος σε μονάδες ng L⁻¹. Οι τιμές PAAS, που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή των συγκεντρώσεων αναφέρονται ακολούθως.

Elements	PAAS (ppm)
La	38.00
Ce	80.00
Pr	8.90
Nd	32.00
Sm	5.60
Eu	1.10
Gd	4.70
Tb	0.77
Dy	4.40
Ho	1.00
Er	2.90
Tm	0.40
Yb	2.80
Lu	0.43

Εικόνα 3.30: Τιμές Post Archean Australian Shale (PAAS) που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων των στοιχείων των σπάνιων γαιών.

Στον **Πίνακα 3.21** παραθέτονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των σπάνιων γαιών που εκτιμήθηκαν προσεγγιστικά στα δείγματα θαλασσινού νερού από τη Μεσόγειο Θάλασσα⁴⁰.

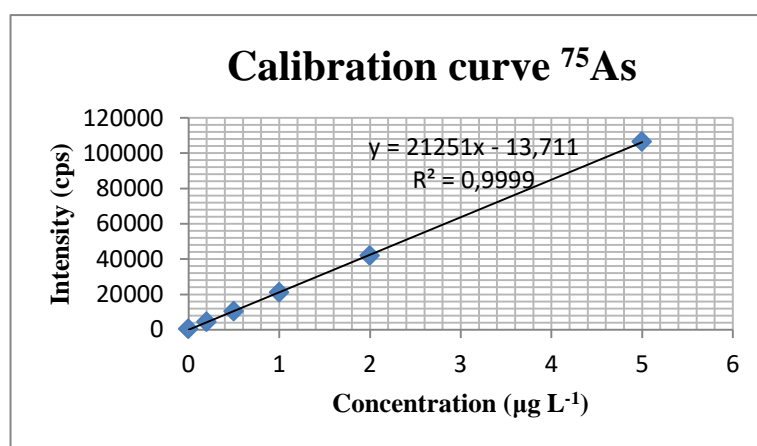
Πίνακας 3.21: Προσεγγιστικές τιμές συγκεντρώσεων των στοιχείων των REEs σε ng L⁻¹.

Συγκέντρωση ng L ⁻¹	
La	4,56
Ce	4,00
Pr	0,98
Nd	4,16
Sm	1,40
Eu	0,33
Gd	2,35
Tb	0,39
Dy	2,42
Ho	0,60
Er	1,89
Tm	0,26
Yb	1,68
Lu	0,27

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του **Πίνακα 3.20** και των τιμών που υπολόγιστηκαν στον **Πίνακα 3.21**, παρατηρούμε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων των στοιχείων Sm και Gd κυμαίνονται στα ίδια σχετικά επίπεδα. Όσον αφορά το στοιχείο του La, παρ'ότι στη δική μας περιοχή μελέτης εμφανίσε περίπου διπλάσια τιμή συγκέντρωσης σε σχέση με την περιοχή της Μεσογείου, η εκτιμώμενη αβεβαιότητα καλύπτει αυτή την απόκλιση, σε αντίθεση με τα στοιχεία του Ce και Nd, τα οποία στα δείγματα της Β. Εύβοιας παρουσίασαν αρκετά υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων.

3.5 Ανάλυση δειγμάτων θαλασσινού νερού για τον προσδιορισμό πτητικών υδριδίων As

Για την ποσοτικοποίηση του As στα συνολικά τριάντα έξι (36) δείγματα ολικών και διαλυτών μετάλλων από τους έξι (6) δειγματοληπτικούς σταθμούς της περιοχής της Β. Εύβοιας (**Ενότητα 2.3**), αναπτύχθηκε μια πειραματική τεχνική σχηματισμού πτητικών υδριδίων του στοιχείου, όπως αυτή περιγράφεται στην **Ενότητα 2.2.2**. Η εξωτερική βαθμονόμηση του οργάνου ICP-MS πραγματοποιήθηκε με σειρά έξι πρότυπων διαλυμάτων αρσενικού, με συγκεντρώσεις 0, 0,2, 0,5, 1, 2 και 5 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) σε διάλυμα HNO_3 0,5% (**Εικόνα 3.31**). Η περιεκτικότητα του οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων υπολογίστηκε βάσει του όγκου του πυκνού νιτρικού οξέος που προστέθηκε για την οξίνιση κάθε δείγματος σε $\text{pH} < 2$.



Εικόνα 3.31: Γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης για τα πτητικά υδρίδια του As που μετρήθηκαν με ICP-MS.

Στον **Πίνακα 3.22**, παρατίθενται η τιμή του ορίου ανίχνευσης, το οποίο επιτυγχάνεται με την παρούσα μέθοδο, καθώς και το ποσοστό ανάκτησης των πτητικών υδριδίων, που εκτιμήθηκε ύστερα από ανάλυση του υλικού αναφοράς NAAS-6, πιστοποιώντας την αξιοπιστία της μεθόδου. Και οι δύο αυτές τιμές θεωρούνται ικανοποιητικές για

την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του As σε περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα.

Πίνακας 3.22: Όριο ανίχνευσης και ανάκτηση του αρσενικού με τη μέθοδο HG-ICP-MS.

Όριο ανίχνευσης ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ανάκτηση (%)
0,06	92,6

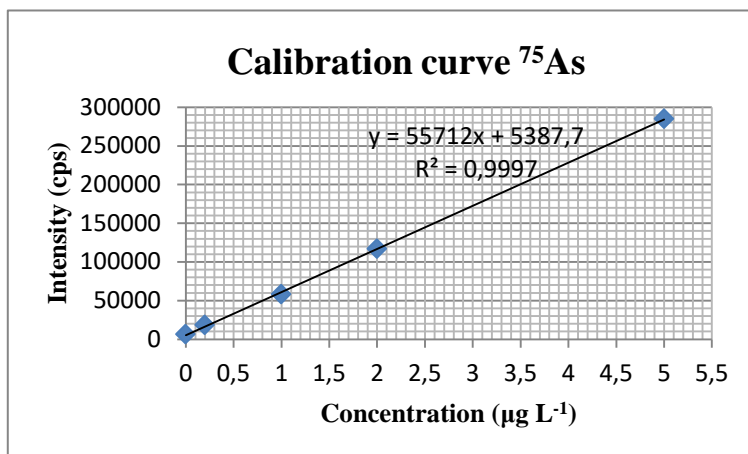
Ακολούθησε ανάλυση των δεκα-οκτώ (18) δειγμάτων ολικού μετάλλου για την περιοχή της Β. Εύβοιας, τα αποτελέσματα της οποίας καταγράφονται στον ακόλουθο Πίνακα. Οι συγκεντρώσεις του Πίνακα 3.23 αφορούν στις μέσες τιμές των τριών δειγμάτων από κάθε σταθμό δειγματοληψιών, μαζί με την αβεβαιότητά τους σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Πίνακας 3.23: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων ($\mu\text{g L}^{-1}$) για το στοιχείο του As και τα σφάλματά τους σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% στα δείγματα ολικών μετάλλων (total Me) της Β. Εύβοιας.

Σταθμός δειγματοληψίας	Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)
ST1	$1,54 \pm 0,13$
ST2	$1,55 \pm 0,13$
ST3	$1,54 \pm 0,13$
ST4	$1,53 \pm 0,13$
ST5	$1,52 \pm 0,13$
ST6	$1,51 \pm 0,13$

Οι τιμές του As σε όλα τα δείγματα είναι παρόμοιες, επιβεβαιώνοντας ότι δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των σταθμών. Επίσης, οι πρώτες κυμαίνονται εντός του προβλεπόμενου ορίου ($1-2 \mu\text{g L}^{-1}$) για τα θαλάσσια ύδατα^{20,89}, επισημαίνοντας ότι η περιοχή μελέτης βρίσκεται σε αρκετά καλή περιβαλλοντική κατάσταση, όσον αφορά στο συγκεκριμένο στοιχείο (As).

Η ανάλυση των υπόλοιπων δεκα-οκτώ (18) δειγμάτων διαλυτού μετάλλου, αλλά και των τριών δειγμάτων ελέγχου επιμόλυνσης πεδίου (Blank 1,2,3 dissolved Me) της περιοχής του κόλπου διεξήχθη σε διαφορετική εργαστηριακή ημέρα και, για τον λόγο αυτόν, πραγματοποιήθηκε εκ νέου εξωτερική βαθμονόμηση (0, 0,2, 1, 2 και 5 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) As σε HNO_3 0,5%) του οργάνου ICP-MS και υπολογισμός της τιμής του ορίου ανίχνευσης.



Εικόνα 3.32: Γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης για τα πτητικά υδρίδια του As που μετρήθηκαν με ICP-MS.

Η τιμή του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε, αυτήν τη φορά, στα $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, τιμή, δηλαδή, ακριβώς διπλάσια από αυτήν που είχε προσδιοριστεί στο προηγούμενο πείραμα. Παρ' όλα αυτά, η εν λόγω τιμή θεωρείται ικανοποιητική για την ανίχνευση αρσενικού σε θαλάσσια υδατικά δείγματα.

Μαζί με τα δείγματα διαλυτού μετάλλου, έλαβε χώρα η ανάλυση ακόμα έξι (6) δειγμάτων (τρία (3) δείγματα total Me και τρία (3) δείγματα dissolved Me) από την περιοχή του Ενετικού λιμένα Ηρακλείου (**Ενότητα 2.3**), προκειμένου να πραγματοποιηθεί σύγκριση των δεδομένων των δύο γεωγραφικών περιοχών. Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων As παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 3.24: Μέσοι όροι συγκεντρώσεων ($\mu\text{g L}^{-1}$) για το στοιχείο του As και τα σφάλματά τους σε διάστημα εμπιστοσύνης 95% στα δείγματα διαλυτών μετάλλων (dissolved Me) της Β. Εύβοιας και του Ενετικού λιμένα Ηρακλείου.

Σταθμοί δειγματοληψίας	Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Blank	$0,01 \pm 0,15$
ST1 (dissolved Me)	$1,65 \pm 0,12$
ST2 (dissolved Me)	$1,62 \pm 0,15$
ST3 (dissolved Me)	$1,59 \pm 0,12$
ST4 (dissolved Me)	$1,67 \pm 0,15$
ST5 (dissolved Me)	$1,64 \pm 0,12$
ST6 (dissolved Me)	$1,62 \pm 0,15$
Hellenic Port (dissolved Me)	$1,60 \pm 0,12$
Hellenic Port (total Me)	$1,64 \pm 0,15$
ST1.2 (total Me)	$1,66 \pm 0,12$

Οι τιμές των δειγμάτων, για την περιοχή της Β. Εύβοιας, βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους, επιβεβαιώνοντας εκ νέου το γεγονός ότι δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των υδάτων στους σταθμούς δειγματοληψίας. Επίσης, διαφορές φαίνεται να μην εμφανίζονται ούτε μεταξύ των δύο διαφορετικών περιοχών (Β. Εύβοια και

λιμένας Ηρακλείου), για το στοιχείο του αρσενικού, καθώς, ύστερα από σύγκριση των δεδομένων, προκύπτει ότι τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια. Οι τιμές, ωστόσο, αν και βρίσκονται εντός των προβλεπόμενων ορίων για τα θαλάσσια ύδατα ($1-2 \mu\text{g L}^{-1}$), εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένες, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των ολικών μετάλλων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η απόκλιση αυτή, αν και, στατιστικά, δε θεωρείται σημαντική (καθώς συμφωνούν εντός της εκτιμώμενης αβεβαιότητας), για περαιτέρω διερεύνηση, πραγματοποιήθηκε επαναληπτική ανάλυση ενός δείγματος ολικών μετάλλων από το προηγούμενο πείραμα, καθώς η συγκέντρωση των διαλυτών μετάλλων, θεωρητικά, πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση με την αντίστοιχη τιμή που προσδιορίστηκε για τα ολικά μέταλλα. Η τιμή του δείγματος (**Πίνακας 3.24**, δείγμα ST1.2 (total Me)) προσδιορίστηκε ως παραπλήσια των τιμών για τα διαλυτά μέταλλα, γεγονός που δικαιολογείται από την παλινδρόμηση της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία, κατά την εκτέλεση του συγκεκριμένου πειράματος, παρουσίασε μεγαλύτερο σφάλμα (περίπου πέντε φορές παραπάνω), συγκριτικά με την προηγούμενη φορά. Γι' αυτό και παρατηρούμε τη μετάδοση ενός συστηματικού σφάλματος σε όλες τις μετρήσεις.

Επομένως, η καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων όλων των δειγμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία As στα δείγματα αποδίδεται εξ ολοκλήρου στη διαλυτή μορφή του μετάλλου σε αυτά. Ακόμη, οι δύο διαφορετικές περιοχές μελέτης δεν εμφανίζουν διαφορές μεταξύ τους και η περιβαλλοντική τους κατάσταση κρίνεται αρκετά καλή, καθώς δεν παρουσιάζουν επιβάρυνση από το στοιχείο του As.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα του τομέα της θαλάσσιας χημείας μετάλλων είναι η δυνατότητα ποσοτικοποίησης πολλών ιχνοστοιχείων ταυτόχρονα, με τη χρήση μιας υψηλά ευαίσθητης τεχνικής με μεγάλο δυναμικό εύρος, χαμηλά όρια ανίχνευσης και υψηλή ακρίβεια. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στις παραπάνω ενότητες, η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης, σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη, επιτρέπει αυτού του είδους τις αναλύσεις, παρέχοντας αξιόπιστα αποτελέσματα. Ωστόσο, ορισμένα στοιχεία δε δίνουν τη δυνατότητα δέσμευσης από την αναλυτική στήλη προ-συγκέντρωσης, καθιστώντας αδύνατο τον προσδιορισμό τους με το προαναφερθέν αναλυτικό σύστημα. Τέτοια στοιχεία, όπως αυτό του As, το οποίο μελετήθηκε στην προκειμένη περίπτωση, μπορούν να προσδιοριστούν επιτυχώς μέσω μιας εναλλακτικής μεθόδου σχηματισμού πτητικών υδριδίων συνδυασμένης με ICP-MS ανάλυση, η οποία στήθηκε και αξιολογήθηκε κατάλληλα, κατά τη διάρκεια της εν λόγω μελέτης. Τα ποσοστά ανάκτησης και τα όρια ανίχνευσης που επιτεύχθηκαν για τα προς ανάλυση στοιχεία και με τις δύο προαναφερθείσες πειραματικές διατάξεις ήταν αρκετά ικανοποιητικά και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων της παρούσας μελέτης ήταν παραπλήσια με παρόμοιες μελέτες που έχουν διεξαχθεί στον ελλαδικό θαλάσσιο χώρο. Εντούτοις, μελλοντικά, με τη διεξαγωγή περισσότερων και συστηματικότερων πειραμάτων, τα οποία θα συμβάλουν στον έλεγχο της ακρίβειας και επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, θα είναι δυνατό να προκύψουν πληρέστερα συμπεράσματα, σχετικά με την αξιοπιστία των δύο παραπάνω ανεπτυγμένων μεθόδων. Παράλληλα, η ανάλυση μεγαλύτερου όγκου δειγμάτων από διάφορες γεωγραφικές περιοχές δύναται να δώσει μια σαφή και, ταυτόχρονα, πιο ολοκληρωμένη εικόνα της συμπεριφοράς των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ενώ μπορεί, ακόμη, να συμβάλει και στην εκτίμηση της περιβαλλοντικής κατάστασης των περιοχών μελέτης. Επιπροσθέτως, με το σύστημα προ-επεξεργασίας seaFAST SP3, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν δοκιμές με inline λειτουργία προ-συγκέντρωσης και σχηματισμού πτητικών υδριδίων. Για τον λόγο αυτόν, προτείνεται να διεξαχθούν πειράματα μελλοντικά, με στόχο τη μείωση του χρόνου πολυστοιχειακής ανάλυσης μεγάλου αριθμού δειγμάτων. Τέλος, εξαιτίας της αυξανόμενης τάσης στον τομέα της έρευνας των στοιχείων των σπάνιων γαιών στον ελλαδικό χώρο, στους μελλοντικούς στόχους συγκαταλέγονται και περαιτέρω προσπάθειες ελέγχου απόκρισης της πειραματικής διάταξης εκχύλισης στερεάς φάσης, προκειμένου να πιστοποιηθεί η εγκυρότητα της μεθόδου για τον προσδιορισμό και των συγκεκριμένων αναλυτών.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. JORGE G. IBÁÑEZ, MARGARITA HERNÁNDEZ-ESPARZA et al., Περιβαλλοντική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
2. Tzempelikou E, Zeri C, Iliakis S, Paraskevopoulou V. Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn in coastal and transitional waters of Greece and assessment of background concentrations: Results from 6 years implementation of the Water Framework Directive. *Sci Total Environ.* 2021;774:145177. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145177
3. Malea P, Mylona Z, Kevrekidis T. Trace elements in the seagrass *Posidonia oceanica*: Compartmentation and relationships with seawater and sediment concentrations. *Sci Total Environ.* 2019;686:63-74. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.418
4. Fytianos K, Vasilikiotis GS. Concentration of heavy metals in seawater and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece. *Chemosphere.* 1983;12(1):83-91. doi:10.1016/0045-6535(83)90183-2
5. Μακερούφα Μ., Μεταπτυχιακή διατριβή, Βαρέα μέταλλα στον Κόλπο της Ελευσίνας :Χωρικές διακυμάνσεις και διαχρονικές τάσεις (University of Athens 2016).
6. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. Principles of instrumental analysis.(2007).
7. Μελέτη της ποιότητας του θαλάσσιου περιβάλλοντος στον κόλπο της Ερμούπολης στη νήσο Σύρο, ΕΛΚΕΘΕ, (2022). Τεχνική έκθεση.
8. Λασκαρίδου Α., Μεταπτυχιακή διατριβή, Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα (University of Patra 2021).
9. Bahrami J., (2020), ‘‘ Atomic Absorption Spectrometry (AAS)’’, Amirkabir University of Technology, Tehran Polytechnic..
10. Οβεζικόγλου Σ., Μεταπτυχιακή διατριβή, Μελέτη βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα στην ευρύτερη περιοχή των εκβολών του Αχελώου (University of Athens 2015).
11. Harris, D. Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Τόμος Β', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
12. Thomas, R. Practical Guide to ICP-MS. (CRC Press, 2013). doi:10.1201/b14923.
13. R. Thomas, Spectroscopy, 2001, 16(7), 26-34.
14. R. Thomas, Spectroscopy, 2001, 16(5), 56-60.
15. R. Thomas, Spectroscopy, 2001, 16(6), 26-30.

16. R.Thomas, Spectroscopy, 2001, 16(9), 38-44.
17. R. Thomas, Spectroscopy, 2001, 16(10), 44-48.
18. PerkinElmer. The 30-Minute Guide to ICP-MS. 1–8.
19. R. Thomas, Spectroscopy, 2001, 17(10), 24-31.
20. Κουρομιχελάκη Μ., Μεταπτυχιακή διατριβή, Ανάπτυξη μεθόδων φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος για τον προσδιορισμό ενώσεων αρσενικού σε περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα (University of Crete, 2006).
21. Κολημένου Μ., Πτυχιακή εργασία, Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των διάφορων μορφών Μn στο πόσιμο νερό με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (University of Crete 2020).
22. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Αρχές της Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, 1998.
23. Καζαντζή Β., Μεταπτυχιακή διατριβή, Ανάπτυξη αυτόματων αναλυτικών μεθόδων ατομικής φασματομετρίας με συνδυασμό μικροτεχνικών ροής και εκχύλισης στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό μετάλλων (University of Thessaloniki 2020).
24. Κοτζαμανίδου Α., Μεταπτυχιακή διατριβή, Ανάπτυξη αυτόματης μεθόδου για τον προσδιορισμό του μόλυβδου σε φυσικά νερά και βιολογικά δείγματα με την τεχνική της online εκχύλισης στερεάς φάσης σε συνδυασμό με την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (University of Thessaloniki 2014).
25. Διαδικτυακή αναζήτηση [https://el.wikipedia.org/Σπάνιες γαιές](https://el.wikipedia.org/Σπάνιες_γαιές)
26. Χρύσα Λιάγγου, Σπάνιες γαιές στο ελληνικό υπέδαφος, δημοσιευμένο άρθρο στην διαδικτυακή εφημερίδα Καθημερινή, Μάρτιος 2023 <https://www.kathimerini.gr/economy/562328839/spanies-gaies-sto-elliniko-ypedafos>
27. Ζωή Καλημέρη «ΕΡΕΥΝΑ ΑΓΟΡΑΣ – ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ». ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Γ.Μ.Ε.) (2014). 1–48. Τεχνική έκθεση.
28. SC-4 EX sea FAST SP3 Seawater Introduction System For Element2 / XR ICPMS. Manual procedure.
29. Scientific E. SC-DX sea FAST SP3 Method Guide Element2 / XR., SeaFAST automated seawater analysis, ESI procedure
30. Vassileva E, Wysocka I, Orani AM, Quérel C. Off-line preconcentration and inductively coupled plasma sector field mass spectrometry simultaneous determination of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn mass fractions in seawater: Procedure validation. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2019;153:19-27. doi:10.1016/j.sab.2019.01.001

31. Mn C, Co F, Mg N, et al. Hitachi Solid Phase Extraction Column " NOBIAS CHELATE ". :2-3.
32. Packing material for HITACHI Solid Phase Extraction NOBIAS CHELATE-PA1 GEL NOBIAS CHELATE-PB1 GEL INSUTRUCTION MANUAL Hitachi High-Technologies Corporation. (890):1-4.
33. Vassileva E, Wysocka I. Development of procedure for measurement of Pb isotope ratios in seawater by application of seaFAST sample pre-treatment system and SF ICP-MS. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2016;126:93-100. doi:10.1016/j.sab.2016.10.021
34. Cutter GA, Andersson P, Codispoti L, et al. Sampling and Sample-handling Protocols for GEOTRACES Cruises. 2010;(December).
35. ALGAS ORGANICS InterLab. Certificate of Analysis Certificate of Analysis. NAAS-6 Seawater reference material for trace metals. *Sigma-Aldrich.* 2019;(281):1. <https://cellgenix.com/products/gmp-scgm/>
36. Rousis NI, Thomaidis NS. Reduction of interferences in the determination of lanthanides, actinides and transition metals by an octopole collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer – Application to the analysis of Chios mastic. *Talanta.* 2017;175(July):69-76. doi:10.1016/j.talanta.2017.07.034
37. Collision / Reaction Cells in ICP-MS. Published online 2010:7700.,*Agilent Technologies,* June 08, 2010. https://www.agilent.com/cs/library/articlereprints/Public/5990_5955EN%20HR.pdf
38. Scoullou MJ, Sakellari A, Giannopoulou K, Paraskevopoulou V, Dassenakis M. Dissolved and particulate trace metal levels in the Saronikos Gulf, Greece, in 2004. The impact of the primary Wastewater Treatment Plant of Psittalia. *Desalination.* 2007;210(1-3):98-109. doi:10.1016/j.desal.2006.05.036
39. Agnieszka Wysocka I, Kaczor-Kurzawa D, Porowski A. Development and validation of seaFAST-ICP-QMS method for determination of rare earth elements total concentrations in natural mineral waters. *Food Chem.* 2022;388(March):133008. doi:10.1016/j.foodchem.2022.133008
40. Wysocka I, Vassileva E. Method validation for high resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry determination of the emerging contaminants in the open ocean: Rare earth elements as a case study. *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc.* 2017;128:1-10. doi:10.1016/j.sab.2016.12.004
41. Paraskevopoulou, V., Zeri, C., Kaberi, H., Chalkiadaki, O., Krasakopoulou, E., Dassenakis, M., & Scoullou, M. (2014). Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the water framework and Marine Strategy Framework EU Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf. *Marine Pollution Bulletin,* 87(1), 323–337. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.054>

42. Ladakis, M., Dassenakis, M., Scoullou, M., & Belias, C. (2007). The chemical behaviour of trace metals in a small, enclosed and shallow bay on the coast of Attika, Greece. *Desalination*, 213(1–3), 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.055>
43. Karaouzas, I., Kapetanaki, N., Mentzafou, A., Kanellopoulos, T. D., & Skoulikidis, N. (2021). Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices. *Chemosphere*, 263, 128192. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128192>
44. Karamanis, D., Stamoulis, K., Ioannides, K., & Patiris, D. (2008). Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia. *Desalination*, 224(1–3), 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.002>
45. Οδηγία δειγματοληψίας νερού από λίμνες φυσικές και τεχνικές, για χημική ανάλυση. (2014). 1–12.
46. Δευτερο, Τ. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία(2016). Εφημερις της κυβερνήσεως.
47. Παϊταρίδης, Δ. , Μεταπτυχιακή διατριβή, Ρυπανση Θαλασσιου Περιβαλλοντος Απο Βαρεα Μεταλλα: Επιπεδα Ρυπανσης Ελληνικων Θαλασσων & Μεσογειου., (University of Aegean 2010)
48. Denkhaus, E. & Salnikow, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42, 35–56 (2002).
49. Sasso, S., Stibo, H., Mittag, M. & R, G. A. THE NATURAL HISTORY OF MODEL ORGANISMS: From molecular manipulation of domesticated *Chlamydomonas reinhardtii* to survival in nature. *eLife Sci. Publ.* 1–14 (2018).<https://doi.org/10.7554/eLife.39233.001>.
50. Giokas DL, Paleologos EK, Karayannis MI. Optimization of a multi-elemental preconcentration procedure for the monitoring survey of dissolved metal species in natural waters. *Anal Chim Acta.* 2005;537(1-2):249-257. doi:10.1016/j.aca.2005.01.019
51. VOYTSINOY-TALIADOURI, F, ZERI, C, MORIKI, A. (2000). Distribution and transfer of trace metals in the Aegean Seawater (Eastern Mediterranean Basin). *Marine Mediterranean Science*, 1(2), 5-30
52. Πανάγου Γ., Μεταπτυχιακή διατριβή, Ανάπτυξη νέων αναλυτικών τεχνικών υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος για την μεταλλοπρωτεωμική ανάλυση περιβαλλοντικών και βιολογικών δειγμάτων (University of Crete, 2021).
53. Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (2016), Άρθρο 3 , υπ.αριθμ. 51354/2641/E103/2010 ΚΥΑ, Παράρτημα Ι , *Εφημερις της Κυβερνήσεως* (Τεύχος Δεύτερο),σελ.882-884
54. https://el.wikipedia.org/wiki/Παγασητικός_κόλπος
55. Ξηρομερισίου Α., Μεταπτυχιακή διατριβή, Εκτίμηση βιοποικιλότητας βενθικών

- κοινοτήτων στον Παγασητικό κόλπο και η επίδραση της ρύπανσης σε αυτή (University of Thessaly 2012).
56. Sofoulaki, Katerina; Kalantzi, Ioanna; Machias, Athanasios; Mastoraki, Maria; Chatzifotis, Stavros; Mylona, Kyriaki; Pergantis, Spiros A.; Tsapakis, Manolis (2018). Metals and elements in sardine and anchovy: Species specific differences and correlations with proximate composition and size. *Science of The Total Environment*, 645(), 329–338. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.133.
 57. Γιώργος Λιάλιος, Βαρέα μέταλλα στον βυθό της Σύρου, δημοσιευμένο άρθρο στη διαδικτυακή εφημερίδα *Καθημερινή*, Φεβρουάριος 2020 <https://www.kathimerini.gr/society/1063415/varea-metalla-ston-vytho-tis-syro/>
 58. Δειγματολήπτης Niskin, διαδικτυακή αναζήτηση, http://www.geo.auth.gr/courses/gge/gge768e/oceanografia_frames/31_deigmatoliptesnerou.htm
 59. https://en.wikipedia.org/wiki/Laminar_flow
 60. Laminar flow hood/cabinet- Definition, parts, principle, types, uses, Microbe Notes, διαδικτυακή αναζήτηση, <https://microbenotes.com/laminar-flow-hood/>
 61. Πέτρος Τζεφέρης, Οι σπάνιες γαίες, η Ευρώπη και η Ελλάδα!, δημοσιευμένο άρθρο στο διαδικτυακό blog *GreekMineralWealth*, Σεπτέμβριος 2014. https://www.oryktosploutos.net/2014/09/blog-post_96/
 62. Wei Tao 1, Haidong Li 2, Xiaojuan Peng 1, Wanping Zhang 2, Quansheng Lou 1, Jian Gong 3 and Jianjun Ye 1, Characteristics of Heavy Metals in Seawater and Sediments from Daya Bay (South China): Environmental Fates, Source Apportionment and Ecological Risks, *Sustainability* 2021, 13(18), 10237; <https://doi.org/10.3390/su131810237>
 63. Wang, Bo-Shian; Lee, Chih-Ping; Ho, Tung-Yuan (2014). Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca. *Talanta*, 128, 337–344. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.07
 64. Rapp, I., Schlosser, C., Rusiecka, D., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2017). Automated preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co, and Mn in seawater with analysis using high-resolution sector field inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 976, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.008>
 65. Jackson, S. L., Spence, J., Janssen, D. J., Ross, A. R. S., & Cullen, J. T. (2018). Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using offline extraction and triple quadrupole ICP-MS/MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2), 304–313. <https://doi.org/10.1039/c7ja00237h>
 66. Espinoza, P., Bertrand, A., van der Lingen, C. D., Garrido, S., & Rojas de Mendiola, B. (2009). Diet of sardine (*Sardinops sagax*) in the northern Humboldt Current system and comparison with the diets of clupeoids in this and other eastern boundary upwelling systems. *Progress in Oceanography*,

- 83(1–4), 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.045>
67. Milne, A., Landing, W., Bizimis, M., & Morton, P. (2010). Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, 665(2), 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.027>
 68. Sohrin, Y., Urushihara, S., Nakatsuka, S., Kono, T., Higo, E., Minami, T., Norisuye, K., & Umetani, S. (2008). Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Analytical Chemistry*, 80(16), 6267–6273. <https://doi.org/10.1021/ac800500f>
 69. Lagerström, M. E., Field, M. P., Séguret, M., Fischer, L., Hann, S., & Sherrell, R. M. (2013). Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program. *Marine Chemistry*, 155, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.06.001>
 70. Biller, D. V., & Bruland, K. W. (2012). Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Marine Chemistry*, 130–131, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.12.001>
 71. Strivens, J. E., Brandenberger, J. M., & Johnston, R. K. (2019). Data trend shifts induced by method of concentration for trace metals in seawater: Automated online preconcentration vs. borohydride reductive coprecipitation of nearshore seawater samples for analysis of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb via ICP-MS. *Limnology and Oceanography: Methods*, 17(4), 266–276. <https://doi.org/10.1002/lom3.10311>
 72. Wuttig, K., Townsend, A. T., van der Merwe, P., Gault-Ringold, M., Holmes, T., Schallenberg, C., Latour, P., Tonnard, M., Rijkenberg, M. J. A., Lannuzel, D., & Bowie, A. R. (2019). Critical evaluation of a seaFAST system for the analysis of trace metals in marine samples. *Talanta*, 197(November 2018), 653–668. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.047>
 73. Rousseau, Tristan C. C.; Sonke, Jeroen E.; Chmeleff, Jerome; Candaudap, Frederic; Lacan, François; Boaventura, Geraldo; Seyler, Patrick; Jeandel, Catherine (2013). Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution – sector field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(4), 573–. doi:10.1039/c3ja30332b
 74. Μουστάκης, Α. Διδακτορική διατριβή, Εξέταση Της Θαλάσσιας Ρύπανσης Στην Ευρύτερη Περιοχή Του Πειραιά. (University of Pireus 2005) <http://dione.lib.unipi.gr/xmlui/handle/unipi/757>
 75. X. Chris Le, X. Lu, X.-F. Li, *Analytical Chemistry*, 2004, 1, 27(A) - 33(A).
 76. Speciation, A. N. L. (2009). *Elemental Scientific*. 1–4.
 77. Narasaki, H. (2006). Hydride Generation Sample Introduction for Spectroscopic Analysis in Environmental Samples. *Encyclopedia of Analytical*

- Chemistry, 1–11. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0828>
78. Moreda-Piñeiro, J., Moscoso-Pérez, C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., & Prada-Rodríguez, D. (2001). Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53(4), 871–883. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00578-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00578-6)
 79. Xing, G., Sardar, M. R., Lin, B., & Lin, J. M. (2019). Analysis of trace metals in water samples using NOBIAS chelate resins by HPLC and ICP-MS. *Talanta*, 204(February), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.041>
 80. Nikolioudakis, N., Isari, S., & Somarakis, S. (2014). Trophodynamics of anchovy in a non-upwelling system: Direct comparison with sardine. *Marine Ecology Progress Series*, 500, 215–229. <https://doi.org/10.3354/meps10604>
 81. Nikolioudakis, N., Isari, S., Pitta, P., & Somarakis, S. (2012). Diet of sardine *Sardina pilchardus*: An “end-to-end” field study. *Marine Ecology Progress Series*, 453, 173–188. <https://doi.org/10.3354/meps09656>
 82. Diallo, M. S., Kotte, M. R., & Cho, M. (2015). Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges. *Environmental Science and Technology*, 49(16), 9390–9399. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00463>
 83. Espinoza, P., Bertrand, A., van der Lingen, C. D., Garrido, S., & Rojas de Mendiola, B. (2009). Diet of sardine (*Sardinops sagax*) in the northern Humboldt Current system and comparison with the diets of clupeoids in this and other eastern boundary upwelling systems. *Progress in Oceanography*, 83(1–4), 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.07.045>
 84. Samanta, S., Cloete, R., Looock, J., & Rossouw, R. (2021). Pb) Concentrations in Seawater Using Single Quadrupole ICP-MS : A Comparison between Offline and Online.
 85. Soto-Jiménez, M. F., Martínez-Salcido, A. I., Morton-Bermea, O., & Ochoa-Izaguirre, M. J. (2022). Lanthanoid analysis in seawater by seaFAST-SP3TM system in off-line mode and magnetic sector high-resolution inductively coupled plasma source mass spectrometer. *MethodsX*, 9. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101625>
 86. Glaubig, R. A., & Goldberg, S. (1988). Determination of Inorganic Arsenic (III) and Arsenic (III Plus V) Using Automated Hydride-Generation Atomic-Absorption Spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 52(2), 536–537. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200020044x>
 87. Goldberg, S., Martens, D. A., Forster, H. S., & Herbel, M. J. (2006). Speciation of Selenium(IV) and Selenium(VI) using Coupled Ion Chromatography-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1), 41–47. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0141>
 88. Kalantzi, Ioanna; Mylona, Kyriaki; Sofoulaki, Katerina; Tsapakis, Manolis;

Pergantis, Spiros A. (2017). Arsenic speciation in fish from Greek coastal areas. *Journal of Environmental Sciences*, (), S1001074216311834-. doi:10.1016/j.jes.2017.03.033

89. Στεφάνου Δ., Πτυχιακή εργασία, Αρσενικό στο νερό (University of Aegean2004).