



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ-ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Νικόλαος Ι. Καπάκογλου**

**Χημικός, MSc**

**“ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**  
**ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΑ**  
**ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΕΝΩΝ ΚΥΣΤΙΔΙΩΝ**  
**ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ”**

**Διδακτορική Διατριβή**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009**

Η έγκριση Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, άρθρο 202)

**Αφιερώνεται  
στην οικογένεια μου**

*«Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του αναμορφωμένου ΠΜΣ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που χρηματοδοτείται από το ΕΠΕΑΕΚ II.»*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, του Τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας, του Τμήματος Χημείας, κατά την περίοδο 2006-2009 στα πλαίσια του αναμορφωμένου ΠΜΣ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στην εκπόνηση της εργασίας αυτής συνέβαλαν σε πολύ σημαντικό βαθμό τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τους οποίους και θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου Επίκουρο Καθηγητή κ. Αθανάσιο Βλεσσίδα για την εξαιρετική καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της ερευνητικής μου δραστηριότητας και τις ανεκτίμητες συμβουλές του σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο κατά τη διάρκεια της συμμετοχής μου στην ερευνητική του ομάδα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής. Τελευταίο, αλλά όχι έσχατο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Βελτσίστα για τις χρήσιμες συμβουλές του και παρατηρήσεις του και για τη βοήθεια του στην επίλυση διάφορων προβλημάτων κατά την πειραματική διαδικασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής. Τον αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Πλακατούρα Ιωάννη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), τον αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Λάνταβο Αθανάσιο (Τμήμα Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), τον επίκουρο Καθηγητή Δρ. Γαρούφη Αχιλλέα (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) και τον Λέκτορα Δρ. Νάνο Χρήστο (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), για τις χρήσιμες και ουσιαστικές συζητήσεις πάνω στα επιστημονικά θέματα της διατριβής μου.

Τον Ομότιμο καθηγητή κ. Νικόλαο Ευμοιρίδη για την αποδοτική συνεργασία και τις έμπειρες και έγκυρες τοποθετήσεις του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Η συνολική εκπόνηση της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκε με την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση του φίλου και συνεργάτη Δρ. Δημοσθένη Γκιώκα, τον οποίον και θερμά ευχαριστώ.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους του εργαστηρίου Δρ. Γ. Τσόγκα, Δ. Ευσταθίου, Ν. Κουτσούλη, Χ. Τσουμάνη και Ε. Ζησιμόπουλο για την άψογη συνεργασία και το ιδιαίτερα ευχάριστο κλίμα κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, για τη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής αυτής διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την πολύτιμη συμπαράσταση, με κάθε τρόπο, που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής αυτής, αλλά και όλα τα χρόνια της παρουσίας μου στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Νικόλαος Ι. Καπάκογλου

Ιωάννινα

2009

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### **Κεφάλαιο 1: Κυστίδια. Διεργασίες σχηματισμού, δομές, φυσικές και χημικές ιδιότητες.**

1. Εισαγωγή	2-8
1.1 Κυστίδια	
1.1.1 Διεργασίες σχηματισμού κυστιδίων	8-11
1.1.2 Σχηματισμός κυστιδίων με την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων	11-12
1.1.3 Αυτογενής σχηματισμός κυστιδίων	12-25
1.1.4 Θερμοδυναμική σταθερότητα	25-26
1.1.5 Θεωρητική εξήγηση του αυτογενούς σχηματισμού των κυστιδίων	27-30
1.1.6 Πολύ μικρά μονοστρωματικά κυστίδια (USUV)	30-35
1.2 Ζελατινοειδή κυστίδια	36-38
1.2.1 Ζελατινοειδή κυστίδια από πολυστρωματικά κυστίδια (MLV)	38-40
1.3 Δυναμικά σχηματισμού κυστιδίων	40-41
1.3.1 Αναφορά των πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη του δυναμικού σχηματισμού των κυστιδίων	41-46
1.4 Συμπεράσματα	46-47

### **Κεφάλαιο 2: Πολυμερισμένα κυστίδια. Διεργασίες σχηματισμού, δομές, φυσικές και χημικές ιδιότητες.**

2. Εισαγωγή	50
2.1 Μεσοφάσεις επιφανειοδραστικών	51-52
2.2 Πολυμερισμός	53
2.2.1 Πολυμερισμός των κυστιδίων	53-57
2.2.2 Πολυμερισμός των μονομερών στα κυστίδια	58-60
2.2.3 Πολυμερισμός των λυοτροπικών μεσοφάσεων	61
2.2.4 Πολυμερισμός των λυοτροπικών μεσοφάσεων υγρών κρυστάλλων	61-65
2.2.5 Πολυμερισμός των μονομερών σε λυοτροπικές μεσοφάσεις υγρών κρυστάλλων	66-74
2.3 Συμπεράσματα	74-75

### **Κεφάλαιο 3: Εφαρμογές των κυστιδίων στην Αναλυτική Χημεία**

3. Εισαγωγή	78
3.1 Χρήση των κυστιδίων στην φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως	78-79
3.1.1 Ενίσχυση των ικανοτήτων ανίχνευσης στη φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως με τη χρήση επιφανειοδραστικών μέσων	79
3.1.2 Εφαρμογές των επιφανειοδραστικών βασιζόμενες στη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων των δειγμάτων	80
3.1.2.1 Βελτιστοποίηση του σχηματιζόμενου νεφελώματος	80
3.1.2.2 Βελτιστοποίηση της επιφάνειας ατομοποίησης (matrix)	80-81
3.1.2.3 Ενίσχυση της υδατικής συμβατικότητας με οργανικούς διαλύτες (γαλακτοματοποιητές)	81-82
3.1.2.4 Χρήση των επιφανειοδραστικών σαν παράγοντες διασποράς σε πολύ πυκνά δείγματα	82-83
3.1.3 Αναλυτικές εφαρμογές των επιφανειοδραστικών βασιζόμενες στην ιδιότητα τους να μετατρέπουν τις χημικές ιδιότητες	83-84
3.1.3.1 Βελτιστοποιήσεις με τη χρήση επιφανειοδραστικών στην παρασκευή ψυχρών υγροποιημένων αερίων και υδριδίων	84-85
3.1.3.1.1 Βελτιστοποίηση κινητικής	85-87
3.1.3.1.2 Βελτιστοποίηση της απόδοσης των αντιδράσεων	87-89
3.1.3.1.3 Βελτιστοποίηση της αναλυτικής εκλεκτικότητας	89-90
3.2 Εφαρμογές των κυστιδίων στην υγρή χρωματογραφία	90-92
3.3 Εφαρμογή των κυστιδίων σε υγρή χρωματογραφία σε σύνδεση με ατομικούς ανιχνευτές. Συνεργιστικός συνδυασμός για ανάλυση, ανίχνευση στοιχείων σε επίπεδο ιχνοστοιχείων	93-95
3.4 Αξιοποίηση των κυστιδίων στην φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους (Uv/Vis)	95-96
3.5 Συμπεράσματα	96-98

### **Κεφάλαιο 4: Χρώμιο: παραγωγή, φυσικές και χημικές ιδιότητες, εφαρμογές, επίδραση στον άνθρωπο και το περιβάλλον**

4. Εισαγωγή	100
4.1 Γενικά χαρακτηριστικά του χρωμίου	101
4.1.1 Συχνότητα	101



4.1.2	Ισότοπα του χρωμίου	101-102
4.2	Χημεία του Χρωμίου	102-104
4.2.1	Χρήση του χρωμίου ως καλυπτικό υλικό	104
4.2.2	Τετραπλός δεσμός	105
4.2.3	Φυσικές ιδιότητες	105
4.3	Παραγωγή χρωμίου	105-106
4.4	Εφαρμογές του χρωμίου	
4.4.1	Μεταλλουργία	106-107
4.4.2	Βαφές και χρωστικές ύλες	107-108
4.4.3	Κατεργασία δερμάτων	108
4.4.4	Δύστηκτα υλικά	108
4.4.5	Άλλες χρήσεις	108-109
4.5	Βιολογικός ρόλος	109
4.5.1	Επιπτώσεις του χρωμίου	109-110
4.5.2	Επίδραση χρωμίου στο περιβάλλον	111

**Κεφάλαιο 5: Αντιμόνιο: παραγωγή, φυσικές και χημικές ιδιότητες, εφαρμογές, επίδραση στον άνθρωπο και το περιβάλλον**

5.	Εισαγωγή	114
5.1	Φυσικές και χημικές ιδιότητες	114-115
5.2	Παραγωγή του αντιμονίου	115
5.3	Χρήσεις και εφαρμογές	115-116
5.4	Πηγές εκπομπής του αντιμονίου στο περιβάλλον	116
5.5	Επιπτώσεις του αντιμονίου στον άνθρωπο και το περιβάλλον	116-117

**Κεφάλαιο 6: Αρχές λειτουργίας της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη**

6.1	Ιστορική αναδρομή	120-123
6.2	Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φούρνο Γραφίτη	
6.2.1	Ιστορική αναδρομή	124-126
6.2.2	Θερμαινόμενοι ατομοποιητές από γραφίτη	126-128
6.3	Παρεμποδίσεις	128
6.3.1	Φυσικές παρεμποδίσεις	129
6.3.2	Απορρόφηση υποβάθρου	129

6.3.3 Επίδραση μνήμης	129
6.3.4 Απώλειες του αναλυόμενου στοιχείου με την μορφή πτητικού άλατος	129-130
6.3.5 Παρεμποδίσεις λόγω ύπαρξης ανιόντων και κατιόντων	130
6.3.6 Ο σχηματισμός καρβιδίων	130
6.3.7 Συμπύκνωση	130
6.4 Μέθοδοι για την άρση των παρεμποδίσεων	
6.4.1 Έλεγχος της θερμοκρασίας του φούρνου	130-131
6.4.2 Η επίδραση του τρόπου θέρμανσης του φούρνου	131-132
6.4.3 Ισόθερμος χειρισμός	132-133
6.4.4 Τροποποίηση υποστρώματος	133-134
6.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης	
6.5.1 Πλεονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης	134-135
6.5.2 Μειονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης	135-136

## **Κεφάλαιο 7: Αρχές λειτουργίας της φασματοσκοπίας ορατής/υπεριώδους ακτινοβολίας**

7. Εισαγωγή	138
7.1 Αρχές ποσοτικής φασματοφωτομετρίας	
7.1.1 Νόμος του Beer	138-142
7.1.2 Φασματοφωμετρική ανάλυση μείγματος ουσιών	142-143
7.1.3 Αποκλίσεις από το νόμο του Beer	143-144
7.1.4 Πραγματικές αποκλίσεις από το νόμο του Beer	144
7.1.5 Αποκλίσεις των οργάνων (ενόργανες αποκλίσεις)	144-145
7.1.6 Χημικές αποκλίσεις	145-146
7.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας ορατού/υπεριώδους	146-148
7.2.1 Πηγές ακτινοβολίας	148-149
7.2.2 Επιλογείς μήκους κύματος	149
7.2.3 Φίλτρα	150-151
7.2.4 Μονοχρωμάτορες	151-152
7.2.4.1 Μονοχρωμάτορες πρίσματος	152
7.2.4.2 Μονοχρωμάτορες φράγματος	152-153
7.3 Κυψελίδες	153
7.4 Ανιχνευτές	154
7.5 Ενισχυτής και όργανο αναγνώσεως (μετρήσεως)	154

7.6 Τύποι φασματοφωτομέτρων	154
7.6.1 Φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης	154-155
7.6.2 Φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης	155
7.7 Έλεγχος και βαθμονόμηση των φασματοφωτομέτρων	156
7.8 Μεθοδολογία	156
7.8.1 Γραφική παράσταση φασματοφωμετρικών δεδομένων	156
7.8.2 Πορεία φασματοφωτομετρικής ποσοτικής αναλύσεως	156
7.8.3 Προετοιμασία δείγματος	157
7.8.4 Σφάλματα φασματοφωτομετρίας	157-158
7.9 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φασματοσκοπικών μεθόδων	158
7.10 Εφαρμογές φασματοφωτομετρίας ορατού/υπεριώδους	158-159
<b>Σκοπός της Διατριβής</b>	<b>160</b>

## ***B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

### **Κεφάλαιο 8: Ανάπτυξη και εφαρμογή μίας νέας μεθόδου εκλεκτικού προσδιορισμού κατιόντων χρωμίου(III) σε περιβαλλοντικά δείγματα με τη χρήση πολυμερισμένων κυστιδίων επιφανειοδραστικών ενώσεων**

8. Εισαγωγή	162-164
8.1 Αντιδραστήρια	165
8.2 Σύνθεση του μονομερούς (4-Carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoxy) ethyl]methylammonium Bromide (4-CBUAB)	165-166
8.3 Σχηματισμός των κυστιδίων	167
8.4 Οργανολογία	167
8.5 Δειγματοληψία	167-168
8.6 Προκατεργασία των δειγμάτων πριν τη λήψη μετρήσεων	168
8.7 Χαρακτηρισμός του πολυμερισμένου κυστιδίου	168-170
8.8 Διερεύνηση της διεργασίας συσσωμάτωσης των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB	171-173
8.9 Αντικείμενο και επεξήγηση του μηχανισμού διαχωρισμού των συσσωματωμένων πολυμερισμένων κυστιδίων	174-178
8.10 Αποτελέσματα και Συζήτηση	
8.10.1 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων στον προσδιορισμό του χρωμίου	179
8.10.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερούς	179-180
8.10.1.2 Επίδραση pH	180-182
8.10.1.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας	182-183
8.10.1.4 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος	184-185
8.10.1.5 Επίδραση της χρονικής διάρκειας της αντιδράσεως και της Φυγοκέντρωσης	186
8.10.1.6 Επίδραση ηλικιών αντιδραστηρίων	187-188
8.10.2 Εκλεκτικότητα των πολυμερισμένων κυστιδίων	188-189
8.10.3 Παρεμποδίσεις	189-191
8.10.4 Αναλυτικά χαρακτηριστικά και εγκυρότητα της μεθόδου	191-192
8.10.5 Μετρήσεις πραγματικών δειγμάτων	193-195
8.11 Συμπεράσματα	196

**Κεφάλαιο 9: Ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδου προσδιορισμού του χρωμίου(III) βασιζόμενη στο σχηματισμό μορφολογικά εξαρτώμενων συσσωματωμάτων από πολυμερισμένα κυστίδια ενεργοποιημένα από νανοσωματίδια χρυσού.**

9. Εισαγωγή	198-201
9.1 Αντιδραστήρια	201
9.2 Σύνθεση του μονομερούς (4-Carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoxyloxy) ethyl]methylammonium Bromide (4-CBUAB)	201-202
9.3 Σχηματισμός των κυστιδίων	202
9.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού	202-203
9.5 Οργανολογία	203-204
9.6 Δειγματοληψία	204
9.7 Αναλυτική διαδικασία	204-205
9.8 Χαρακτηρισμός των μεγαλομορίων 4-(CBUAB)/GNPs	205-209
9.9 Φασματοφωτομετρική ανταπόκριση του συστήματος 4-(CBUAB)/GNPs στη παρουσία Cr <sup>3+</sup>	210-214
9.9.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων	215-216
9.9.2 Κινητική μελέτη	217-218
9.9.3 Επίδραση της θερμοκρασίας	218-219
9.9.4 Ευαισθησία της μεθόδου	219-220
9.9.5 Εκλεκτικότητα	220-222
9.9.6 Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα	222-223
9.9.7 Εκλεκτικότητα ως προς τα είδη των ιόντων Cr	224
9.10 Συμπεράσματα	225

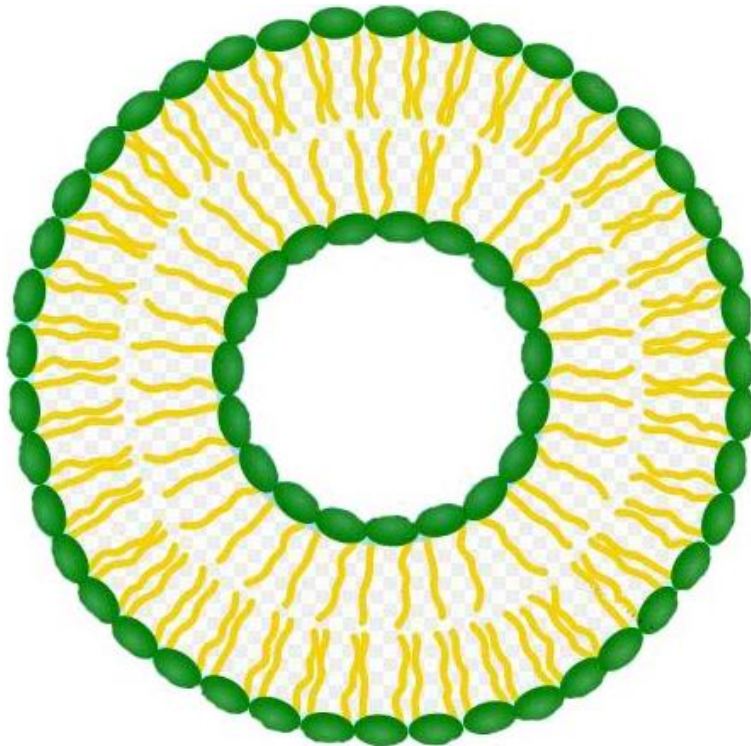
**Κεφάλαιο 10: Συσσωμάτωση πολυμερισμένων κυστιδιακών μεμβρανών κατευθυνόμενη από μεταλλικά ιόντα. Εφαρμογή για τον άμεσο προσδιορισμό αντιμονίου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.**

10. Εισαγωγή	228-230
10.1 Αντιδραστήρια	230-231
10.2 Οργανολογία	231
10.3 Σχηματισμός των πολυμερισμένων κυστιδίων του [Bis[2-(10-undecenoxyloxy)ethyl]methylammonio]propane-3-sulfonate	231-233
10.4 Πραγματικά δείγματα	233

10.5 Αναλυτική διαδικασία	
10.5.1 Προκατεργασία των δειγμάτων πριν τη λήψη μετρήσεων	234
10.5.2 Χαρακτηρισμός της πολυμερισμένης κυστιδιακής φάσεως	234-235
10.5.3 Συσσωμάτωση και διαχωρισμός φάσεων	236-238
10.5.4 Αντικείμενο και επεξήγηση του μηχανισμού διαχωρισμού των συσσωματωμένων πολυμερισμένων κυστιδίων	238-241
10.6 Αποτελέσματα και συζήτηση	
10.6.1 Πειραματικές παράμετροι	242
10.6.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερούς	242-243
10.6.1.2 Επίδραση του pH	244-245
10.6.1.3 Επίδραση της ιοντικής ισχύος	246-247
10.6.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας	247-249
10.6.1.5 Επίδραση χρόνου αντίδρασης	249-250
10.6.1.6 Άλλες παράμετροι	251
10.6.1.7 Παρεμποδίσεις	251-252
10.6.1.8 Αναλυτικά χαρακτηριστικά και εγκυρότητα της μεθόδου	252-254
10.6.1.9 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων	255-256
10.7 Συμπεράσματα	256-257
<b>Βιβλιογραφία</b>	259-279
<b>Περίληψη</b>	281-283
<b>Summary</b>	285-286

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

**Κυστίδια: Διεργασίες σχηματισμού,  
δομές, φυσικές και χημικές ιδιότητες**



## 1. Εισαγωγή

Τα αμφίφυλα μόρια ( τα οποία λόγω των ιδιοτήτων της δραστικής τους επιφάνειας επίσης ονομάζονται και επιφανειοδραστικά), αποτελούνται από ένα υδρόφοβο τμήμα και από ένα υδρόφιλο τμήμα το οποίο βρίσκεται στην κεφαλή του μορίου. Λόγω αυτού του δυαδικού τους χαρακτήρα, μπορούν και αυτοοργανώνονται σε υδατικά διαλύματα, δίνοντας μία μεγάλη ποικιλία δομών με σημαντικές μορφολογικές διαφοροποιήσεις (Ekwall *et al.* 1969, Wennerstrom and Lindman 1979, Tiddy 1980, Chevalier and Zemb, 1990, Laughlin 1994). Η δύναμη που οδηγεί τα αμφίφυλα μόρια σε αυτή τη διαδικασία συσσωμάτωσης είναι η τάση του υδρόφοβου τμήματος του μορίου να ελαχιστοποιήσει την επαφή του με το υδατικό διάλυμα, ένα φαινόμενο το οποίο αποκαλείται υδρόφοβη επίδραση και υπάρχει κυρίως λόγω του κέρδους εντροπίας της υδατικής δομής λόγω της μη επαφής της με το υδρόφοβο τμήμα του μορίου (Tanford 1980). Έχει παρατηρηθεί μία μεγάλη ποικιλία στο σχήμα των συσσωματωμάτων αυτών, η οποία κυμαίνεται από σφαιρικά και ραβδοειδή μικκύλια, μέχρι αμφιφιλικούς διπλοστρωματικούς σχηματισμούς. Η ακριβής μορφή την οποία παρουσιάζει ένα συσσωμάτωμα εξαρτάται από τη μοριακή δομή των αμφίφυλων μορίων από τα οποία και απαρτίζεται και μπορεί να εξηγηθεί με απλούς γεωμετρικούς υπολογισμούς. Σε μία πρώτη διαδικασία προσέγγισης, η γεωμετρία ενός αμφίφιλου μορίου μπορεί να περιγραφεί από την παράμετρο σχηματισμού  $p$  του αμφίφιλου μορίου η οποία ορίζεται ως ο λόγος του υδρόφοβου όγκου ( $v_s$ ) προς το προϊόν της περιοχής της τερματικής ομάδας ( $head$  group), ( $as$ ) και το μήκος της αλυσίδας ( $ls$ ). (Israelachvili *et al* 1976)

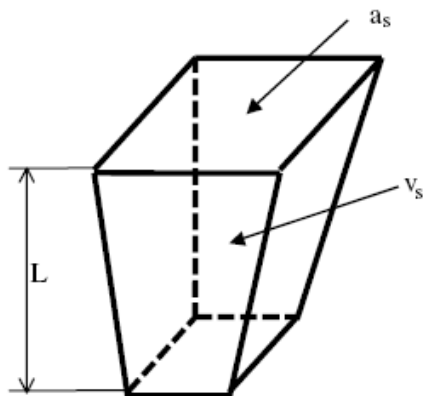
$$p = v_s / (asls). \quad (1)$$

Η παράμετρος σχηματισμού καθορίζει την προτιμώμενη καμπύλωση των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων (Σχήμα 1.1). Για τιμές  $p < 1/3$ , αναμένεται ο σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων, για τιμές  $1/3 < p < 1/2$  αναμένεται ο σχηματισμός ραβδοειδών σωματιδίων, για τιμές  $1/2 < p$  σχηματίζονται διπλοστρωματικές δομές, ενώ όταν το  $p$  παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 2, σχηματίζονται αναστραμμένες δομές. Γενικά το απλό αυτό σχήμα λειτουργεί ικανοποιητικά για την επεξήγηση των πειραματικά παρατηρούμενων αμφίφιλων δομών.

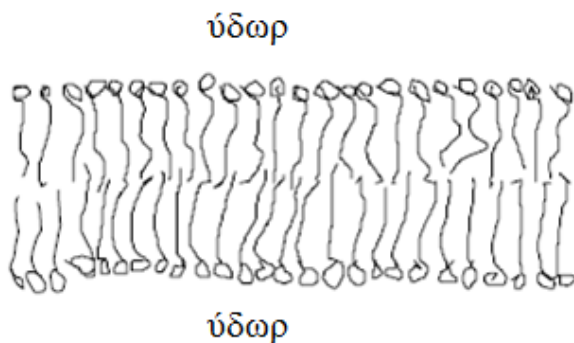


Επομένως, μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος αυτοσχηματισμού των συσσωματωμάτων, είναι ο σχηματισμός αμφίφιλων διπλών στρωμάτων, στα οποία το υδρόφιλο τμήμα βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος του σωματιδίου σε επαφή με το υδατικό διάλυμα, ενώ το υδρόφοβο τμήμα βρίσκεται στο εσωτερικό του διπλοστρωματικού σωματιδίου (Σχήμα 1.2). Στην πιο απλή τους μορφή, τα σωματίδια αυτά σχηματίζουν επίπεδες δομές. Ωστόσο υπάρχει η πιθανότητα να κλείσουν, σχηματίζοντας κατά αυτό τον τρόπο κλειστές δομές οι οποίες αποκαλούνται κυστίδια και οι οποίες συνήθως στην πιο απλή τους μορφή έχουν σφαιρικό σχήμα (Σχήμα 1.3). Φυσικά τα κυστίδια δεν είναι σταθερά στο φυσικό περιβάλλον, αλλά συστήματα υψηλής δυναμικής όπου οι δομικές αλλαγές μπορούν να προβλεφθούν και είναι σημαντικές για την κατανόηση μερικών εκ των ιδιοτήτων τους (Seifert 1997, Zilker *et al* 1992, Michaellet and Bensimon 1995).

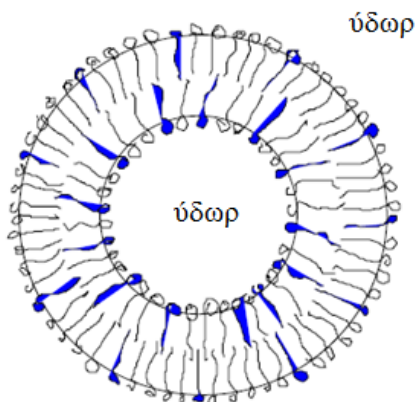
Τα κυστίδια με τη σειρά τους μπορούν να διαχωριστούν σε διάφορες υποκατηγορίες. Αρχικά, αν αποτελούνται από ένα μόνο διπλό στρώμα συσσωματωμάτων τότε ονομάζονται μονοστρωματικά κυστίδια ( unilamellar vesicles, UV). Αυτά με τη σειρά τους μπορούν να διαχωριστούν στα μικρά μονοστρωματικά κυστίδια vesicles (SUV;  $R = 4\text{--}20\text{ nm}$ ) και στα μεγάλα μονοστρωματικά κυστίδια LUV;  $R = 50\text{ nm--}10\text{ }\mu\text{m}$ ). Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση αν ένα μόριο από αυτά που απαρτίζουν το διπλό στρώμα του συσσωματώματος συμμετέχει σε ένα καμπυλωμένο διπλό στρώμα (SUV), ή αν σε μοριακό επίπεδο το διπλό στρώμα έχει επίπεδη μορφή (LUV). Έτσι τα κυστίδια LUV ορίζονται από τη σχέση  $cL \ll 1$ , όπου  $c$  είναι η καμπύλωση του κυστίδιου και συγκεκριμένα το αντίστροφο της ακτίνας του και  $L$  είναι η μέγιστη διάσταση του αμφίφιλου μορίου. Τα μονοστρωματικά κυστίδια σχηματίζουν ισοτροπικά διαλύματα, (με εξαίρεση όταν βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση οπότε μπορεί να έχουν ζελατινοειδή μορφή), οι οποίες αναφέρονται ως φάσεις  $L_4$ .



**Σχήμα 1.1.** Σχηματική αναπαράσταση ενός επιφανειοδραστικού μορίου όπου δίνεται η καμπύλωση της παραμέτρου σχηματισμού.



**Σχήμα 1.2.** Σχηματική αναπαράσταση ενός αμφίφιλου διπλού στρώματος σε υδατικό διάλυμα.



**Σχήμα 1.3.** Σχηματική αναπαράσταση κυστιδίου σε υδατικό διάλυμα.

Εκτός από τα μονοστρωματικά κυστίδια, υπάρχουν και τα πολυστρωματικά κυστίδια (multilamellar vesicles MLV) (Parahadjopoulos 1978), όπου ξεχωρίζει ο σχηματισμός των λιποσωμάτων (Bangham and Horne 1964, Bangham *et al* 1965) από φωσφολιπίδια, όπου υπάρχουν ομόκεντρα κελύφη από κυστίδια σε μία δομή παρόμοια με αυτή του κρεμμυδιού, γι αυτό και οι φάσεις αυτές καλούνται συχνά "φάσεις κρεμμυδιού" (Panizza *et al* 1996).

Σε γενικές γραμμές, διαπιστώνεται ότι τα μονοστρωματικά κυστίδια απαντώνται συνήθως σε αραιά διαλύματα, ενώ τα MLV σε πιο πυκνά διαλύματα επιφανειοδραστικών συστημάτων. Τυπικά, για το σχηματισμό αμφίφιλων συστημάτων διπλού στρώματος παρατηρείται η εξής δομική εξέλιξη:

Μονοστρωματικά κυστίδια → Πολυστρωματικά κυστίδια → Επίπεδα συστήματα διπλού στρώματος

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μη ιονικού επιφανειοδραστικού στο οποίο έχει μελετηθεί εκτεταμένα αυτή η δομική εξέλιξη είναι η cocodiethanolamide (Regev and Guillemet 1999). Κατά τη μετάβαση από το ένα στάδιο της δομικής εξέλιξης στο άλλο δεν παρατηρείται μακροσκοπικά διαχωρισμός φάσεων. Αντίθετα παρατηρούνται εκτεταμένες δομικά διφασικές και μακροσκοπικά ομογενείς περιοχές, οι οποίες περιέχουν διαφορετικές ως προς τη μορφολογία τους δομές σε ισορροπία, ενώ παρουσιάζουν και σχετική θολότητα.

Υπάρχουν μία σειρά από προϋποθέσεις κάτω από τις οποίες μπορεί κανείς να παρατηρήσει το σχηματισμό κυστιδίων. Αρχικά θα πρέπει τα αμφίφιλα σωματίδια να παρουσιάζουν κλίση για το σχηματισμό συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Σύμφωνα με το γεωμετρικό μοντέλο το οποίο παρουσιάστηκε προηγουμένως θα πρέπει η παράμετρος σχηματισμού  $p$  να είναι μεγαλύτερη από  $1/2$  (Israelachvili *et al.* 1976, Israelachvili *et al.* 1977). Όμως μία σχετικά μεγάλη παράμετρος  $p$  απαιτεί αμφίφιλα με μικρό υδρόφιλο μέρος και ογκώδες υδρόφοβο. Οι προϋποθέσεις αυτές απαντώνται σε συστήματα όπως τα διπλής αλυσίδας υδρογονανθράκων αμφίφιλα μόρια (χαρακτηριστικό παράδειγμα τα φωσφολιπίδια), τα υπέρφθορα επιφανειοδραστικά (από τη στιγμή που η μονάδα του  $CF_2$  καταλαμβάνει πολύ μεγαλύτερο όγκο από τη μονάδα του  $CH_2$ ) και τα μη ιονικά μονής ανθρακικής αλυσίδας επιφανειοδραστικά τα οποία έχουν μικρές υδρόφιλες ομάδες (Schomacker and Strey 1994). Ένας άλλος τρόπος για να

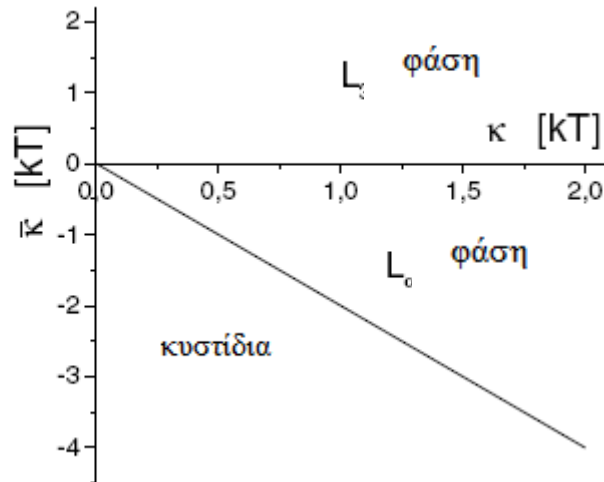
αυξηθεί η τιμή της παραμέτρου σχηματισμού ενός επιφανειοδραστικού συστήματος είναι η ανάμιξη του με ένα άλλο επιφανειοδραστικό το οποίο λειτουργεί συνεργιστικά, όπως για παράδειγμα με μία αλκοόλη με μετρίου μεγέθους ανθρακική αλυσίδα. Για πολλά ιονικά επιφανειοδραστικά μία τέτοια ανάμιξη πυροδοτεί το σχηματισμό δομών διπλού στρώματος. (Laughlin 1994, Ekwall *et al.* 1969)

Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα δεν έχει προσδιοριστεί η πιθανότητα να σχηματίζονται επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος στις μονοστρωματικές φάσεις ή ακόμα στις ισοτροπικές πορώδεις φάσεις (Roux *et al.* 1990, Benton and Miller 1983, Lang and Morgan 1980, Gazeau *et al.* 1989, Strey *et al.* 1990, Porte *et al.* 1988, Miller *et al.* 1991, Roux *et al.* 1992) αντί για κυστίδια. Τίθεται το ερώτημα για το ποιες είναι οι παράμετροι που καθορίζουν το αν θα σχηματιστούν κυστίδια ή επίπεδα μονοστρωματικά συσσωματώματα. Αν ληφθούν υπόψη οι παράμετροι σχηματισμού, όταν η παράμετρος  $p=1$ , τότε πρέπει να σχηματίζονται επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος. Παρόλα αυτά για μικρότερες τιμές είναι πιθανό να υπάρξει σχηματισμός κυστιδίων, λόγω του ότι απαιτείται λιγότερη ενέργεια για το σχηματισμό τους. Παρομοίως για τιμές  $p$  κοντά στη μονάδα είναι αναμενόμενο να σχηματίζονται κυστίδια (Israelachvili *et al.* 1976, Israelachvili *et al.* 1977, Mitchell and Ninham 1981). Μία άλλη σημαντική τιμή είναι η ελαστικότητα κάμψης για το συσσωμάτωμα διπλού στρώματος, δηλαδή η αντίσταση που αυτό παρουσιάζει στην αλλοίωση από την προτιμώμενη καμπύλωση του συσσωματώματος διπλού στρώματος. Οι ιδιότητες κάμψης περιγράφονται από δύο παραμέτρους: την κύρια παράμετρο κάμψης  $\kappa$  και την παράμετρο Gaussian  $\check{\kappa}$ . Η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την κάμψη ενός συσσωματώματος διπλού στρώματος μπορεί να υπολογιστεί από την ολοκλήρωση του συνόλου της επιφάνειας των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος (Helfrich 1973):

$$F_b = \int dA [(\kappa/2)(c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + - \check{\kappa}c_1c_2] \quad (2)$$

Όπου  $c_1$  και  $c_2$  είναι οι βασικές καμπυλώσεις και  $c_0$  είναι η αυθόρμητη καμπύλωση του συσσωματώματος διπλού στρώματος. Η ολοκλήρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με μια πιο απλουστευμένη μορφή όπου ο παράγοντας ( $c_0 = 0$ ). Συγκρίνοντας τις υπολογισμένες ενέργειες, μπορεί να φτιαχτεί ένα απλό διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 1.4) όπου η ενεργειακά ευνοούμενη δομή εξαρτάται από τις δύο παραμέτρους κάμψης  $\kappa$  και

την Gaussian  $\check{k}$ . Για θετικές τιμές του  $\check{k}$  η ιστροπική πορώδης φάση ( $L_3$  phase) είναι η πιο σταθερή, ενώ για αρνητικές τιμές  $\check{k}$  τα επίπεδα μονοστρωματικά κυστίδια είναι πιο σταθερά. Επιπλέον διαπιστώνεται ότι όταν η παράμετρος Gaussian πάρει αρκετά μεγάλες αρνητικές τιμές, πραγματοποιείται μετάβαση από τα επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος σε κυστίδια, ακόμα και για τα συμμετρικά συσσωματώματα διπλού στρώματος στα οποία η παράμετρος  $c_0$  ισούται με το μηδέν (Helfrich 1994).



**Σχήμα 1.4.** Διάγραμμα φάσεων για διαφορετικές μορφολογίες των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος σε συνάρτηση με τις παραμέτρους  $k$  και  $\check{k}$  για σύστημα με μηδενική τιμή παραμέτρου  $c_0$ .

Τα κυστίδια παρουσιάζουν ενδιαφέρον όχι μόνο διότι αποτελούν μια από τις βασικές δομές στις οποίες μπορούν και μετατρέπονται τα συσσωματώματα των αμφίφιλων μορίων, αλλά και γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα εφαρμογών. Μπορούν να αποτελέσουν μοντέλο για τις κυτταρικές μεμβράνες (Bangham 1972) ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των αμφίφιλων συσσωματωμάτων διπλού στρώματος (Lipowsky and Sackmann 1995). Επιπλέον τα κυστίδια μπορούν να ενσωματώσουν ενεργά μόρια και έτσι να χρησιμοποιηθούν ως φορείς φαρμακευτικών ουσιών (McCalden 1990, Lasic and Rosoff 1996). Μία τέτοια συγκεκριμένη εφαρμογή που έχει προσεγγίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων είναι η χρήση των λιπосωμάτων ως φορέων σε γονιδιακές θεραπείες (Felgner 1990, Lasic 1997). Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα

φαρμακευτικών και καλλυντικών προϊόντων (Szoka and Papahadjopoulos 1980, Tadros 1993).

## 1.1 Κυστίδια

### 1.1.1 Διεργασίες σχηματισμού των κυστιδίων

Ένα κεντρικό σημείο όσον αφορά τη μελέτη και την παρατήρηση των κυστιδίων είναι η παρασκευή τους, λόγω του ότι σε πολλές εκ των περιπτώσεων αυτών απαιτείται η εισαγωγή στο σύστημα παρασκευής των κυστιδίων ποσότητας εξωτερικής ενέργειας. Για παράδειγμα τα κυστίδια πολλές φορές σχηματίζονται με τη διασπορά των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος, όπου η διασπορά αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με αραιώση του διαλύματος είτε με κατανάλωση εξωτερικής ενέργειας. Παρακάτω θα αναφερθούν οι διάφορες μέθοδοι με τις οποίες παρασκευάζονται τα κυστίδια ενώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η διανομή του μεγέθους των προκυπτόντων κυστιδίων εξαρτάται άμεσα από τη μέθοδο παρασκευής τους. (Regeen and Guillemet 1999, Pavelic *et al.* 2001)

Πιο συγκεκριμένα, για το σχηματισμό των κυστιδίων από σχετικά άκαμπτα συσσωματώματα διπλού στρώματος, (όπως μεμβράνες με μεγάλη τιμή της παραμέτρου  $k$ ), έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Τυπικοί εκπρόσωποι για αμφίφιλα σωματίδια που παρουσιάζουν τέτοια ακαμψία αποτελούν τα φωσφολιπίδια, τα οποία αποτελούν τα κύρια αμφίφιλα σωματίδια από τα οποία και σχηματίζονται οι μεμβράνες των ζωντανών κυττάρων.

Μια κλασσική μέθοδος για το σχηματισμό κυστιδίων από φωσφολιπίδια είναι η μέθοδος χρήσης υπερήχων σε υδατικά διαλύματα των λιπιδίων (Szoka and Papahadjopoulos 1980, Papahadjopoulos and Watkins 1967, Johnson *et al.* 1971, Huang 1969). Σε ορισμένες των περιπτώσεων η ανάδευση των διαλυμάτων αυτών είναι επαρκής για τη μηχανική διασπορά των λιπιδίων (Bangham and Horne 1964, Bangham *et al.* 1965). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η πορεία αποτελεί τυπική διαδικασία για την επίτευξη ομογενοποίησης των επιφανειοδραστικών διαλυμάτων, έτσι σε πολλές περιπτώσεις στις οποίες τα κυστίδια παρατηρούνται πειραματικά, ο σχηματισμός τους μπορεί να είναι αποτέλεσμα αυτής της ομογενοποίησης των διαλυμάτων.

Μία άλλη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται συχνά για την παρασκευή των κυστιδίων είναι η τεχνική ενυδάτωσης λεπτής μεμβράνης, όπου μία μεμβράνη από αμφίφιλο υλικό σχηματίζεται από την εξάτμιση ενός διαλύματος των αμφίφιλων σωματιδίων σε χλωροφόρμιο ή σε άλλους πτητικούς διαλύτες. Αμέσως μετά η μεμβράνη αυτή έρχεται σε επαφή με νερό, όπου και διαλυτοποιείται σχηματίζοντας κατά αυτό τον τρόπο κυστίδια (Bangham *et al.* 1965).

Τα κυστίδια επίσης μπορούν να παρασκευαστούν με τη μέθοδο της εξώθησης των μονοστρωματικών φάσεων υπό υψηλή πίεση, η αλλιώς τεχνική μικρορευστοποίησης (Olson *et al.* 1979, Mayer *et al.* 1986), όπου οι κάθετες δυνάμεις που ασκούνται τεμαχίζουν την μονοστρωματική επιφάνεια και τα τεμάχια τα οποία προκύπτουν κλείνουν και σχηματίζουν κυστίδια. Με τη χρήση μεμβρανικών φίλτρων συγκεκριμένου μεγέθους, αυτή η μέθοδος επιτρέπει το σχηματισμό σχετικά μονοδιάστατων κυστιδίων (Mayer *et al.* 1986, Zasadzinski 1986). Για λεπτές μεμβράνες ( οι οποίες σχηματίζονται από συσσωμάτωμα διπλού στρώματος επιφανειοδραστικών με μικρή ανθρακική αλυσίδα ή από συστήματα πλούσια σε δεύτερο επιφανειοδραστικό), η απλή άσκηση κάθετης δύναμης είναι επαρκής για το σχηματισμό πολυστρωματικών κυστιδίων (MLV).

Τυπικά τα κυστίδια σχηματίζονται από επιφανειοδραστικά, ωστόσο παρόμοιες δομές μπορούν να σχηματιστούν από συμπολυμερή (Zhang and Eisenberg 1995, Zhang *et al.* 1997, Shen and Eisenberg 1999, Luo and Eisenberg 2001, Jenekhe and Chen 1998). Παραδείγματα τέτοιων κυστιδίων έχουν παρατηρηθεί για το polystyrene (PS)-*b*-polyethylene oxide (PEO) (Yu and Eisenberg 1996) σε υδατικό διάλυμα και για το polystyrene (PS)-*b*-polyacrylic acid (PAA) σε μείγματα διαλυτών όπως as dioxane/THF/H<sub>2</sub>O και DMF/THF/H<sub>2</sub>O (Luo and Eisenberg 2001). Ο σχηματισμός κυστιδίων από συμπολυμερή μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του διαλύματος που υπάρχει στο πυρήνα και στο εξωτερικό διάλυμα, η διόγκωση των σωματιδίων που σχηματίζουν τον πυρήνα και οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων (Zhang and Eisenberg 1998, Zhang and Eisenberg 1999).

Αξίζει να σημειωθεί ότι όχι μόνο τα συμπολυμερή μπορούν να σχηματίσουν κυστίδια αλλά αυτά μπορούν να σχηματιστούν και από συμπολυμερή στα οποία έχουν προστεθεί αμφίφιλα σωματίδια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το συσσωμάτωμα του poly-

*L*-lysine με polyethylene glycol (PEO) με παλμιτικό οξύ. Μετά από την έκθεση του υδατικού διαλύματος σε υπερήχους παρουσία χοληστερόλης, σχηματίζονται μονοστρωματικά κυστίδια όπου το μέγεθος τους ελέγχεται από το μοριακό βάρος του συσσωματώματος (Wang *et al.* 2001).

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι τα κυστίδια πολυμερών μπορούν να προκύψουν από κυστίδια τα οποία σχηματίζονται από πολυμεριζόμενα αμφίφιλα μόρια (Regen *et al.* 1980, Akimoto *et al.* 1981, Tundo *et al.* 1982, Johnston *et al.* 1980, Ringsdorf *et al.* 1988). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές παρουσιάζουν τα κυστίδια από πολυμερή τα οποία μπορούν να από-πολυμεριστούν με αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί για αμφίφιλα λιπίδια τα οποία περιέχουν ομάδες αμινοξέων και πολυμερίζονται μέσω πεπτιδικών δεσμών (Neumann and Ringsdorf 1986) και για κυκλικά  $\alpha$ -alkoxy acrylates τα οποία υδρολύονται ξανά μετά από πολυμερισμό (Bailey and Zhou 1992). Πολυμερικά κυστίδια μπορούν επίσης μπορούν συντεθούν και από συμπολυμερή όπως είναι το poly(2-methyloxazoline)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(2-methyloxazoline) με πολυμεριζόμενες τερματικές ομάδες (Nardin *et al.* 2000). Αυτά τα κυστίδια είναι ικανά ακόμα και να επαναπροσδιορίζουν τη διοχέτευση των πρωτεϊνών μέσω της κυστιδιακής μεμβράνης (Meier *et al.* 2000). Επίσης τα κυστίδια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για διαδικασίες πολυμερισμού. Για παράδειγμα μπορεί να διαλυτοποιηθεί στυρένιο σε διάλυμα μη ιονικών κυστιδίων. Μετά τον πολυμερισμό του στυρενίου το επιφανειοδραστικό μπορεί να απομακρυνθεί με υδρόλυση και να σχηματιστούν πολυμερείς σφαίρες με κενό στο εσωτερικό τους (McKelvey *et al.* 2000, McKelvey and Kaler 2002). Μία ενδιαφέρουσα ειδική περίπτωση η οποία αξίζει να σημειωθεί είναι ο σχηματισμός κυστιδίου για ένα υποκατεστημένο με πενταφένυλο ομάδες άλας φουλερενίου (Zhou *et al.* 2001).

Μεγάλες δομικές ιδιότητες με τα μονοστρωματικά κυστίδια που σχηματίζονται από αμφίφιλα μόρια παρουσιάζουν οι κοίλες νανοσφαίρες που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολύτες. Αυτές σχηματίζονται από τη σταδιακή απόθεση αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών σε ένα σφαιρικό υπόστρωμα. Μετά από διαδοχική απομάκρυνση του υποστρώματος, προκύπτουν κοίλες σφαίρες με ποικίλα δομικά χαρακτηριστικά (Donath *et al.* 1998).



Εν τέλει μπορεί να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός των κυστιδίων δεν περιορίζεται μόνο σε υδατικά διαλύματα αλλά έχει παρατηρηθεί και σε αντίστροφα συστήματα, όπως με παρουσία ελαίων (Kunieda *et al.* 1991, Kunieda *et al.* 1992, Kunieda *et al.* 1993, Mays *et al.* 1999). Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα περίπτωση σχηματισμού κυστιδίων είναι σε διαλύματα THF από μείγματα αντίθετα φορτισμένων μονομερών όπως τα (poly(1, 2-butadiene)-*b*-poly(caesiummethacrylate) και polystyrene-*b*-poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide)). Τα αντίθετα φορτισμένα σωματίδια σχηματίζουν το εσωτερικό μέρος του κυστιδίου, ενώ το πολυστυρένιο το εξωτερικό μέρος και το πολυβουταδιένιο το εσωτερικό μέρος του κυστιδιακού κελύφους (Schrage *et al.* 2003).

### 1.1.2 Σχηματισμός κυστιδίων με την επίδραση κάθετης δύναμης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, προκειμένου να παρατηρηθεί ο σχηματισμός κυστιδίων από στρωματικές φάσεις, είναι συχνά απαραίτητο να ασκηθεί μία εξωτερική δύναμη στην επιφάνεια των στρωμάτων αυτών. Μια πολύ σημαντική δύναμη αυτού του είδους είναι η εφαρμογή πίεσης και κατά συνέπεια οι μεταβάσεις λόγω πίεσης από δομές συσσωματωμάτων διπλού στρώματος σε κυστίδια, μία εφαρμογή που αποτέλεσε και αποτελεί το αντικείμενο έρευνας και μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων.

Σε μια πρωτοποριακή μελέτη πάνω στα συστήματα AOT/brine (Diat and Roux 1993) και SDS/pentanol/dodecane/νερό (Diat *et al.* 1993), αποδείχτηκε ότι τα αρχικά παρόντα επίπεδα μονοστρωματικά σωματίδια, αρχικά προσανατολίζονται στο χώρο με την άσκηση μικρής κάθετης δύναμης, ενώ η άσκηση μεγαλύτερης πίεσης έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή τους σε πολυστρωματικά κυστίδια. Η εξάρτηση της δομής του συσσωματώματος διπλού στρώματος από τη μεταβολή της κάθετης δύναμης  $\gamma$  μπορεί να δοθεί μέσω ενός διαγράμματος προσανατολισμού. Περαιτέρω έχει παρατηρηθεί ότι το μέγεθος των MLV είναι ανάλογο του αντίστροφου της τετραγωνικής ρίζας της εφαρμοζόμενης κάθετης δύναμης (Diat *et al.* 1993, Diat and Roux 1993). Μελέτη των μεταβάσεων στο μέγεθος των MLV με τη χρήση τεχνικών όπως σκέδαση του φωτός, πολαρογραφία και μετρήσεις αγωγιμότητας έχει δείξει ότι η αλλαγή στο μέγεθος μπορεί να πραγματοποιείται είτε με συνεχή τρόπο (για μικρές αλλαγές στην κάθετη δύναμη) είτε

με διακοπτόμενο τρόπο (για μεγάλες αλλαγές στην κάθετη δύναμη) οπότε και τα MLV καταστρέφονται (Panizza *et al.* 1998).

Ο σχηματισμός των MLV πάντα συνοδεύεται από μια ενίσχυση της δύναμης η οποία συνοδεύεται από μία σημαντική αύξηση του ιξώδους σε σύγκριση με το ιξώδες των επίπεδων συσσωματωμάτων διπλού στρώματος (Montalvo *et al.* 1998, Bergmeier *et al.* 1999, Bergholtz and Wagner 1996). Αυτό οφείλεται στο ότι τα συσσωματώματα αυτά μπορούν και γλιστρούν το ένα κατά μήκος του άλλου χωρίς να παρουσιάζουν σημαντικές αντιστάσεις στη ροή τους, σε αντίθεση με τα σχηματιζόμενα MLV τα οποία σχηματίζουν σφιχτά συστήματα συσσωματωμάτων επιφανειοδραστικών.

Εντέλει αξίζει να αναφερθεί ότι σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις ότι η εφαρμογή κάθετης δύναμης μπορεί να οδηγήσει στο μετασχηματισμό των κυστιδίων σε ραβδοειδή μικκύλια (Mendes *et al.* 1997, Mendes *et al.* 1998). Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα δεν έχει υπάρξει μια σταθερή εικόνα για τη μετατροπή των μονοστρωματικών συστημάτων με την εφαρμογή πίεσης και οι λεπτομέρειες αυτών των δομικών αλλαγών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή σύνθεση και τη συγκέντρωση του εκάστοτε συστήματος (Richtering 2001).

### 1.1.3 Αυτογενής σχηματισμός των κυστιδίων

Μια σημαντική ερώτηση που αφορά τη σταθερότητα των κυστιδίων απαντήθηκε ήδη σε προηγούμενο υποκεφάλαιο, όπου διερευνήθηκε η διαδικασία σχηματισμού των κυστιδίων. Σε πολλές περιπτώσεις τα κυστίδια σχηματίζονται μόνο με τη χρήση εξωτερικής ενέργειας. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζονται τα κυστίδια είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την όλη διαδικασία ενώ και η θερμοδυναμική σταθερότητα των κυστιδίων αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα εάν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις τα κυστίδια δεν σχηματίζονται άμεσα αλλά μόνο κατόπιν της επιδράσεως ενός εξωτερικού διεγέρτη.

Έτσι πρέπει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι ο αυτογενής σχηματισμός των κυστιδίων είναι μία ιδιαίτερα σημαντική διεργασία, λόγω του ότι δεν απαιτείται η παρουσία ενός εξωτερικού διεγέρτη προκειμένου να αρχίσει η διαδικασία σχηματισμού των κυστιδίων. Όμως θα πρέπει να τονισθεί ότι σε κάθε περίπτωση δεν είναι ξεκάθαρος ο ορισμός της

αυτογενούς κυστιδιακής σύνθεσης, λόγω του ότι σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις για τη προετοιμασία των δειγμάτων είναι απαραίτητη η εφαρμογή εξωτερικής δύναμης στο σύστημα προκειμένου αυτό να γίνει ομογενές. Έτσι υπάρχει το ερώτημα του εάν η δύναμη που ασκείται στο διάλυμα κατά την ομογενοποίηση είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των παρατηρούμενων κυστιδίων ενώ χωρίς τη παρουσία των δυνάμεων αυτών δεν είναι σίγουρο αν θα σχηματίζονταν τα κυστίδια ή εάν σχηματίζοντο θα είχαν την ίδια μορφολογία.

Μία από τις πρώτες περιπτώσεις στις οποίες παρατηρήθηκε αυτογενής σχηματισμός κυστιδίων ήταν αυτή των επιφανειοδραστικών συστημάτων του dialkyl dimethyl ammonium όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα των αλογονούχων ριζών αντικαταστάθηκαν με αντισταθμιστικά ιόντα υδροξειδίων ή αλάτων του οξικού εστέρα (Ninham *et al.* 1983, Brady *et al.* 1984). Ο λόγος για τη διαφορετική συμπεριφορά του επιφανειοδραστικού με υδροξείδιο σε σχέση με αυτό που περιέχει αλογονούχες ρίζες είναι ότι το ιόν του υδροξειδίου παρουσιάζει πολύ υψηλότερη έλξη με το νερό και γι αυτό διανέμεται κατά μέσο όρο πιο μακριά από την φορτισμένη επιφάνεια του μικκυλίου. Έτσι η απωστική δύναμη μεταξύ των τερματικών ομάδων και επομένως όλης της περιοχής που βρίσκονται οι τερματικές δυνάμεις για τα επιφανειοδραστικά μόρια γίνεται μεγαλύτερη. Ακόμα δεν σχηματίζουν επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος αλλά παρουσιάζουν την τάση να σχηματίζουν κυστίδια. Σ αυτά τα συστήματα ακόμα και το μέγεθος των κυστιδίων μπορεί να ελεγχτεί με ελεγχόμενη προσθήκη οξέος, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του μεγέθους των παραγόμενων κυστιδίων (Brady *et al.* 1984, Talmon *et al.* 1983). Για τα ανιονικά επιφανειοδραστικά συστήματα παρόμοια εξάρτηση έχει παρατηρηθεί από το αντισταθμιστικό ιόν που υπάρχει στο διάλυμα. Εδώ έχει παρατηρηθεί ότι για παράδειγμα η αντικατάσταση του μονοσθενούς νατρίου με το δισθενές ασβέστιο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό κυστιδιακών δομών όπου το φαινόμενο έχει αποδοθεί στην ισχυρή δέσμευση του ασβεστίου στις τερματικές θειικές ομάδες, σχηματίζοντας κατά αυτό τον τρόπο ένα επιφανειοδραστικό με διπλή αλυσίδα (Hoffmann *et al.* 1999).

Μία άλλη περίπτωση αυτογενούς σχηματισμού κυστιδίων έχει αναφερθεί για υδατικά διαλύματα λιπαρών οξέων, όπου τα κυστίδια συντίθενται σε συνάρτηση με το pH (Gebicki and Hicks 1973, Gebicki and Hicks 1976, Hargreaves and Deamer 1978) με αποπρωτονίωση των λιπαρών οξέων. Τέτοιο σύστημα μπορεί να θεωρηθεί το ανιονικό

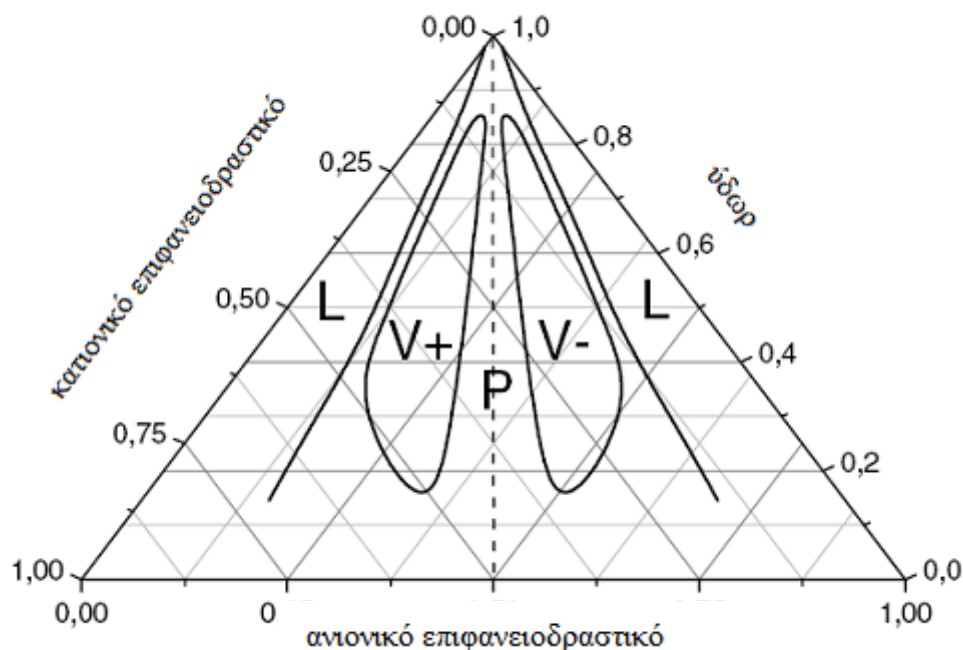
επιφανειοδραστικό των καρβοξυλίων το οποίο περιέχει ένα λιπαρό οξύ ως συνεπιφανειοδραστική ένωση. Αυξανόμενη συγκέντρωση σε λιπαρό οξύ έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τερματικών περιοχών που απαιτούνται ανά αμφίφιλο σωματίδιο. Έτσι η καμπυλότητα των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων γίνεται μικρότερη, έως ότου σχηματίζονται τα συσσωματώματα διπλού στρώματος. Το ολεϊκό οξύ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως συνεπιφανειοδραστικό σε ένα μίγμα αμφοτερικού με ανιονικό επιφανειοδραστικό, όπου για συγκεκριμένη αναλογία των δύο επιφανειοδραστικών σχηματίζονται μονοστρωματικά κυστίδια με εύρος συγκέντρωσης 0.2–5 wt% (Watanabe *et al.* 2001).

Μια κλασική περίπτωση αυτογενούς σχηματισμού κυστιδίων είναι αυτή των κατιονικών συστημάτων, όπου τα κυστίδια προκύπτουν αναμιγνύοντας κατιονικό με ανιονικό υποκαταστάτη. Γι αυτά τα κατιονικά συστήματα, ο σχηματισμός των κυστιδίων έχει παρατηρηθεί για ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών καταστάσεων (Kamenka *et al.* 1992, Kaler *et al.* 1989, Kaler *et al.* 1992, Herrington *et al.* 1993, Yacilla *et al.* 1996, Fukuda *et al.* 1990, Ambduhl *et al.* 1993, Kondo *et al.* 1995). Τα πιο διαδεδομένα μίγματα ανιονικών και κατιονικών κυστιδίων που έχουν μελετηθεί είναι αυτά των επιφανειοδραστικών μονής αλυσίδας. Παραδείγματα τέτοιων συστημάτων είναι τα μίγματα SDS/DTAB (Kamenka *et al.* 1992), cetyltrimethylammoniumtosylate (CTAT)/sodiumdodecylbenzenesulfonate (SDBS) (Kaler *et al.* 1989, Kaler *et al.* 1992) και CTAB/SOS (Herrington *et al.* 1993). Για κατιονικά διαλύματα χωρίς τη παρουσία άλατος, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός κοίλων ισοεδρικών συστημάτων (Dubois *et al.* 2001).

Η κοινή διαπίστωση για αυτά τα μίγματα είναι ότι για ισομοριακές συνθήκες, λαμβάνει χώρα καταβύθιση, ενώ όταν υπάρχει περίσσεια είτε του ανιονικού είτε του κατιονικού επιφανειοδραστικού, τότε σχηματίζονται σταθερά μονοστρωματικά κυστίδια. Το προϊόν συχνά μετατρέπεται σε κυστίδιο μετά από θέρμανση. Διαπιστώνεται ότι το διάγραμμα φάσεων για τέτοια μίγματα είναι συμμετρικό για τον άξονα της μοριακότητας ισορροπίας, όπου το μέγεθος της συμμετρίας και το εύρος της κυστιδιακής φάσης εξαρτώνται ισχυρά από το επιλεγόμενο κατιονικό και ανιονικό επιφανειοδραστικό (Σχήμα 1.5). Γενικά παρατηρείται ότι όσο διαφορετικό είναι το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων των δύο επιφανειοδραστικών, τόσο πιο ασύμμετρο είναι το διάγραμμα φάσεων

και τόσο θα διαφέρουν οι επεκτάσεις της κυστιδιακής φάσης σε κάθε πλευράς της γραμμής της μοριακότητας ισορροπίας. Η μετάβαση σε μικυλλιακή φάση η οποία βρίσκεται στα όρια του διαγράμματος φάσεων της κυστιδιακής φάσεως μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία μετάβαση πρώτης τάξεως, π.χ. συνοδευόμενη από μία μετάβαση μακροσκοπικής φάσεως, αλλά χωρίς μεταβολή φάσεως. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η περίπτωση του κατιονικού συστήματος CTAB/SOS σε εξάρτηση με την ολική συγκέντρωση των αμφίφιλων σωματιδίων (Yatcilla *et al.* 1996).

Παρόλα αυτά υπάρχει επίσης η πιθανότητα να μην σχηματιστεί ίζημα για ισομοριακά κατιονικά μίγματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέτοια συμπεριφορά φάσεων έχει παρατηρηθεί για τα μίγματα βρωμιούχου αλκυλτριαϊθυλαμμωνίου και άλκυλοθειώδους νατρίου όπου οι ανθρακικές αλυσίδες είναι με οχτώ ή δέκα άτομα άνθρακα και για μακρύτερες αλυσίδες του κατιονικού επιφανειοδραστικού όταν αναμιγνύεται με octylsulfate (Chen *et al.* 2002). Η τάση για καταβύθιση αυξάνεται σε συνάρτηση με το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων και είναι πιο εμφανής στις περιπτώσεις εκείνες όπου οι ανθρακικές αλυσίδες έχουν παρόμοιο μήκος σε αντίθεση με τις περιπτώσεις όπου υπάρχουν μεγάλες διαφορές στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Επιπλέον η φύση της τερματικής ομάδας έχει σημαντική επίδραση στο σχηματισμό των ιζημάτων, όπως για παράδειγμα στο προαναφερθέν παράδειγμα: η αντικατάσταση του βρωμιούχου αλκυλτριαϊθυλαμμωνίου με αλκυλτριμεθυλαμμώνιο οδηγεί στο σχηματισμό ιζημάτων ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Εντέλει η τάση για σχηματισμό ιζημάτων εξαρτάται ισχυρά από την ιδιότητα του συστήματος να σχηματίζει μια σταθερή κρυσταλλική διάταξη των μορίων του κατιονικού και ανιονικού επιφανειοδραστικού και αυτή η τάση μπορεί να μειωθεί με τη μείωση των αποτελεσματικών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων τερματικών ομάδων, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του ογκωδέστερου τριαϊθυλαμμωνίου.



**Σχήμα 1.5.** Διάγραμμα φάσεων μίγματος κατιονικού και ανιονικού επιφανειοδραστικού συστήματος.

Παρόλα αυτά τα κυστίδια δεν σχηματίζονται μόνο από μίγματα κατιονικών επιφανειοδραστικών με μονή ανθρακική αλυσίδα. Είναι επίσης πιθανό η μία (Kihara *et al.* 1993) ή και οι δύο (Szonyi and Watzke 1993, Esumi 1994, Regev and Khan 1996) από τις αλυσίδες να έχουν την ομάδα  $CF_2$ . Μία άλλη πιθανότητα είναι να υπάρχει ένα μίγμα από ένα επιφανειοδραστικό με διπλή και ένα επιφανειοδραστικό με μονή ανθρακική αλυσίδα, όπως είναι για παράδειγμα η περίπτωση του DDAB/SDS (Kondo *et al.* 1995, Marques *et al.* 1998, Marques *et al.* 1999), ή ακόμα και με δύο επιφανειοδραστικά με διπλή ανθρακική αλυσίδα όπως είναι η περίπτωση του DDAB/AOT (Caria and Khan 1996). Επίσης υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ένα «δίδυμο» επιφανειοδραστικό όπως είναι το bis(hexadecyldimethyl ammonium) alkane, μαζί με ένα αντίθετα φορτισμένο μονής αλυσίδας επιφανειοδραστικό (Bhattacharya and De 1999). Οι δυνατότητες τέτοιων κατιονικών συστημάτων έχουν πρόσφατα αναλυθεί εκτενέστερα (Tondre and Caillet 2001). Στενά συνδεδεμένα με τα

κατιονικά συστήματα είναι τα μίγματα διπολικών και ανιονικών επιφανειοδραστικών συστημάτων. Σε τέτοια μίγματα το δίπολο επιφανειοδραστικό μπορεί να πρωτονιωθεί μερικώς (είτε άμεσα από το υδατικό διάλυμα είτε με κάποιο προστιθέμενο οξύ) και έτσι να σχηματίσει ένα δραστικό κατιονικό μίγμα, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό κυστιδίων (Watzke 1993).

Η επέκταση της κυστιδιακής φάσης σε μίγματα κατιονικών επιφανειοδραστικών σε γενικές γραμμές εξαρτάται από τον τύπο των αντισταθμιστικών ιόντων που είναι παρόντα στο διάλυμα. Ένα ανώτατο όριο συγκέντρωσης για τη παρουσία των μονοστρωματικών κυστιδίων επιτυγχάνεται όταν αρχίζουν τα κυστίδια να είναι στενά πακεταρισμένα στο χώρο (Herve *et al.* 1993, Kaler *et al.* 1992). Εδώ ο κύριος παράγοντας είναι το μέγεθος των κυστιδίων το οποίο ελέγχεται από τη προτιμώμενη καμπύλωση των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος, ενώ και η δραστική πυκνότητα πακεταρίσματος εξαρτάται ισχυρά από τις ενδοκυστιδιακές αλληλεπιδράσεις. Από τη στιγμή που η κύρια αιτία αλληλεπίδρασης των κατιονικών μιγμάτων είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Είναι αναμενόμενο ότι η ιονική ισχύς και η φύση των αντισταθμιστικών ιόντων θα έχουν πολύ σημαντική επιρροή. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση ενός ιόντος χλωρίου από βρώμιο σε μίγματα dodecyltrimethylammoniumhalide και SDBS οδηγεί σε αύξηση περισσότερων εκ του ενός παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό των κυστιδίων (Soderman *et al.* 1997). Αυτή η επίδραση μπορεί να εξηγηθεί από το ότι τα ιόντα του βρωμίου είναι πιο κοντά στην επιφάνεια των αμφίφιλων μορίων και έτσι μειώνεται η ενδοκυστιδιακή ηλεκτροστατική απόθιση.

Επίσης πρέπει να προστεθεί ότι πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα κατιονικά κυστίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για το σχηματισμό κοίλων σφαιρών από διοξείδιο του πυριτίου. Με καταλυόμενη από οξύ υδρόλυση του τετραμεθοξυλανίου (TMOS), σχηματίζονται κοίλα σωματίδια από διοξείδιο του πυριτίου με πάχος κελύφους 1-2 nm και με διάμετρο πυρήνα ίδιο με εκείνο των κυστιδίων που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα παρασκευής τους (Hentze *et al.* 2003).

Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάμιξη συμβατικών ανιονικών και κατιονικών επιφανειοδραστικών οδηγεί όχι μόνο στη σχηματισμό ενός διπολικού επιφανειοδραστικού αλλά και ενός ίσου ποσού άλατος το οποίο σχηματίζεται από τα

αντισταθμιστικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι τέτοια συστήματα έχουν επαρκή ιοντική ισχύ και τυπικά βρίσκονται υπό συνθήκες όπου οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αντιμετωπίζονται επαρκώς.

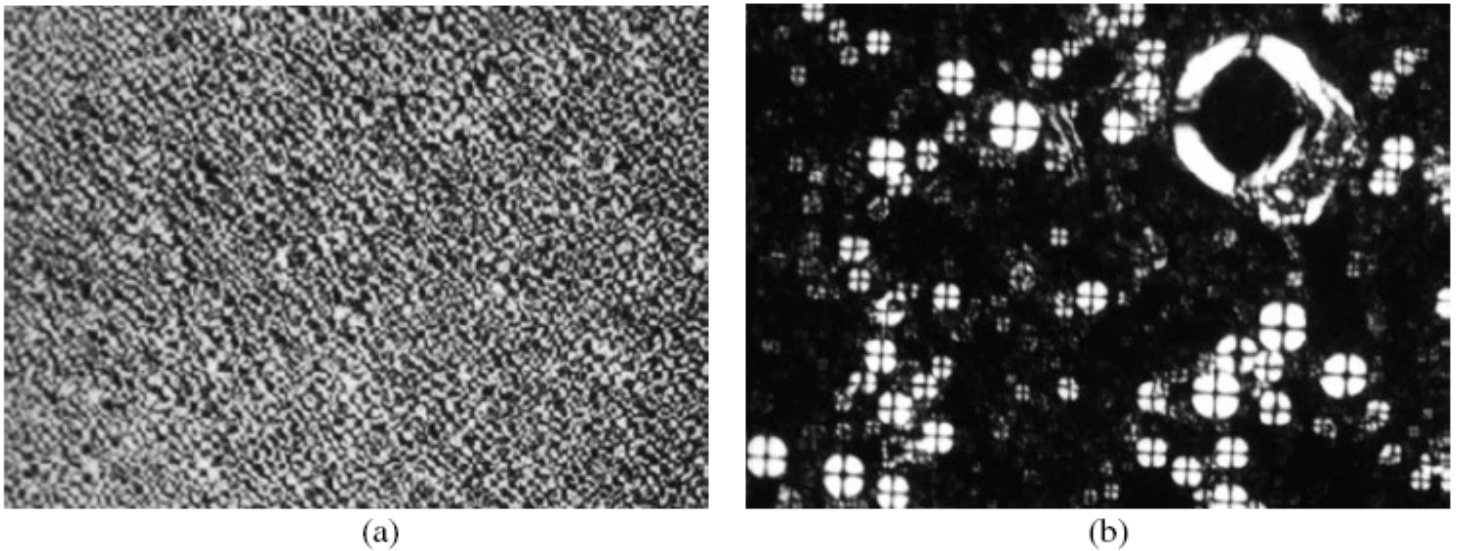
Παρόλα αυτά είναι πιθανό να υπάρχουν συστήματα κάτω από αυτές τις συνθήκες χωρίς τη παρουσία των επιπλέον αλάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ανάμιξη ενός οξέος ενός ανιονικού επιφανειοδραστικού με το υδροξείδιο του κατιονικού επιφανειοδραστικού. Όταν αυτά συνδυάζονται σχηματίζουν νερό. Τέτοια ελεύθερα από άλατα διπολικά επιφανειοδραστικά συστήματα μπορεί να παρουσιάζουν μεγαλύτερη περιοχή κυστιδίου στο διάγραμμα φάσεων από τα αντίστοιχα με το άλας στο διάλυμα τους (Dubois *et al.* 2001, Brasher *et al.* 1995).

Σε άμεση σύνδεση με τα διπολικά μίγματα είναι τα συστήματα εκείνα στα οποία ο ένας από τους ιονικούς υποκαταστάτες αντικαθίσταται από ένα υδρόφοβο ιόν, (το οποίο αυτοτελές δε μπορεί να σχηματίσει μικύλλια, αλλά σε μίγμα με ένα αντίθετα φορτισμένο επιφανειοδραστικό δρα με όμοιο τρόπο με το αντίστοιχα φορτισμένο μόριο επιφανειοδραστικού του οποίου τη θέση έχει καταλάβει στο μίγμα). Μια τέτοια κατάσταση παρατηρείται σε μίγματα του CTAB με sodium 3-hydroxy-2-naphthoate (Mishra *et al.* 1993, Hassan *et al.* 1996, Hassan *et al.* 1996) ή με cetyltrimethylammonium 5-methyl salicylate (Lin *et al.* 1994). Μία συστηματική μελέτη (Buwalda *et al.* 2000) πάνω στο alkyltrimethylammonium 5-ethyl salicylate, όπου οι αλκυλικές αλυσίδες dodecyl (C12), tetradecyl (C14), και hexadecyl (C16) χρησιμοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι για όλα αυτά τα επιφανειοδραστικά μόρια ο πρώτος τύπος συσσωματώματος ο οποίος σχηματίστηκε με αυξανόμενη συγκέντρωση ήταν μονοστρωματικά κυστίδια (UV) και όχι μικύλλια όπως συμβαίνει συνήθως με τα επιφανειοδραστικά. Έτσι αντί να παρατηρηθεί η ύπαρξη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου (CMC), διαπιστώθηκε η ύπαρξη κρίσιμης συγκέντρωσης κυστιδίου (CVC). Με περαιτέρω αύξηση της συγκεντρώσεως διαπιστώθηκε μετατροπή των κυστιδίων από UV σε MLV, η οποία συμβαίνει για επιφανειοδραστικά με μέγεθος αλυσίδας της τάξεως των C14 και C16, ενώ για μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες της τάξεως των παρατηρήθηκε ο σχηματισμός συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Στο σημείο που πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μία κατάσταση στην άλλη δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων αλλά υπάρχει αύξηση στην θολότητα του διαλύματος.



Σε μελέτες που έγιναν στο σύστημα CTA/HNC διαπιστώθηκε συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη η οποία παρατηρήθηκε με τα μίγματα δίπολων επιφανειοδραστικών. Έτσι με Αυξανόμενη συγκέντρωση HCN αρχικά διαπιστώθηκε θολότητα στο διάλυμα, μετά σχηματίστηκε ελαστικό ζελατινοειδές θολό διάλυμα και στο τέλος στην περιοχή της ισομοριακότητας δημιουργείται η κυστιδιακή φάση από πυκνά πακεταρισμένα πολυστρωματικά κυστίδια. Για ένα τέτοιο σύστημα έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη άλατος (για παράδειγμα το ποσό του άλατος το οποίο προκύπτει από την ανάμιξη των δύο επιφανειοδραστικών ενώσεων χωρίς να χρησιμοποιούνται τα οξικά/υδροξυλικά παράγωγα τους) έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές τόσο στην μικροδομή τους όσο και στη μακροσκοπική συμπεριφορά τους σε μεγάλο βαθμό. Για παράδειγμα έχει διαπιστωθεί ότι σε σύστημα το οποίο περιέχει άλας σε ισομοριακές συνθήκες εκτός από κυστίδια περιέχει και συσσωματώματα διπλού στρώματος αλλά και σωληνοειδή σωματίδια. Αυτό οδηγεί σε μικρότερης ισχύος ελαστικές ιδιότητες και δεν υπάρχει πλέον αυξημένη πίεση στην ελαστικότητα των δομών (Horbaschek *et al.* 1998). Περαιτέρω μελέτες σε σύστημα CTA/HNC χωρίς την παρουσία άλατος έχουν δείξει τη μετάβαση από κυστίδια σε σωληνοειδή μικύλλια, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Με αύξηση της θερμοκρασίας, με την προσθήκη επιφανειοδραστικού και με την άσκηση εξωτερικής δύναμης. Αυτό το φαινόμενο έχει εξηγηθεί ως το αποτέλεσμα μια διαδικασίας αποσυντονισμού των αντίθετα φορτισμένων αμφίφιλων σωματιδίων, που οδηγεί σε επιφανειακή αλλοίωση σε πολύ μεγάλο βαθμό (Narayanan *et al.* 2002).

Με παρόμοιο τρόπο είναι δυνατό να ελεγχθεί το μέγεθος των συσσωματωμάτων με συστηματικό τρόπο μεταβάλλοντας την υδροφοβικότητα του αντισταθμιστικού ιόντος, όπως για παράδειγμα μπορεί πού εύκολα να γίνει στην περίπτωση των αντισταθμιστικών ιόντων του CTAB. Όσο πιο ογκώδες είναι το αντισταθμιστικό ιόν, τόσο λιγότερο καμπυλωμένο είναι το σχήμα του συσσωματώματος. Για παράδειγμα σε αραιά διαλύματα του perfluorodecanoate έχει διαπιστωθεί ότι η αντικατάσταση του τετραμέθυλαμμωνίου με βουτυλτριμέθυλαμμωνιο ή διβουτυλδιμέθυλαμμωνιο έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση από σωληνοειδή μικύλλια σε μονοστρωματικά κυστίδια (Regev *et al.* 2001).



**Σχήμα 1.6.** Απεικονίσεις φάσεων που περιέχουν πολυστρωματικά κυστίδια (MLV) με σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. (a) απεικόνιση δείγματος αποτελούμενου από 15 wt% SDS (sodium dodecyl sulfate), 7.5 wt% βουτανόλη και 70 wt% δεκάνιο σε 7.5 wt% νερό (χαρακτηριστική περίπτωση φάσεως αντίστροφου MLV, (b) «μαλτέζικοι σταυροί» οι οποίοι είναι το τυπικό σχήμα που παρουσιάζουν μονοστρωματικά κυστίδια σταγονοειδούς μορφής (spherulites) σε ένα δείγμα αποτελούμενο από 8 wt% SDS, 15 wt% πεντανόλη και 38.5 wt% δεκάνιο σε νερό.

Κυστίδια επίσης παρατηρούνται στην περιοχή αραιού διαλύματος των δυαδικών διαγραμμάτων φάσεως των ανιονικών μονής αλυσίδας επιφανειοδραστικών όπως είναι τα  $C_{12}E_4$ , και η περιοχή ονομάζεται  $L_a^+$  (Jonstromer and Strey 1992, Olsson *et al.* 1996) και σ αυτή τη περιοχή ο σχηματισμός των κυστιδίων εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Τέτοια κυστίδια μπορούν να σταθεροποιηθούν με τη προσθήκη ενός άκαμπτου μορίου όπως είναι η χοληστερόλη (Hofland *et al.* 1993), με την ανάμιξη με ένα ιονικό επιφανειοδραστικό (Montalvo *et al.* 2000), ή με τη προσθήκη συνεπιφανειοδραστικού όπως είναι η βενζυλική αλκοόλη (Montalvo *et al.* 1998). Παρόμοια συμπεριφορά φάσεων έχει παρατηρηθεί για τις εθοξυλομένες υπέρφθοροκαρβονικές αλκοόλες, οι οποίες σχηματίζουν μονοστρωματικά κυστίδια με μέγεθος 100-400 nm στο αραιό διαλυματικό εύρος του διαγράμματος φάσεων (Wurtz and Hoffmann 1995).

Η παρουσία ενός συνεπιφανειοδραστικού (π.χ. μία αλειφατική αλκοόλη ή αμίνη) έχει αναφερθεί πως διευκολύνει το σχηματισμό των κυστιδίων για μια ποικιλία διαφορετικών συστημάτων (Schomacker and Strey 1994, Ekwall *et al.* 1969, Regev and Khan 1996, Auguste *et al.* 1997, Gomati *et al.* 1987, Strey *et al.* 1990, Jonsson and Wennerstrom 1987, Munkert *et al.* 1992, Thunig *et al.* 1992, Radlinska *et al.* 1990, Schepers *et al.* 1993, Ristori *et al.* 1996, Okamura *et al.* 1996, Hoffmann *et al.* 1994, Warnheim *et al.* 1987, Regev and Khan 1994). Παρόλα αυτά θα πρέπει να σημειωθεί ότι σχεδόν για όλα αυτά τα συστήματα υπάρχει η τάση να σχηματίζουν μεγάλα πολυστρωματικά κυστίδια τα οποία αναγνωρίζονται εύκολα με χρήση πολωμένου μικροσκοπίου, όπου παρατηρείται η ύπαρξη τυπικών δομών για τέτοια συστήματα τα οποία είτε είναι αρκετά ομογενείς δομές σε μαρμαροειδούς ανάγλυφο (Σχήμα 1.6a) είτε με μορφή σταυρών της Μάλτας, δομή τυπική για σφαιρουλίτες (Σχήμα 1.6b) (Regev and Guillemet 1999, Gomati *et al.* 1987, Platz *et al.* 1994).

Ο σχηματισμός κυστιδίων μπορεί επίσης να ξεκινήσει με τη προσθήκη αμφίφιλων μορίων με πολυμερισμένες τερματικές ομάδες όπως για παράδειγμα με τη προσθήκη στεαριλικού αλκοολικού μονοαιθέρα με τερματική ομάδα μοριακού βάρους 5000 σε διάλυμα επιφανειοδραστικού (Joannic and Aunray 1997). Λιπίδια τροποποιημένα κατά αυτό τον τρόπο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση κυστιδίων από φωσφολιπίδια (Takeoka *et al.* 2000).

Αυτογενής σχηματισμός μονοστρωματικών και πολυστρωματικών κυστιδίων έχει επίσης παρατηρηθεί και από κατιονικά επιφανειοδραστικά του σιλοξανίου μετά από προσθήκη αλάτων με ισχυρά δεσμευμένα αντισταθμιστικά ιόντα (Lin *et al.* 1993).

Ένα άλλο ενδιαφέρον σύστημα στο οποίο παρατηρείται αυτογενής σχηματισμός κυστιδίων είναι σε άκαμπτα σωληνοειδούς μορφής αμφίφιλα σωματίδια τα οποία περιέχουν p-φαινυλομάδες στο υδρόφοβο τμήμα τους και ένα άμινο-διέθυλ-καρβοξυλικό οξύ στην τερματική ομάδα. Για τέτοια αμφίφιλα μόρια ο σχηματισμός κυστιδίων έχει παρατηρηθεί μετά από την ανάμιξη τους με octyl D-glucopyranoside μετά από διάλυση, όπου τα μόρια του glucopyranoside απομακρύνεται από το διάλυμα (Tedesco *et al.* 1999, Sidorov *et al.* 1999).

Τέλος θα πρέπει να τονισθεί ότι αυτογενής σχηματισμός κυστιδίων δεν παρατηρείται μόνο σε υδατικά διαλύματα, αλλά έχει παρατηρηθεί και για μίγματα με sucrose

monoalkanoate και hexaethyleneglycol hexadecyl ether σε δεκάνιο (Kunieda *et al.* 1993) και για οργανικούς διαλύτες με μεγάλες αλυσίδες, βάσεις Schiff και τα οργανομεταλλικά τους σύμπλοκα (Wang *et al.* 2000).

Μία ενδιαφέρουσα παράμετρος στο σχηματισμό των κυστιδίων είναι το πώς λαμβάνει χώρα στο διάγραμμα φάσεων η μετάβαση από τα μικυλλιακά συσσωματώματα σε κυστίδια. Δηλαδή αν γίνεται μία μετάβαση πρώτης τάξεως ή όχι. Στις περισσότερες των περιπτώσεων παρατηρείται μία περιοχή δύο φάσεων στην οποία η μικυλλιακή και η κυστιδιακή φάση είναι διαχωρισμένες μακροσκοπικά. Παρόλα αυτά υπάρχουν και περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα σε κατιονικά/ανιονικά μείγματα του DTAC με SDBS, όπου έχει παρατηρηθεί μία συνεχής μετάβαση από μικύλλια σε κυστίδια με τη χρήση της τεχνικής σκέδασης του φωτός, NMR και φθορισμομετρίας (Soderman *et al.* 1997).

Μία ενδιαφέρουσα προσέγγιση που μπορεί να υπάρξει προκειμένου να ελεγχθεί αν ο σχηματισμός των κυστιδίων πραγματοποιείται στιγμιαία και για να αποκτηθούν πληροφορίες όσον αφορά τη θερμοδυναμική σταθερότητα του συστήματος είναι αυτή που στηρίζεται στην επί τόπου παρασκευή των επιφανειοδραστικών συστημάτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν κάποιος ξεκινήσει από ένα απλό σύστημα και μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων αλλάξει τη δομή του ώστε να σχηματίσει ένα συσσωμάτωμα διπλού στρώματος. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος είναι ότι το νεοπαρασκευασθέν σύστημα μπορεί να παραχθεί χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής δύναμης, αφού συνήθως η δομή του συσσωματώματος διπλού στρώματος σε αυτές τις περιπτώσεις σχηματίζεται υπό την επίδραση δυνάμεων διαχύσεως.

Παράδειγμα τέτοιας πειραματικής διαδικασίας είναι το υδατικό διάλυμα 100 mM TDMAO (τετραδέκυλο-διμέθυλο-αμμώνιο οξείδιο) και 220 mM εξανόλης, το οποίο σχηματίζει ένα ιστροπικό μίγμα με μία μικρού ιξώδους φάση  $L_3$  (σπογγοειδής φάση). Αν σε μία τέτοια φάση  $L_3$  προστεθεί ένας εστέρας που υδρολύεται εύκολα, το οξύ που σχηματίζεται θα πρωτονιώσει αμέσως το επαμφοτερίζον TDMAO, σχηματίζοντας έτσι το κατιονικό επιφανειοδραστικό TDMAOH<sup>+</sup> σύμφωνα με την αντίδραση:

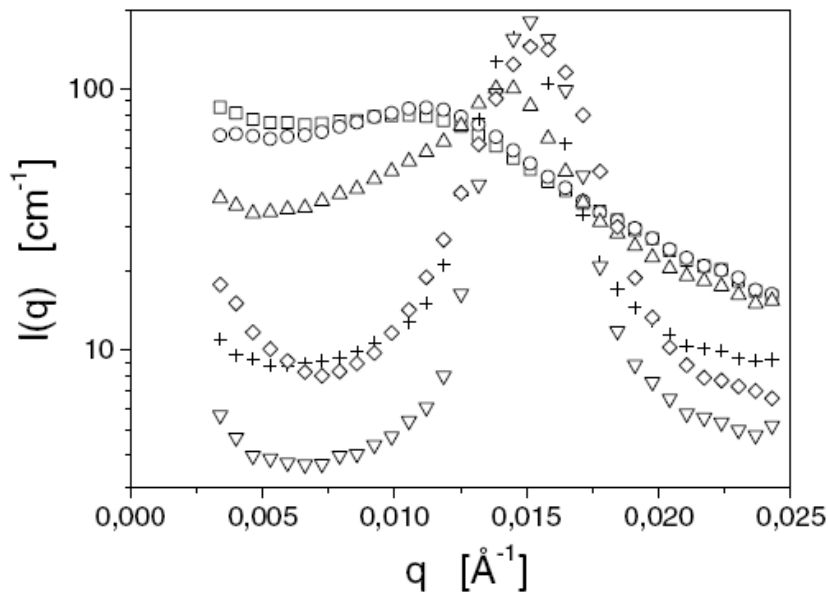


Παρόλα αυτά η παρουσία μικρών ποσοτήτων του  $\text{TDMAOH}^+$  (<1% στο μίγμα του επιφανειοδραστικού) μπορεί να καταστήσει τη φάση  $L_3$  ασταθή και σε αντίθεση με το διάγραμμα φάσεων της συμβατικής παρασκευαστικής πορείας, εδώ υπάρχει μία φάση από MLV με ιδιαίτερα υψηλό ιξώδες. Συμβατική παρασκευαστική πορεία είναι εκείνη στην οποία τα συστατικά ζυγίζονται και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες, αναμιγνύονται υπό έντονη ανάδευση και στη συνέχεια αφήνονται σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Έτσι σε ένα τέτοιο δείγμα το οποίο περιέχει 10% w/v  $\text{TDMAOH}^+$ , το οποίο έχει παραχθεί με προσθήκη και υδρόλυση 10 mM methyl formiate, παρατηρείται μια φάση με χαμηλό ιξώδες και την τυπική υφή των μεμβρανοειδών φάσεων. Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπιστώνεται ότι η φάση αυτή αποτελείται από επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος (Bergmeier *et al.* 1988). Μετά το πέρας της αντιδράσεως αυτής πραγματοποιήθηκαν πειράματα SANS (Σχήμα 1.7), τα οποία δείχνουν ότι η προσθήκη του methyl formiate αφήνει άθικτη την αρχική δομή  $L_3$ . Ωστόσο καθώς η υδρόλυση προχωρά, σχηματίζεται μια κορυφή συσχέτισης στην μεμβρανική φάση, η οποία με το πέρας του χρόνου γίνεται και οξύτερη, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με την καλύτερη τοποθέτηση της μεμβρανικής φάσης στο χώρο. Μετά από έντονη ανάδευση του δείγματος, η κορυφή συσχέτισης διευρύνεται ξανά. Την ίδια ώρα, οι αλλαγές που προκαλούνται από την ανάδευση έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του δείγματος από ένα διάλυμα χαμηλού ιξώδους σε ζελατινοειδές. Με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας παγωμένου θραύσματος αποδεικνύεται ότι το αναδευμένο μείγμα περιέχει διασκορπισμένα MLV με διαμέτρους της τάξεως των 0.5–2  $\mu\text{m}$  (Bergmeier *et al.* 1988).

Προφανώς σε αυτό το σύστημα, τόσο οι δομές των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος όσο και των MLV είναι σταθερές για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως έχει διαπιστωθεί από δομές που έχουν διατηρηθεί για χρονικό διάστημα πολλών μηνών χωρίς να υπάρξουν αξιοσημείωτες δομικές αλλαγές. Στην πραγματικότητα η κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο από τη στιγμή που το σύστημα αυτό είναι πιθανό να εκτεθεί σε εξωτερικές δυνάμεις. Εάν όντως συμβεί κάτι τέτοιο, τότε τα MLV που υπάρχουν αρχικά, όχι μόνο γίνονται μικρότερα, αλλά τελικά μετατρέπονται σε SUV με

διάμετρο της τάξεως των 100-200 nm (Hoffmann *et al.* 1998). Παρόλα αυτά έχει διαπιστωθεί ότι ακόμα και αυτή η τρίτη κατάσταση είναι σταθερή στο χρόνο. Στην περίπτωση αυτή μέχρι στιγμής δεν έχει αποδειχθεί ποια από τις τρεις διαφορετικές δομικές καταστάσεις είναι η πιο σταθερή θερμοδυναμικά, και εξυπηρετεί ως παράδειγμα του ότι η δομή των κυστιδίων εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το ιστορικό όλων των παραγόντων, και ειδικότερα των εξωτερικών δυνάμεων, που ασκούνται και επηρεάζουν το αμφιφιλικό σύστημα.



**Σχήμα 1.7.** Ο μέσος όρος της ακτινικής πυκνότητας SANS σε συνάρτηση με το παράγοντα διάχυσης  $q$  για το σύστημα 100 mM TDMAO/220 mM 1-hexanol σε  $D_2O$  πριν και μετά την προσθήκη 10 mM methylformiate.  $\square$ : αρχική φάση  $L_3$ ,  $\circ$ : αμέσως μετά την προσθήκη του methyl formiate,  $\Delta$ : μετά από 25 λεπτά,  $+$ : μετά από 65 λεπτά,  $\blacktriangledown$ : μετά από 28 ώρες;  $\blacklozenge$ , μετά από ανάδευση.

Μια παρόμοια κατάσταση έχει απαντηθεί και σε μίγματα του επαμφοτερίζοντος TDMAO και του ανιονικού sodium dodecyloligoethoxysulfate. Όταν ένα τέτοιο σύστημα πρωτονιωθεί με υδρόλυση του methyl formiate, σχηματίζεται ένα ζεύγος από κατιονικό και ανιονικό επιφανειοδραστικό. Παρόλα αυτά από τη χημική αντίδραση, επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε κυστίδια

σχηματίζονται μόνο με την επίδραση εξωτερικής δύναμης (Hao *et al.* 2000). Παρόμοιο αποτέλεσμα έχει παρατηρηθεί και για το κατιονικό/ανιονικό σύστημα του ΤΤΑ με λαυρικό οξύ. Χωρίς την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, σχηματίζονται επίπεδες μεμβράνες, ενώ με την επίδραση τους παρατηρείται ο σχηματισμός MLV (Hoffmann *et al.* 2001). Έτσι είναι πιθανόν ένας μεγάλος αριθμός κυστιδίων που έχει αναφερθεί ότι σχηματίζονται αυτογενώς, στην πραγματικότητα τα κυστίδια να σχηματίζονται λόγω της επίδρασης εξωτερικών δυνάμεων που είναι παρούσες κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης του αντιδρώντος συστήματος.

Παρόλα αυτά θα πρέπει να αναφερθεί ότι η προετοιμασία με χημικές αντιδράσεις δεν πρέπει να αποκλείει το ενδεχόμενο του σχηματισμού κυστιδίων με καθαρά μεθόδους διαχύσεως. Αυτό έχει αποδειχθεί από τα μίγματα του TDMAO/NaHNC(3-hydroxynaphthalene-2-carboxylate)/formic acid/νερό, όπου ο σχηματισμός κυστιδίων όχι μόνο παρατηρήθηκε σε συμβατικά παρασκευαζόμενα δείγματα αλλά και όταν οι φάσεις σχηματίζονταν με την αντίδραση υδρολύσεως του methyl formiate (Horbaschek *et al.* 2002).

#### 1.1.4 Θερμοδυναμική σταθερότητα

Το γεγονός του ότι ο αυτογενής σχηματισμός των κυστιδίων λαμβάνει χώρα για ένα μεγάλο εύρος επιφανειοδραστικών συστημάτων, αυτό δε σημαίνει πως σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα κυστίδια τα οποία σχηματίζονται θα είναι θερμοδυναμικά σταθερά. Το θέμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των κυστιδίων είναι ένα πεδίο υψηλών αντιπαραθέσεων (Laughlin 1997), αλλά υπάρχουν τα στοιχεία τα οποία αποδεικνύουν ότι σε ορισμένες τα κυστίδια μπορούν όντως να βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Σχεδόν σε όλες αυτές τις περιπτώσεις που αναφερθήκαν προηγουμένως, η ομογενοποίηση των δειγμάτων είναι απαραίτητη, και αυτό υποδεικνύει ότι αυτά τα δείγματα υπόκειντο την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις σε πολύ μικρό βαθμό. Έτσι παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να πραγματοποιηθούν και άλλα πειράματα τα οποία να απαντούν με περισσότερες λεπτομέρειες στο ερώτημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των κυστιδίων που διερευνώνται. Μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση έχει αναφερθεί για το δυαδικό σύστημα

επιφανειοδραστικών του GM<sub>3</sub>, όπου ο αυτογενής σχηματισμός μονοστρωματικών κυστιδίων (διαμέτρου ≈50 nm) μπορεί να αντιστραφεί με θερμοκρασιακές μεταβολές (Cantu *et al.* 1990, Cantu *et al.* 1991, Cantu *et al.* 1994). Πιο πρόσφατα, έχει επίσης παρατηρηθεί θερμικά αντιστρεπτός σχηματισμός πολυστρωματικών κυστιδίων ο οποίος λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου σε μείγμα tetradecyldimethylamine oxide με hexylacetate το οποίο έχει προηγουμένως υποστεί θέρμανση (Gradzielski *et al.* 2001).

Μια παρόμοια θερμικά αντιστρεπτή διαδικασία σχηματισμού κυστιδίων έχει βρεθεί για συμπολιμερισμένα κυστίδια των PS-*b*-PAA σε διάφορα πολικά μίγματα διαλυτών. Στις περιπτώσεις αυτές, τα κυστίδια όχι μόνο σχηματίζονται με θερμικά αντιστρεπτές διαδικασίες, αλλά και το μέγεθος τους ελέγχεται είτε με τη θερμοκρασία είτε με τη σύνθεση του διαλύτη (Luo and Eisenberg 2001). Με μίγματα διαλυτών dioxane/THF/H<sub>2</sub>O ή DMF/THF/H<sub>2</sub>O έχει παρατηρηθεί ότι το μέγεθος του κυστιδίου μπορεί να μεταβληθεί αντιστρεπτά αλλάζοντας τη σύνθεση του διαλύτη, π.χ. αυξάνοντας την ποσότητα του νερού, παρατηρείται αύξηση στο μέγεθος των κυστιδίων (Choucair *et al.* 2003). Σε αυτό το προφανώς θερμοδυναμικά σταθερό σύστημα, η αύξηση της ποσότητας του νερού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαπεφαινιακής ενέργειας με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κυστιδίων. Για το σύστημα αυτό έχει βρεθεί ότι το μεγάλο μέγεθος των κυστιδίων έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη κατανομή μεγέθους, ενώ αντίθετα για μικρό μέγεθος κυστιδίων υπάρχει στενή κατανομή (Luo and Eisenberg 2001). Μια άλλη περίπτωση αντιστρεπτά σχηματιζόμενων κυστιδίων έχει αναφερθεί για διαλύματα ODMAO (όρθο-διμέθυλ-αμινοξείδιο) σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις 50-150 mM. Τα κυστίδια σχηματίζονται όταν περίπου το 50% του ODMAO έχει πρωτονιωθεί από ισχυρό οξύ (HCl). Σε αυτό το σύστημα, αντιστρεπτή σύνθεση και αποσύνθεση κυστιδίων έχει παρατηρηθεί με μεταβολή του pH (Kawasaki *et al.* 2002).

Σε γενικές γραμμές μπορεί να ειπωθεί ότι η αντιστρεπτή σύνθεση και αποσύνθεση των κυστιδίων αποτελεί ισχυρή ένδειξη θερμοδυναμικής σταθερότητας.

#### 1.1.5 Θεωρητική εξήγηση του αυτογενούς σχηματισμού των κυστιδίων

Η εξήγηση του φαινομένου του αυτογενούς σχηματισμού των κυστιδίων δεν έχει ακόμα εδραιωθεί πλήρως και είναι ακόμα στο στάδιο της διερεύνησης. Η εξήγηση των



πολυστρωματικών κυστιδιακών συστημάτων είναι δύσκολη και μέχρι τώρα έχουν αναλυθεί κυρίως οι περιπτώσεις των μονοστρωματικών κυστιδιακών συστημάτων. Η περισσότερο αναλυμένη και καλύτερα κατανοητή είναι η περίπτωση όπου τα κυστίδια σχηματίζονται από μίγμα επιφανειοδραστικών ουσιών. Με βάση την ελαστικότητα της καμπυλότητας του αμφίφιλου συσσωματώματος διπλού στρώματος, μπορεί ναδειχθεί ότι είναι δυνατόν να επιτευχθεί ενεργειακή σταθεροποίηση των κυστιδίων. Μια πρώτη εξήγηση με βάση το μοντέλο καμπυλότητας δόθηκε από τον Helfrich (Helfrich 1986), όπου δίνεται κατανομή μεγέθους σε σχέση με την ακτίνα του κυστιδίου από την παρακάτω εξίσωση, όπου  $R^2$  είναι το τετράγωνο της ακτίνας.

$$f(R) = \frac{8R^3}{\langle R^2 \rangle^2} \exp(-2R^2 / \langle R^2 \rangle) \quad (6)$$

Περαιτέρω επεκτάσεις της ανάλυσης αυτής όπου λήφθηκε υπόψη με πολλαπλή ανάλυση ισορροπίας έδειξαν ότι ο προ-εκθετικός παράγοντας στην εξίσωση (6) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από υποθέσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς ενώ ο εκθετικός παράγοντας είναι σε ακολουθία (Herve *et al.* 1993, Morse and Milner 1995, Bergstrom and Eriksson 1998).

Στη περίπτωση των κατιονικών/ανιονικών επιφανειοδραστικών μιγμάτων έχειδειχθεί πως σε συνάρτηση με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο διαφορετικών αμφίφιλων, η σύνθεση μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού μέρους των στρωμάτων που σχηματίζουν το συσσωμάτωμα διπλού στρώματος θα διαφέρει και αυτή ή ασύμμετρη σύνθεση μπορεί να οδηγήσει σε μία αποτελεσματική αυτογενή καμπύλωση των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Ο μηχανισμός αυτός προβλέπει την ύπαρξη ενεργειακά σταθεροποιημένων κυστιδίων (Safran and MacKintosh 1991, Safran *et al.* 1991).

Επεκτάσεις του μοντέλου της ενέργειας καμπύλωσης έχουν χρησιμοποιηθεί προκειμένου να πραγματοποιηθούν θεωρητικοί υπολογισμοί για τα κυστίδια των μιγμάτων SDS/dodecylammoniumchloride. Οι υπολογισμοί αυτοί έδειξαν μια σταδιακή αύξηση της ενέργειας καμπύλωσης όσο αυξανόταν η συγκέντρωση είτε για το καθένα είτε και για τα δύο επιφανειοδραστικά, όπως και όταν το μείγμα βρισκόταν σε κατάσταση μοριακής ισορροπίας. Παρόλα αυτά, όταν το μίγμα βρίσκεται σε κατάσταση

μοριακής ισορροπίας, παρατηρείται ένα ελάχιστο στην ελεύθερη ενέργεια καμπύλωσης η οποία επιτρέπει τον σχηματισμό των κυστιδίων και η οποία έρχεται σε καλή συμφωνία με την πειραματικά παρατηρούμενη κατάσταση (Bergstrom 1996). Μια πιο πρόσφατη ανάλυση βασισμένη στην ίδια προσέγγιση έδειξε ότι το μέγεθος της δραστηκής μείωσης της καμπύλωσης μειώνεται όταν υπάρχει ανάμιξη επιφανειοδραστικών και η μείωση αυτή είναι πιο εμφανής όταν το φορτισμένο κυστίδιο έχει το μεγαλύτερη τερματική ομάδα και το μικρότερο υδρόφοβο τμήμα (Bergstrom 2001).

Ένας εναλλακτικός τρόπος για τη περιγραφή της σταθερότητας των κυστιδιακών συστημάτων που αποτελούνται από μίγμα κατιονικών/ανιονικών επιφανειοδραστικών συστημάτων βασίζεται στο θερμοδυναμικό μοριακό μοντέλο το οποίο λαμβάνει υπόψη την ελεύθερη ενέργεια διευθέτησης της αλυσίδας των επιφανειοδραστικών, τις χωρικές απωθήσεις που υπάρχουν στην τερματική ομάδα του επιφανειοδραστικού και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Σε αυτή τη θεωρία η ολική ενέργεια της κυστιδιακής φάσης είναι το άθροισμα της κανονικής ελεύθερης ενέργειας, της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης (η οποία είναι η εντροπία που κερδίζει το σύστημα λόγω της ανάμιξης των επιφανειοδραστικών, των μονομερών και των μορίων του νερού), και της ελεύθερης ενέργειας αλληλεπιδράσεως (μεταξύ συσσωματωμάτων και μονομερών) (Yuet and Blankschtein 1996). Φυσικά ένα τέτοιο μοντέλο περιέχει επίσης και μια ασύμμετρη κατανομή των διαφόρων αμφιφίλων μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού μέρους του κυστιδιακού κελύφους. Με βάση τη μοριακή δομή των επιφανειοδραστικών μορίων, αυτή η θεωρία επιτρέπει την πρόβλεψη του μεγέθους των κυστιδίων και την κατανομή τους, τις εντάσεις των επιφανειακών φορτίων και τη σύνθεση ξεχωριστά του κάθε στρώματος από τα οποία αποτελείται το κυστίδιο (Yuet and Blankschtein 1996).

Η θεωρία αυτή χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η επίδραση της διαφοράς μεταξύ του μήκους των ανθρακικών αλυσίδων των ανιονικών και κατιονικών επιφανειοδραστικών κατά το σχηματισμό των κυστιδίων. Όταν η διαφορά στο μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας ανάμεσα στο ανιονικό και κατιονικό επιφανειοδραστικό δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη, τα κυστίδια προβλέπεται ότι είναι σταθερά όσον αφορά την εντροπία τους και έχουν μία σχετικά ευρεία κατανομή του μεγέθους (Yuet and Blankschtein 1996). Εάν τώρα η ασυμμετρία του μήκους των ανθρακικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών γίνει μεγαλύτερη, προβλέπεται ότι τα κυστίδια τα οποία

σχηματίζονται θα είναι ενεργειακά σταθερά. Τέτοια κυστίδια πρέπει να είναι αρκετά μικρότερα όσον αφορά το μέγεθος τους και να παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγεθών (Yuet and Blankschtein 1996).

Πιο πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα μονοστρωματικά κυστίδια σταθεροποιούνται με έναν ή δύο ξεχωριστούς μηχανισμούς οι οποίοι διαφέρουν σε σχέση με το μέγεθος του παράγοντα καμπύλωσης (Jung *et al.* 2001). Όταν ο παράγων καμπύλωσης  $\kappa$  είναι σημαντικά μεγαλύτερος από  $\kappa T$  ( $\kappa \gg \kappa T$ ) τα μονοστρωματικά κυστίδια σταθεροποιούνται από την αυτογενή καμπύλωση  $c_0$ . Τέτοια κυστίδια είναι ενεργειακά σταθερά και θα παρουσιάζουν μικρό βαθμό πολυδιανομής. Παράδειγμα τέτοιου συστήματος αποτελεί η περίπτωση των κατιονικών/ανιονικών μιγμάτων CTAB/sodium perfluoro-octanoate (Jung *et al.* 2001). Συσσωματώματα διπλού στρώματος με μικρή τιμή παράγοντα καμπύλωσης ( $\kappa \approx \kappa T$ ), σχηματίζουν κυστίδια τα οποία σταθεροποιούνται από δυνάμεις τύπου Helfrich και σχηματίζουν κυστίδια με πολύ μεγαλύτερη κατανομή μεγέθους.

Η περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας τόσο μονοστρωματικών όσο και πολυστρωματικών κυστιδίων έχει μελετηθεί λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια καμπύλωσης και τη συνεισφορά της εντροπίας (Simons and Cates 1992). Σε αυτό το μοντέλο η ελεύθερη ενέργεια από τα μονοστρωματικά και τα πολυστρωματικά κυστίδια όπως και από τις ανταποκρινόμενες επίπεδες μεμβράνες υπολογίστηκε με βάση ορισμένες τυπικές τιμές των σταθερών καμπύλωσης. Με αυτούς τους υπολογισμούς δημιουργήθηκε διάγραμμα φάσεων σύμφωνα με το οποίο σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν μονοστρωματικά κυστίδια, τα οποία μετατρέπονται σε πολυστρωματικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις αναμένεται ο σχηματισμός μεμβρανοειδούς φάσεως (Simons and Cates 1992). Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Ο αριθμός των κελυφών των πολυστρωματικών κυστιδίων προβλέπεται ότι θα αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση και είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι σύμφωνα με αυτό το μοντέλο η πολυστρωματική φάση θα είναι θερμοδυναμικά σταθερή. Η μελέτη αυτή επίσης προβλέπει ότι με μείωση του παράγοντα  $\kappa$  η ισχύς της μετάβασης των φάσεων από μικρά ωοειδή κυστίδια σε μεγάλα σφαιροειδή αναμένεται να είναι ασθενέστερη.

Πειραματικά έχει παρατηρηθεί ότι η πυκνότητα των MLV αυξάνεται όσο προσεγγίζεται η φάση L1 στο διάγραμμα φάσεων και μειώνεται όσο πλησιάζει στην L3 φάση, και ότι αυτά τα κυστίδια παρουσιάζουν μία εκθετική κατανομή μεγέθους (Boltenhagen *et al.* 1994). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με ένα μοντέλο το οποίο στηρίζεται στην ενέργεια καμπύλωσης (Boltenhagen *et al.* 1994) και γενικά έχει συμφωνηθεί ότι αυτές οι πολυστρωματικές δομές σταθεροποιούνται από τη θετική Gaussian καμπυλότητα (Fournier and Durand 1994).

Εντέλει αξίζει να αναφερθεί ότι ακόμα για τα σωληνοειδή κυστίδια, όπως έχει διαπιστωθεί πειραματικά για υδατικά διαλύματα των dimyristoylphosphatidylcholine/geraniol (Chiruvolu *et al.* 1994), η θερμοδυναμική σταθερότητα έχει προβλεφθεί με ένα ενεργειακό μοντέλο της καμπυλότητας. Παρόλα αυτά για αυτές τα περιπτώσεις πρέπει να ληφθεί υπόψη το μοντέλο σταθεροποίησης τετάρτης τάξεως (Fournier and Galatola 1997).

#### 1.1.6 Πολύ μικρά μονοστρωματικά κυστίδια (USUV)

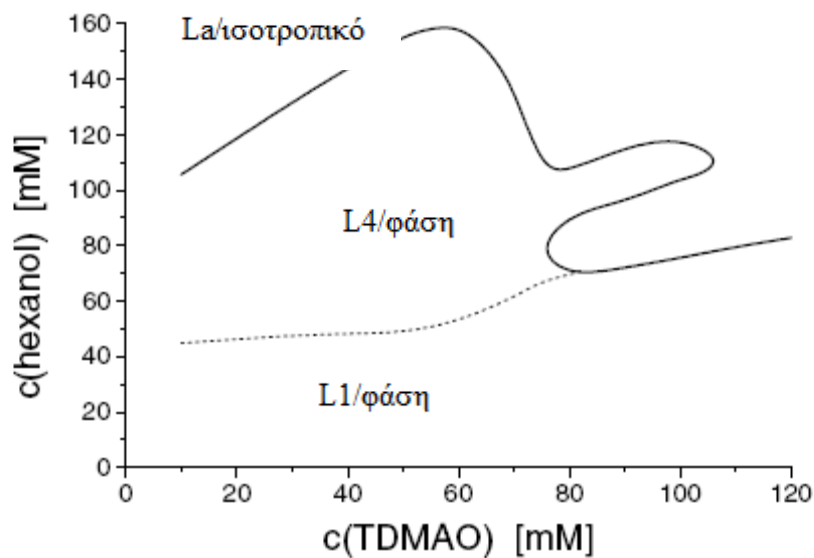
Ένα πολύ ενδιαφέρον σημείο όσον αφορά τη μεγάλη ποικιλία που παρουσιάζουν τα κυστίδια όσον αφορά το μέγεθος και τη δομή τους είναι η ύπαρξη ιδιαίτερα μικρών μονοστρωματικών κυστιδίων (USUV). Τέτοια κυστίδια με ιδιαίτερα καμπυλωμένα συσσωματώματα διπλού στρώματος έχουν πρόσφατα αναφερθεί με ακτίνες της τάξεως των 5–10 nm, όπου οι έντονες καμπυλώσεις παρατηρούνται ακόμα και σε μοριακό μέγεθος. Τέτοια κυστίδια έχουν παρατηρηθεί για:

- triton X-100/cetyl pyridinium chloride (CPyCl)/1-octanol (Oberdisse *et al.* 1996, Oberdisse *et al.* 1998)
- ethenediyl-1, 2-bis(dodecyldimethylammonium bromide) (Oda *et al.* 1997)
- 2-O lauroyl saccharose/didodecyl dimethyl ammonium bromide (DDAB) (Ricoul *et al.* 1998)
- SDS/DDAB (Regev *et al.* 1998, Bergstrom and Pedersen 2000)
- tetradecyl dimethyl amine oxide (TDMAO)/HCl/hexanol με μοριακή περιεκτικότητα 40% HCl σε συνάρτηση με το TDMAO (Beck *et al.* 2000)

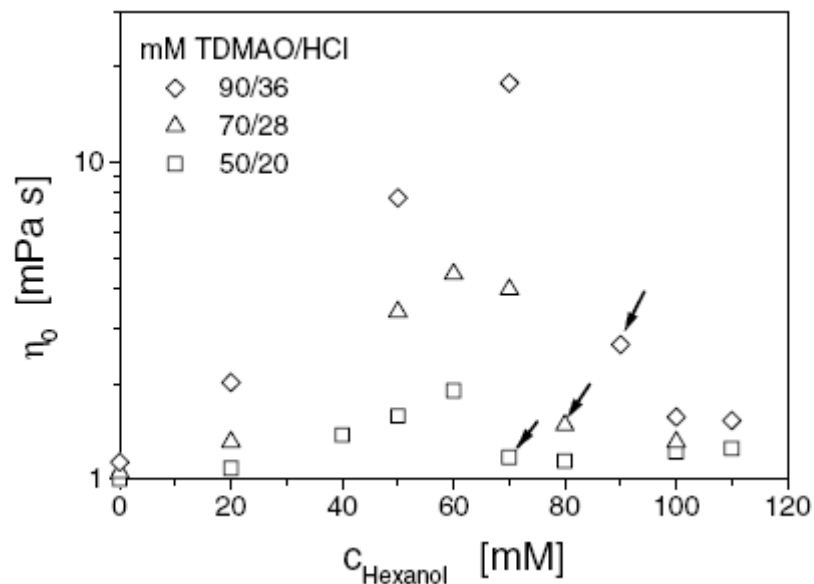
Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώνεται ότι τα κυστίδια αυτά σχηματίζονται από ιονικά επιφανειοδραστικά ή από μίγματα ιονικών και ουδέτερων επιφανειοδραστικών, π.χ. για υψηλά φορτισμένες αμφίφιλες επιφάνειες και μόνο για αρκετά αραιά διαλύματα, με συγκεντρώσεις της τάξεως του 3% και λιγότερο. Για παράδειγμα, στο σύστημα TDMAO/HCl/hexanol παρατηρούνται μόνο με προσθήκη 30–50 mol% HCl στο TDMAO (όπου η ασθενής βάση TDMAO πρωτονιώνεται και μετατρέπεται στο κατιονικό επιφανειοδραστικό  $\text{TDMAOH}^+\text{Cl}^-$ ) και για συνολική συγκέντρωση αμφίφιλων μικρότερη από 4 wt% (Beck *et al.* 2000). Αποδεδειγμένα ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και αραιό διάλυμα είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για το σχηματισμό αυτών των κυστιδίων. Αυτό επιβεβαιώνεται από την παρατήρηση της πολύ γρήγορης κατάρρευσης της κυστιδιακής τους δομής με την προσθήκη άλατος στο διάλυμα, γεγονός που αλλοιώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Beck *et al.* 2000, Oberdisse and Porte 1997). Για παράδειγμα, στο σύστημα του TDMAO/HCl, όπου η παρουσία έστω και 5 mM NaCl εμποδίζει δραστικά το σχηματισμό USUV και παρατηρείται σχηματισμός μεγάλων MLV (Beck *et al.* 2000). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του άλατος έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και την αποσταθεροποίηση των έντονα καμπυλωμένων συσσωματωμάτων διπλού στρώματος.

Μία άλλη ενδιαφέρουσα παράμετρος είναι το γεγονός ότι η φάση των USUV (ονομαζόμενη  $L_4$ ) είναι συνεχώς συνδεδεμένη με τη συμβατική μικυλλιακή φάση ( $L_1$ ) και παρατηρείται για υψηλότερες αναλογίες επιφανειοδραστικών, π.χ. μια μετάβαση από σωληνοειδή μικύλλια σε κυστίδια λαμβάνει χώρα χωρίς μακροσκοπικό διαχωρισμό των φάσεων (Oberdisse *et al.* 1998, Beck *et al.* 2000). Στο (Σχήμα 1.8) δίνεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος TDMAO/HCl/hexanol για σταθερή μοριακή αναλογία  $\text{TDMAOH}^+/\text{TDMAO} = 1:1.5$ . Παρατηρείται ότι για μια χαμηλή συγκέντρωση επιφανειοδραστικού κάτω από 110 mM σχηματίζονται κυστίδια (φάση  $L_4$ ), ενώ η συμβατική μικυλλιακή φάση ( $L_1$ ) επεκτείνεται και σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η μετάβαση από μικύλλια σε USUV πραγματοποιείται με την προσθήκη εξανόλης. Με μικρές συγκεντρώσεις εξανόλης σχηματίζεται μικυλλιακή φάση από σφαιρικά μικύλλια. Με περαιτέρω προσθήκη μεθανόλης, προσεγγίζεται η περιοχή στην οποία τα σωληνοειδή μικύλλια και τα USUV υπάρχουν σε ισορροπία χωρίς να υπάρχει μακροσκοπικός διαχωρισμός φάσεων. Με τη προσθήκη περαιτέρω ποσότητας εξανόλης, τα σωληνοειδή

μικύλλια μεγαλώνουν μέχρι τα 45–60 mM, με άλλη ποσότητα εξανόλης τα σωληνοειδή μικύλλια και τα USUV συνυπάρχουν σε ισορροπία χωρίς να υπάρχει μακροσκοπικός διαχωρισμός φάσεων. Σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις εξανόλης, παρατηρείται η ύπαρξη μόνο των μικρών κυστιδίων USUV. Η περαιτέρω προσθήκη εξανόλης έχει ως αποτέλεσμα τα USUV να γίνουν ασταθή και να σχηματιστούν μεγάλα MLV σε ένα μακροσκοπικά διαφασικό σύστημα ενός ισοτροπικού διαλύματος, το οποίο είναι σε ισορροπία με το την φάση των MLV. Η μετάβαση από τα USUV με τα υψηλής καμπυλότητας συσσωματώματα διπλού στρώματος στα σχεδόν επίπεδα συσσωματώματα των MLV μπορεί να εξηγηθεί με βάση το ότι η προσθήκη εξανόλης οδηγεί σε μία αύξηση της παραμέτρου πακεταρίσματος και πέρα από μια ορισμένη τιμή ο σχηματισμός επίπεδων συσσωματωμάτων διπλού στρώματος φαίνεται πως ευνοείται.

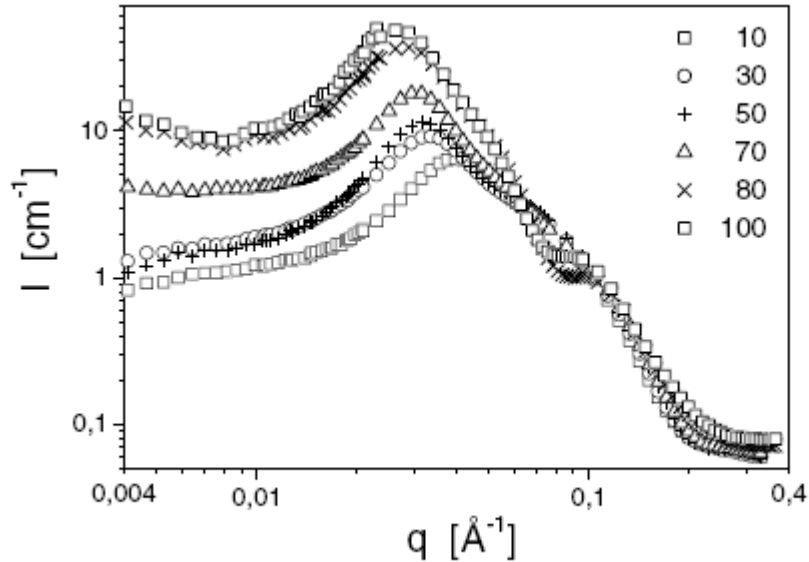


**Σχήμα 1.8.** Διάγραμμα φάσεων του συστήματος DMAO/HCl/1-hexanol/νερό στους 25 °C. Οι συγκεντρώσεις του επιφανειοδραστικού και του συνεπιφανειοδραστικού ποικίλουν. Ο βαθμός φόρτισης διατηρήθηκε σταθερός στο 40%, π.χ.  $c(\text{HCl}) = 0.4c(\text{TDMAO})$  (Beck *et al.* 2000).



**Σχήμα 1.9.** Διάγραμμα του ιξώδους σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της εξανόλης. Ο βαθμός φόρτισης διατηρήθηκε σταθερός στο 40%, π.χ.  $c(\text{HCl}) = 0.4c(\text{TDMAO})$ . Η συγκέντρωση του TDMAO κυμαίνεται μεταξύ 50 and 90 mM (η αρχή της φάσης  $L_4$  σημειώνεται με ένα βέλος).

Η προσθήκη εξανόλης σε δείγματα τα οποία περιέχουν παραπάνω από 110 mM επιφανειοδραστικού δεν οδηγεί στο σχηματισμό USUV, αντίθετα σχηματίζονται μεγάλα MLV και δημιουργείται διφασική περιοχή με μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων. Έτσι αποδεικνύεται ότι η αύξηση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φορτισμένων USUV όσο αυξάνεται η συγκέντρωση έχει ως αποτέλεσμα να είναι πιο ασταθή σε σύγκριση με ένα πολυστρωματικό σύστημα.



**Σχήμα 1.10.** Η μέση ακτινική πυκνότητα SANS σε συνάρτηση με το παράγοντα διάχυσης  $q$  για μια σειρά από δείγματα που περιέχουν 70 mMTDMAO/28 mM HCl και διάφορες συγκεντρώσεις 1-εξανόλης στους 25 °C. Η συγκέντρωση της εξανόλης σε mM δίνεται στο εσωτερικό του σχήματος.

Η μετάβαση από σωληνοειδή μικύλλια σε USUV δεν συνοδεύεται από μακροσκοπικό διαχωρισμό των φάσεων. Τα πειραματικά αποτελέσματα από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το ιζώδες και τις μετρήσεις διαχύσεως νετρονίων μικρής γωνίας (SANS) (Beck *et al.* 2000), αποδεικνύουν ότι αυτή η μετάβαση πραγματοποιείται με συνεχή τρόπο και σε μία πολύ στενή περιοχή ενδιάμεσης συγκέντρωσης και οι δύο διαφορετικές δομές είναι παρούσες. Αυτό δείχνεται πολύ εύκολα αν δει κάποιος τη τιμή του ιζώδους  $\eta_0$  ενός τέτοιου δείγματος για συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης επιφανειοδραστικού και για διάφορες ποσότητες προστιθέμενης εξανόλης (Σχήμα 1.9). Αρχικά η προσθήκη εξανόλης οδηγεί σε μία αύξηση του ιζώδους, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του μεγέθους των σωληνοειδών μικκυλίων, τα οποία περιπλέκονται μεταξύ τους και έτσι αυξάνουν το ιζώδες. Παρόλα αυτά περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της εξανόλης στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα απότομη μείωση του ιζώδους του διαλύματος. Αυτό οφείλεται στο ότι τα σωληνοειδή μικύλλια έχουν πλέον μετατραπεί σε USUV και αυτά



τα μικρά σφαιρικά σωματίδια έχουν αποτελεσματικό κλάσμα όγκου της τάξεως των 10-20% και αυξάνουν το ιξώδες του διαλύματος σε πολύ μικρότερο ποσοστό, συνήθως για παράγοντα μικρότερο του δύο σε συνάρτηση με το ιξώδες του διαλύτη.

Αυτή η επεξήγηση επιβεβαιώνεται από πειράματα SANS (Σχήμα 1.10), τα οποία δείχνουν μια μικυλλιακή κορυφή συσχέτισης για χαμηλή περιεκτικότητα σε εξανόλη, η οποία μετακινείται σε χαμηλότερες τιμές  $q$  με αυξανόμενη συγκέντρωση εξανόλης, υποδεικνύοντας αύξηση στο μέγεθος των μικκυλίων. Μία ανάλυση των καμπυλών διασποράς δείχνει καθαρά ότι τα σωληνοειδή μικύλλια με ακτίνα 18–20Å είναι παρόντα. Ο σχηματισμός των USUV φαίνεται από το νέο ελάχιστο που εμφανίζεται στα  $0.08-0.09\text{\AA}^{-1}$ , η οποία είναι χαρακτηριστική για το μέγεθος των κυστιδίων και αποδεικνύει περαιτέρω ότι τα κυστίδια που σχηματίζονται πρέπει να είναι μονής διασποράς, π.χ. να έχει δείκτη διασποράς 0.26–0.29. Αυτή η τιμή έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τη θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή 0.283 για κυστίδια με επιφανειοδραστικά σε πλήρη ισορροπία και υψηλή συγκέντρωση στο διάλυμα (Bergstrom and Eriksson 1998). Επιπλέον η ανάλυση των καμπυλών διαχύσεως με υψηλότερες τιμές  $q$  δείχνουν την παρουσία δομής συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Το πάχος του συσσωματώματος διπλού στρώματος είναι 22–22.5 Å και δεν μεταβάλλεται σημαντικά στη φάση L<sub>4</sub>.

Ένα ενδιαφέρον ερώτημα που δημιουργείται είναι με ποιον μηχανισμό μπορούν και σταθεροποιούνται αυτές οι δομές των εξαιρετικά καμπυλωμένων συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Μία θεωρία που έχει αναπτυχθεί για την επεξήγηση της σταθερότητας τους είναι αυτή που βασίζεται στην ελαστικότητα κάμψης των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος και υπολογίζει την ηλεκτροστατική συνεισφορά στον παράγοντα κάμψης  $\kappa$  και  $\check{\kappa}$  με ολοκλήρωση της εξίσωσης Poisson–Boltzmann. Σε αυτό το μοντέλο υπάρχει διαφορετική συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων στο εσωτερικό και το εξωτερικό των κυστιδίων και μπορεί να περιγράψει την κατανομή του μεγέθους των κυστιδίων σε συνάρτηση των ηλεκτροστατικών παραμέτρων, όπως για παράδειγμα τον αριθμό των φορτισμένων επιφανειοδραστικών μορίων, την ολική συγκέντρωση, την αλατότητα, και την τιμή του συσσωματώματος διπλού στρώματος χωρίς ηλεκτροστατικές συνεισφορές (Oberdisse and Porte 1997, Oberdisse 1998). Υπό ορισμένες συνθήκες το μοντέλο αυτό μπορεί να προβλέψει και τη μετάβαση από τα USUV σε μεγαλύτερα μονοστρωματικά κυστίδια (Oberdisse 1998).

## 1.2 Ζελατινοειδή κυστίδια

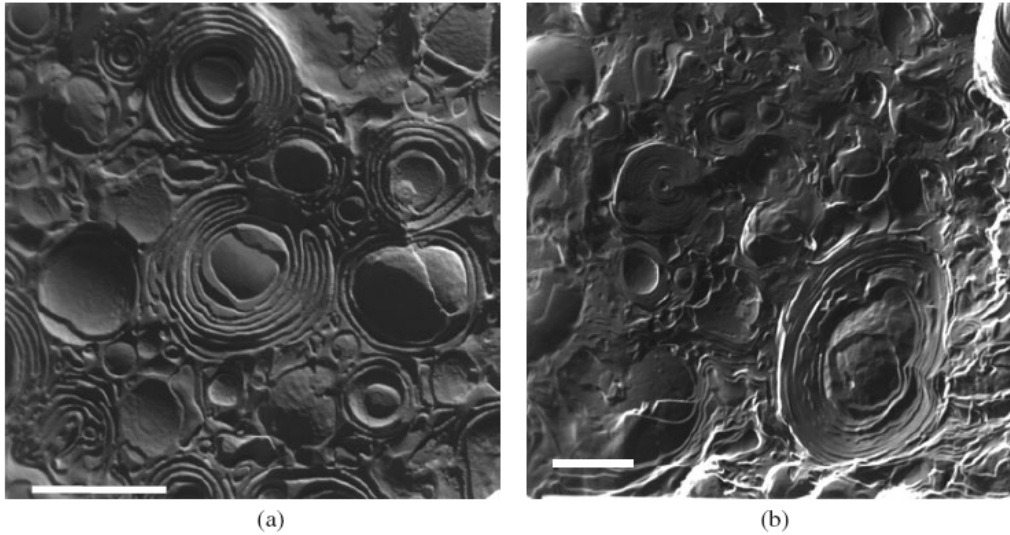
Ξεκινώντας καλό είναι να αναφερθεί ότι ο όρος ζελατινοειδής φάση για τα συσσωματώματα διπλού στρώματος συχνά χρησιμοποιείται για τις φάσεις στις οποίες οι ανθρακικές αλυσίδες των αμφίφιλων μορίων βρίσκονται σε κρυσταλλική κατάσταση. Τέτοιες καταστάσεις συχνά απαντώνται στα φωσφολιπίδια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και λίγο κάτω από αυτή (Cevc and Marsh 1987) και παρομοίως παρατηρείται για ανάλογα συνθετικά επιφανειοδραστικά όπως είναι το dimethyl dioctadecyl ammoniumbromide (Blandamer *et al.* 1999) και άλλα επιφανειοδραστικά με διπλή ανθρακική αλυσίδα (Blandamer *et al.* 2000). Τέτοιες φάσεις συσσωματωμάτων διπλού στρώματος μπορεί να περιέχουν κυστιδιακές δομές οι οποίες μπορεί να είναι μονοστρωματικές (Mason *et al.* 1999) και πολυστρωματικές (Vincent and Skoulios 1966, Garidel *et al.* 2001, Feitosa *et al.* 2000).

Τα κυστίδια δίνουν διαλύματα χαμηλού ιξώδους, όσο το δραστικό κλάσμα του όγκου τους (όπως αυτό ορίζεται από το λόγο του όγκου του συσσωματώματος διπλού στρώματος προς τον όγκο του χρησιμοποιούμενου διαλύτη), παραμένει κάτω από την τιμή στην οποία αρχίζουν και <<πακετάρονται>> στο χώρο. Όταν το δραστικό κλάσμα του όγκου παίρνει τιμή 0.494, τότε αναμένεται να παρουσιαστεί κρυστάλλωση σκληρής σφαίρας των κυστιδίων (Alder and Wainwright 1957). Σε γενικές γραμμές τα κυστίδια δεν είναι καλά παραδείγματα για την περίπτωση των σκληρών σφαιρών αλλά κανείς μπορεί να περιμένει ότι όταν προσεγγίζεται το όριο πακεταρίσματος, το ιξώδες του διαλύματος θα αυξηθεί σημαντικά και στη συνέχεια θα αποκλίνει από μία περαιτέρω αύξηση στον παράγοντα πακεταρίσματος των κυστιδίων. Έτσι από ρεολογικής απόψεως θα δημιουργηθεί μία κατάσταση η οποία θα προσεγγίζει την στερεά κατάσταση, θα δημιουργηθεί δηλαδή η ζελατινοειδής φάση.

Η δημιουργία ενός ζελατινοειδούς κυστιδίου εξαρτάται από το μέγεθος και τη συγκέντρωση των κυστιδίων. Με τον όρο “ζελατινοειδές” θέλουμε να αποδώσουμε τη μορφή ενός επιφανειοδραστικού συστήματος το οποίο κατέχει όριο ρευστότητας. Ένα σύστημα το οποίο έχει όριο ρευστότητας δεν παρουσιάζει ροή μέχρι η δύναμη που ασκείται σε αυτό να ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι τέτοια δείγματα συχνά δεν παρουσιάζουν ροή κάτω από την επίδραση μόνο του δικού τους

βάρους ενώ συχνά παγιδεύουν φυσαλίδες αέρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα επιφανειοδραστικά μπορούν να αποκτήσουν ζελατινοειδή μορφή με διάφορους τρόπους οι οποίοι διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δομή και τα κυστιδιακά κυστίδια αποτελούν μόνο μία υποκατηγορία των επιφανειοδραστικών ζελατινοειδών (Hoffmann and Ulbricht 1996). Άλλα επιφανειοδραστικά συστήματα τα οποία έχουν τέτοιες ιδιότητες περιλαμβάνουν υγρές κρυσταλλικές φάσεις, όπως είναι εξαγωνικές φάσεις, αντίστροφες εξαγωνικές φάσεις και κυβικές φάσεις (Tiddy 1980, Seddon *et al.* 1990, Bohlin *et al.* 1985, Gradzielski *et al.* 1995). Δίκτυα από αλληλοσυμπλεκόμενα σωληνοειδή μικκύλια συχνά παρουσιάζουν ισχυρές ελαστικές ιδιότητες και μοιάζουν να έχουν ζελατινοειδή μορφή. Σε αντίθεση με τον ορισμό που δόθηκε προηγουμένως, δεν παρουσιάζουν όριο ρευστότητας. Παρόλα αυτά σε ορισμένες περιπτώσεις ο χρόνος χαλάρωσης τους μπορεί να είναι πολύ μεγάλος και σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να γίνει αρκετά δύσκολο να γίνει διαχωρισμός μεταξύ συστημάτων τα οποία παρουσιάζουν όριο ρευστότητας και εκείνα που δεν έχουν. Επίσης υπάρχει και ένας μεγάλος αριθμός από οργανικά ζελατινοειδή συστήματα στα οποία τα μικρού μοριακού βάρους αμφίφιλα μόρια χρησιμοποιούνται για να ζελατινοποιήσουν ελαιώδη υγρά (Haering and Luisi 1986, Quellet and Eicke 1986, Scartazzini and Luisi 1988, Atkinson *et al.* 1995, Shchipunov and Shumilina 1996, Terech *et al.* 1995).

Η προέλευση των ιδιοτήτων ροής των ζελατινοειδών κυστιδίων είναι αρκετά απλή από θεωρητική άποψη: προέρχονται κυρίως από χωρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ σφαιρικών αντικειμένων και εξαρτώνται λιγότερο από συγκεκριμένες μοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι συχνά σημαντικές σε άλλες δομές του ίδιου τύπου. Παράμετρος κλειδί είναι ο παράγοντας του αποτελεσματικού όγκου των κυστιδίων, από τη στιγμή που για το σχηματισμό των σφαιρικών σωματιδίων απαιτείται το στενό <<πακετάρισμα>> των κυστιδίων στο χώρο. Παρόλα αυτά οι ιδιότητες ροής του κυστιδιακού συστήματος στο χώρο, όπως είναι η ελαστικότητα και το όριο ρευστότητας όχι μόνο εξαρτώνται από το πακετάρισμα των κυστιδίων στο χώρο αλλά και από την ισχύ της αλληλεπιδράσεως μεταξύ των κυστιδίων, όπως π.χ. οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυστιδίων.



**Σχήμα 1.11.** Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πολυστρωματικών κυστιδίων του συστήματος 90 mM TDMAO/10 mM TTABr τα οποία περιέχουν 201 (a) ή 310 (b) mM 1-εξανόλη. Οι λευκές γραμμές αντιστοιχούν σε 1  $\mu\text{m}$ .

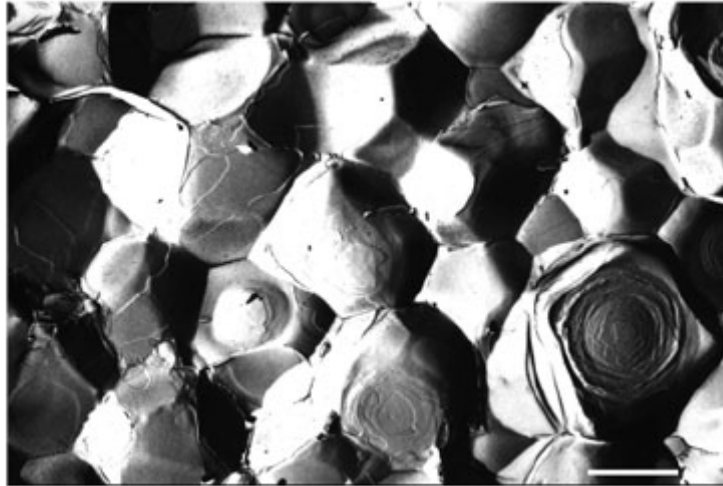
### 1.2.1 Ζελατινοειδή κυστίδια από πολυστρωματικά κυστίδια (MLV)

Πολύ συχνά η ζελατινοειδής εμφάνιση των κυστιδίων παρουσιάζεται για συγκεντρώσεις της τάξεως των 2–20 vol% όταν είναι παρόντα MLV. Για παράδειγμα, τέτοια κυστίδια παρατηρούνται σε συστήματα τα οποία βασίζονται σε μη ιονικά επιφανειοδραστικά (όπως τα οξείδια των αλκυλαμινών) στα οποία προστίθεται σαν συνεπιφανειοδραστικό μία αλκοόλη με μεσαίο μέγεθος ανθρακικής αλυσίδας. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του συνεπιφανειοδραστικού το αρχικό μικυλλιακό διάλυμα μετατρέπεται σε μονοστρωματική φάση, και για ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση του συνεπιφανειοδραστικού σχηματίζεται ισοτροπική φάση  $L_3$  (Munkert *et al.* 1992). Σε τέτοια συστήματα έχει βρεθεί ότι η μικροδομή της στρωματικής φάσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του συνεπιφανειοδραστικού. Για μικρές συγκεντρώσεις της αλκοόλης σχηματίζονται MLV, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις σχηματίζονται επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος. Η κυστιδιακή φάση έχει ήδη κολλοειδείς ελαστικές ιδιότητες και όριο ρευστότητας για συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού ακόμα και στα ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα των 50–100 mM. Ένα

ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτών των συστημάτων είναι η δυνατότητα διάθλασης φωτεινής δέσμης σε δύο φαινόμενο το οποίο παρατηρείται κυρίως όταν κυστιδιακά δείγματα παρατηρούνται μεταξύ διασταυρούμενων πολωτών.

Η τάση για το σχηματισμό MLV ενισχύεται σε σημαντικό βαθμό εάν τα αμφίφιλα μόρια δεν είναι ουδέτερα σε φορτίο αλλά περιέχουν ιονικά επιφανειοδραστικά. Για τέτοια φορτισμένα συστήματα ο σχηματισμός επίπεδων μεμβρανών μπορεί να κατασταλεί τελείως και αντίθετα να σχηματισθούν μόνο κυστίδια. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μετατροπή μπορεί εύκολα να επιτευχθεί αντικαθιστώντας μικρές ποσότητες της τάξεως των 0.5–1 mol% του μη φορτισμένου επιφανειοδραστικού (π.χ. TDMAO), με ένα ιονικό επιφανειοδραστικό, (π.χ. TTABr) (Hoffmann *et al.* 1994). Παρόλα αυτά παρατηρείται επίσης ότι η δομή των κυστιδίων εξαρτάται ακόμα σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του συνεπιφανειοδραστικού. Στα ηλεκτρονικά μικρογραφήματα που δίνονται στο (Σχήμα 1.11) είναι εμφανής η παρουσία στρογγυλών και καλοσχηματισμένων κυστιδίων για μικρές συγκεντρώσεις εξανόλης, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις εξανόλης τα κυστίδια είναι λιγότερο ομογενή και το σχήμα τους αποκλίνει σε σημαντικό βαθμό από το να είναι σφαιρικό. Φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του συνεπιφανειοδραστικού μειώνει την ακαμψία των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πιο εύκαμπτα σχήματα.

Για συστήματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα συνήθως σφαιρικά MLV πιθανώς να μετατραπούν σε πολυεδρικά για να επιτύχουν καλύτερη πλήρωση του χώρου, όπως φαίνεται στο σύστημα των TDMAO/TTABr/hexanol, με αύξηση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού από 100 σε 400 nM. Από το (Σχήμα 1.12) είναι εμφανές ότι υπάρχουν μεγάλου μεγέθους πολυεδρικά σωματίδια με διάμετρο της τάξεως των 2-4  $\mu\text{m}$  τα οποία περιέχουν στενά πακεταρισμένα συσσωματώματα διπλού στρώματος. Ένα τέτοιο κυστίδιο μπορεί να αποτελείται από πάνω από 100 ομόκεντρα κελύφη συσσωματωμάτων διπλού στρώματος. Οι αποκλίσεις από το σφαιρικό σχήμα είναι πιο έντονες για συστήματα με πιο έντονο το φαινόμενο του πακεταρίσματος των κυστιδίων στο χώρο.



**Σχήμα 1.12.** Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κυστιδιακής φάσης από ένα δείγμα με σύνθεση: 360 mM TDMAO/40 mM TTABr/780 mM 1-hexanol/700 mM NaCl σε μείγμα H<sub>2</sub>O/glycerol το οποίο περιέχει 20 wt% γλυκερόλη. Η λευκή γραμμή αντιπροσωπεύει τα 2 μm.

Η τάση για το σχηματισμό κυστιδίων αντί για επίπεδα συσσωματώματα διπλού στρώματος μπορεί να εξηγηθεί με απλούς θεωρητικούς όρους. Υπολογισμοί της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς στον παράγοντα καμπύλωσης των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος έχουν δείξει ότι η αύξηση της πυκνότητας του φορτίου των συσσωματωμάτων οδηγεί σε μία αύξηση στο κύριο παράγοντα καμπυλότητας  $\kappa$ , ενώ ο παράγοντας  $\check{\kappa}$  γίνεται ισχυρά αρνητικός (Lekkerkerker 1989, Winterhalter and Helfrich 1992). Όμως σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 4, τέτοια μείωση στην τιμή του παράγοντα  $\check{\kappa}$  οδηγεί σε μετατροπή από επιφανειακές μεμβράνες σε κυστίδια.

### 1.3 Δυναμικά σχηματισμού κυστιδίων

Μέχρι τώρα μας έχουν απασχολήσει καταστάσεις στις οποίες επιφανειοδραστικά συστήματα σχηματίζουν κυστίδια, ή σε συστήματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ζελατινοειδή κυστίδια. Μία άλλη ενδιαφέρουσα προσέγγιση είναι εκτός να ασχοληθούμε όχι μόνο με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες υπάρχει αυτογενής σχηματισμός κυστιδίων

αλλά να μελετηθεί και ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζονται. Σε γενικές γραμμές, οι μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών αμφιφιλικών δομών δεν έχουν μελετηθεί εντατικά και υπάρχει μόνο ένας μικρός αριθμός από μελέτες πάνω στις δυναμικές διαδικασίες οι οποίες συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των δομικών αλλαγών. Επίσης λίγα είναι γνωστά και για τις δομικές οδούς μέσω των οποίων λαμβάνουν χώρα οι μορφολογικές μεταβάσεις και ποιες είναι οι φυσικοχημικές παράμετροι οι οποίες τις ελέγχουν.

### *1.3.1 Αναφορά των πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί για τη μελέτη του δυναμικού σχηματισμού των κυστιδίων*

Σε πολλές περιπτώσεις, τα κυστίδια μπορούν να σχηματισθούν αυτογενώς αλλάζοντας της παραμέτρους όπως η θερμοκρασία και η συνθετική πορεία. Αλλαγή στη συνθετική πορεία μπορεί εύκολα να επέλθει απλά αλλάζοντας τον τρόπο και τη σειρά ανάμιξης των αρχικών επιφανειοδραστικών συστημάτων. Σε πολλές περιπτώσεις, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων διπλού στρώματος και κυστιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί από αρχικά διαλύματα τα οποία δεν περιέχουν διπλοστρωματικές δομές τα ίδια αλλά για παράδειγμα περιέχουν μικύλλια. Έτσι είναι ενδιαφέρον από μόνο του να μελετηθεί πως αυτές οι μορφολογικές αλλαγές των αμφίφιλων συστημάτων λαμβάνουν χώρα. Εκτός από αυτό η κατανόηση των κινητικών διαδρομών και των ενδιάμεσων δομών που περιλαμβάνονται είναι επίσης σημαντική, λόγω του ότι σε πολλές περιπτώσεις τα κυστίδια τα οποία σχηματίζονται μπορεί να έχουν ασταθείς δομές και επομένως η δομή τους να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία σχηματισμού τους. Μία λεπτομερής μελέτη και επεξήγηση της διαδικασίας σχηματισμού των κυστιδίων επιτρέπει τον έλεγχο των σχηματιζόμενων κυστιδιακών δομών.

Οι δομικές αλλαγές μπορεί να ελεγχθούν από μεθόδους που επιτρέπουν την έμμεση ανίχνευση, όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα και μέθοδοι προσδιορισμού του ιξώδους, ή μπορούν να παρακολουθηθούν από μεθόδους δομικών παρατηρήσεων, όπως είναι οπτικές (χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου) και τεχνικές διάχυσης (φωτός, ακτινών X και νετρονίου). Παρόλα αυτά η απλή ανάμιξη και συνεχής παρατήρηση είναι εφικτή μόνο για τα συστήματα εκείνα στα οποία η αντίδραση πραγματοποιείται σχετικά αργά, π.χ. για αμφιφιλικά συμπολυμερή (Chen *et al.* 1999). Τυπικά, τα αμφίφιλα με

μικρό μοριακό βάρος παρουσιάζουν γρηγορότερα κινητικά φαινόμενα και για τέτοια συστήματα τα διαφορετικά συστατικά θα πρέπει να αναμιγνύονται γρήγορα προκειμένου να παρατηρηθεί η δομική αλλαγή. Εδώ η τεχνική διακοπής της ροής (Lang *et al.* 1972) είναι η κατεξοχήν επιλεγόμενη μέθοδος, καθώς επιτρέπει την ταχύτατη ανάμιξη των αρχικών συστατικών με νεκρά χρονικά διαστήματα της τάξεως των 1-10 ms.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μεταβολή από μικύλλια σε κυστίδια μπορεί να επιβραδυνθεί σε τέτοιο βαθμό που να μπορεί να παρακολουθηθεί με τη χρήση TEM. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διαλυτοποίηση κυστιδίων από λεκιθίνη με τη χρήση του κατιονικού επιφανειοδραστικού CTAC, όπου η χρήση της τεχνικής TEM ήταν ικανή να δείξει τη μεγέθυνση των κυστιδίων αρκετές ώρες μετά από τη προσθήκη του CTAC στα κυστίδια της λεκιθίνης τα οποία ετοιμάστηκαν με τη χρήση υπερήχων. Επίσης δείχθηκε ότι η διαδικασία μεγέθυνσης έγινε μέσω ενός ενδιάμεσου σταδίου το οποίο αποτελείται από ανοιχτούς δίσκους συσσωματωμάτων διπλού στρώματος (Silvander *et al.* 1996). Παρόμοια πειράματα εκτελέστηκαν με τη χρήση αλκυλοσουλφιδίων έως το επιφανειοδραστικό που προκαλεί τη διαλυτοποίηση (Edwards *et al.* 1993). Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο τη ποσότητα του επιφανειοδραστικού που απαιτείται για τη διαλυτοποίηση του λιπιδικού συσσωματώματος διπλού στρώματος αλλά και τον τύπο των ενδιάμεσων δομών που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία μετάβασης από μικκύλιο σε κυστίδιο.

Η διαδικασία σχηματισμού κυστιδίων από μείγματα κατιονικών και ανιονικών επιφανειοδραστικών σε ορισμένες περιπτώσεις είναι τόσο αργή που μπορεί να παρακολουθηθεί με αρκετή ευκολία. Για παράδειγμα η κυστιδιακή σύνθεση έχει μελετηθεί με μετρήσεις ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο, με μετρήσεις διάχυσης ου φωτός και με τη χρήση TEM στα πειράματα όπου το επιφανειοδραστικό CTAB αναμιγνύεται με HSBS. Για το σύστημα CTAB/SOS, ο σχηματισμός κυστιδίων σε κατάσταση ισορροπίας χρειάζεται από αρκετές ώρες μέχρι μήνες, ενώ για το σύστημα CTAB/HDBS μόλις μερικά λεπτά. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι τα συσσωματώματα ενδιάμεσης κατάστασης είναι σωληνοειδή μικύλλια και δίσκοι (Xia *et al.* 2002). Μόλις αυτοί οι δίσκοι φτάσουν ένα κρίσιμο μέγεθος, λαμβάνει χώρα η μετάβαση σε SUV, η οποία καθοδηγείται από τον ανταγωνισμό μεταξύ της ενέργειας σταθεροποίησης των



δίσκων και της ενέργειας καμπύλωσης που απαιτείται για το σχηματισμό των σφαιρικών δομών (Shioi and Hatton 2002). Ένα τέτοιο κρίσιμο μέγεθος των δίσκων πριν από το σχηματισμό των κυστιδίων μπορεί να παρατηρηθεί και σε πειράματα μετρήσεων TEM σε μίγματα CTAB με sodiumperfluoro-octanoate, όπου δίσκοι συσσωματωμάτων διπλού στρώματος είναι σε κατάσταση ισορροπίας με τα SUV και με κυλίνδρους συσσωματωμάτων διπλού στρώματος (Jung *et al.* 2002). Επίσης για αυτή την περίπτωση μπορεί να δειχθεί ότι το κρίσιμο μέγεθος του δίσκου συνδέεται με το παράγοντα καμπύλωσης  $\kappa$  του αμφίφιλου συσσωματώματος διπλού στρώματος και είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι οι δίσκοι περιέχουν πολύ λιγότερο υλικό από αυτό που απαιτείται για το σχηματισμό SUV με το οποίο είναι σε ισορροπία.

Μία άλλη περίπτωση η οποία έχει μελετηθεί αναλυτικά είναι ο σχηματισμός κυστιδίων σε υδατικά μικυλλιακά διαλύματα λεκιθίνης και χολικό οξύ που λαμβάνει χώρα με τη διάλυση σε νερό. Με τη διάλυση, το ποσοστό του περισσότερο διαλυτού χολικού οξέος στο μίγμα των επιφανειοδραστικών θα μειωθεί. Σε ανταπόκριση, η προτιμώμενη καμπυλότητα των συσσωματωμάτων μειώνεται, μέχρι να φτάσει σε κρίσιμο σημείο η μετάβαση από σε συσσωματώματα διπλού στρώματος και σχηματιστούν αυτογενώς τα κυστίδια (Schurtenberger *et al.* 1985, Egelhaaf and Schurtenberger 1994). Αυτή η μετάβαση έχει μελετηθεί ενδελεχώς, με μεθόδους διάχυσης του φωτός (SANS) και έχει βγει το συμπέρασμα ότι η μετάβαση λαμβάνει χώρα μέσω επιμηκυμένων μικκυλίων και δισκοειδών μικκυλίων ως ενδιάμεσων δομών (Egelhaaf and Schurtenberger 1997, Egelhaaf *et al.* 2000, Egelhaaf and Schurtenberger 1999). Πιο πρόσφατα πειράματα με τη χρήση των ίδιων μεθόδων μετρήσεως σε μίγματα λεκιθίνης/χολικού οξέος έδειξαν εξάρτηση των κινητικών μεταβολών και της τελικής κατάστασης των κυστιδίων από την ολική συγκέντρωση των αμφίφιλων μορίων και από την ιοντική ισχύ. Τα πειραματικά αποτελέσματα δε συμφωνούν με τους υπολογισμούς σε κατάσταση ισορροπίας. Ωστόσο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με τη χρήση ενός κινητικού μοντέλου, όπου τα βήματα κλειδιά είναι ο ταχύς σχηματισμός των δισκοειδών ενδιάμεσων σωματιδίων, η αύξηση του μεγέθους τους, και η τάση να σχηματίζουν να σχηματίζουν SUV. Αυτό σημαίνει ότι η μετάβαση ελέγχεται κυρίως κινητικά και όχι θερμοδυναμικά και αυτό ισχύει και για το τελικό στάδιο στο οποίο μεταβαίνει το αμφιφιλικό στάδιο (Leng *et al.* 2002). Εδώ θα πρέπει να προστεθεί ότι πρόσφατη μελέτη στη μετάβαση από τη μεμβράνη στο κυστίδιο

που λαμβάνει χώρα σε ένα φωσφολιπιδικό σύστημα μετά τη διάλυση του έδειξε ότι το μέγεθος των μονοστρωματικών κυστιδίων που σχηματίζονται σχετίζεται με το μήκος κύματος των εσωτερικών πτυχών της μεμβρανικής φάσης που συνορεύει με την κυστιδιακή φάση σε ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Deme *et al.* 2002).

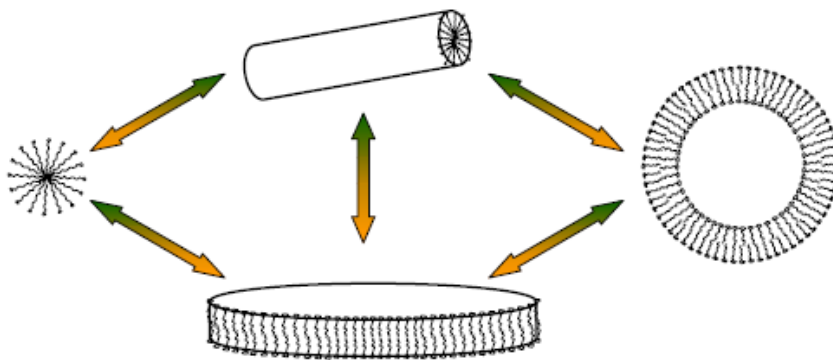
Η μετάβαση από μικκύλιο σε κυστίδιο σε μίγματα φωσφολιπιδίων και χολικού οξέος μπορεί να επιτευχθεί όχι μόνο με την ύπαρξη αραιών διαλυμάτων τους αλλά και με μεταβολές στη θερμοκρασία. Πειράματα διάχυσης ακτινών X μικρής γωνίας (SAXS) χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της διαδικασίας σχηματισμού μονοστρωματικών κυστιδίων η οποία ξεκίνησε με μεταβολή της θερμοκρασίας πραγματοποιώντας θέρμανση με μεταβολή της θερμοκρασίας ως προς το χρόνο της τάξεως των 5–100 K min<sup>-1</sup> (Lesieur *et al.* 2000). Η μετάβαση αυτή αποδείχθηκε καταρχάς ότι είναι αντιστρεπτή. Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας είναι αποφασιστικός για τον τύπο των κυστιδίων που σχηματίζονται. Μικρός ρυθμός στη μεταβολή της θερμοκρασίας οδηγούν στο σχηματισμό μεγάλων κυστιδίων, ενώ ταχείς μεταβολές της θερμοκρασίας οδηγούν στο σχηματισμό μικρών κυστιδίων τα οποία μεγαλώνουν όταν πέφτει η θερμοκρασία.

Παρόλα αυτά σε πολλές περιπτώσεις οι μεταβολές που παρουσιάζουν ενδιαφέρον λαμβάνουν χώρα σε πολύ πιο γρήγορη χρονική κλίμακα και δεν μπορούν να μελετηθούν με μεθόδους απλής ανάμιξης και δομικών μελετών. Προκειμένου να μελετηθούν οι κινητικές τέτοιων γρήγορων μεταβάσεων απαιτούνται τεχνικές υπερταχείας ανάμιξης όπως αυτή της διακοπής της ροής. Για παράδειγμα αυτό έχει γίνει για μίγμα λεκιθίνης με sodium xylenesulfonate, το οποίο σχηματίζει μικυλλιακό διάλυμα που σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετατρέπεται σε κυστίδια. Οι δομικές αλλαγές ανιχνεύονται με διάχυση του φωτός και μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας και δείχνουν ότι ο σχηματισμός κυστιδίων λαμβάνει χώρα με συσσώρευση των σωματιδίων (Campbell *et al.* 1998).

Πειράματα διακοπής της ροής χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί η κατάρρευση της κυστιδιακής δομής η οποία λαμβάνει χώρα με την αραιώση διαλυμάτων του επιφανειοδραστικού STBS. Η κινητική του συστήματος αυτού μελετήθηκε με μετρήσεις του ιξώδους, και οι χρόνοι κατάρρευσης της κυστιδιακής δομής βρέθηκαν στα 0.1 με 10 δευτερόλεπτα με ενέργεια ενεργοποίησης στα 60 kJ mol<sup>-1</sup>. Στην περίπτωση αυτή προτάθηκαν ως ενδιάμεσες δομές τα δισκοειδή συσσωματώματα (Farquhar *et al.* 1996).

Τα κυστίδια από STBS μπορούν επίσης να αποσυντεθούν με ογκομέτρηση με επιφανειοδραστικά μονής αλυσίδας, όπως είναι το SDS. Εδώ η μετάβαση γίνεται πιο αργά και μπορεί να ακολουθηθεί από μετρήσεις του ιζώδους μετά από ανάμιξη (Brinkmann *et al.* 1998). Ο ρυθμός της σύνθεσης/αποσύνθεσης του κυστιδίου εξαρτάται από το πόσο απέχουν οι τελικές συγκεντρώσεις από τη συγκέντρωση μετάβασης φάσεως που απαιτείται για τη διαδικασία σύνθεσης/αποσύνθεσης των κυστιδίων. Για παράδειγμα η δύναμη που καθορίζει την κινητική της διαδικασίας είναι ανάλογη με την απόσταση από τη σύνθεση που απαιτείται για να επιτευχθεί δομική μετάβαση (Robinson *et al.* 2000). Πραγματοποιώντας παρόμοια πειράματα σε κυστιδιακή αποσύνθεση κατιονικών και κατιονικών με διπλή αλυσίδα κυστιδίων που προκαλείται με την προσθήκη επιφανειοδραστικών μονής αλυσίδας, η αρχή της δύναμης που καθοδηγεί την όλη διαδικασία μπορεί να επιβεβαιωθεί και να γενικευθεί (Bucak *et al.* 2002).

Ο σχηματισμός κυστιδίων που λαμβάνει χώρα μετά την ανάμιξη κατιονικών και ανιονικών επιφανειοδραστικών διαλυμάτων διερευνήθηκε με τη μέθοδο της διακοπής ροής συνοδευόμενη από πειράματα διάχυσης του φωτός. Τα πειράματα αυτά τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα CTAB/SOS και (DTAB)/SDS, έδειξαν ότι η διαδικασία σχηματισμού των κυστιδίων αποτελείται από μία σειρά από βήματα, από τα οποία το βραδύτερο είναι η χαλάρωση των κυστιδίων που δε βρίσκονται σε ισορροπία και τα οποία σχηματίζονται εξαρχής έχοντας τα τελικό μέγεθος και κατανομή (O'Connor *et al.* 1997).



**Σχήμα 1.13.** Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων πορειών που παρουσιάζονται κατά τη μετάβαση από μικύλλια σε μονοστρωματικά (UV) κυστίδια.

Όλα τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από τη μελέτη των δομικών αλλαγών που λαμβάνουν χώρα κατά τη μετάβαση από μικκύλιο σε κυστίδιο μπορούν να συμπυχθούν στο (Σχήμα 1.13), με σωληνοειδή και/ή δισκοειδή συσσωματώματα ως ενδιάμεσες δομές. Παρόλα αυτά θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν πολλά δεδομένα για τη δομή των ενδιάμεσων συσσωματωμάτων και οι λεπτομέρειες των δομικών μεταβολών θα εξαρτηθούν σίγουρα σε μεγάλο βαθμό από τις ενώσεις από τις οποίες αποτελούνται τα αμφίφιλα συστήματα και τον τρόπο με τον οποίο ξεκινά η διαδικασία μετάβασης.

#### 1.4 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα κυστίδια σε οποιαδήποτε δομή τους είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες περιπτώσεις αυτό-οργανωμένων δομών, κύριας σημασίας για ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Μπορούν να σχηματιστούν από διαφορετικά μεταξύ τους αμφίφιλα μόρια και σε μέγεθος μπορούν να ποικίλουν από USUV με μέγεθος της τάξεως των 4–10 nm, μέχρι μεγάλα μονοστρωματικά και πολυστρωματικά κυστίδια με μεγέθη της τάξεως των 20  $\mu\text{m}$  και πάνω. Αυτή η πλούσια μορφολογική τους ποικιλία τα καθιστά ιδιαίτερα ευέλικτες δομές που μπορούν και παρουσιάζουν πλήθος διαφορετικών ιδιοτήτων.

Παρόλο που τυπικά τα κυστίδια σχηματίζονται με την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων, υπάρχουν πλέον απτές αποδείξεις ότι υπάρχει και ο αυτογενής σχηματισμός των κυστιδίων και υπάρχουν αρκετές ενδείξεις ότι σε ορισμένες τουλάχιστον περιπτώσεις τα κυστίδια τα οποία σχηματίζονται (συνήθως μονοστρωματικά κυστίδια), μπορεί να παρουσιάζουν θερμοδυναμικά σταθερές δομές.

Εάν παρουσιάζουν επαρκώς εξακριβωμένο μέγεθος, είναι πιθανό να σχηματίζουν ζελατινοειδή κυστίδια τα οποία αποτελούνται από στενά πακεταρισμένα στο χώρο σφαιροειδή σωματίδια. Τέτοια gel από κυστίδια παρουσιάζουν σημαντικές ελαστικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να συσχετιστούν με την οσμωτική συμπίεστικότητα του συστήματος και τον παράγοντα καμπύλωσης του συσσωματώματος διπλού στρώματος. Έχουν διερευνηθεί μία σειρά από περιπτώσεις όπου τέτοια ελαστικά ζελατινοειδή κυστιδιακά συστήματα σχηματίζονται από διαδικασίες διαχύσεως μετά από απλή

ανάμιξη διαλύματος επιφανειοδραστικού με ένα διάλυμα συνεπιφανειοδραστικού συστήματος.

Τα δυναμικά σχηματισμού των κυστιδίων και των ζελατινοειδών κυστιδίων αποτελούν ένα συναρπαστικό αντικείμενο το οποίο μπορεί να μελετηθεί ενδελεχώς με τη χρήση τεχνικών διαχύσεως του φωτός σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο σχηματισμός των ζελατινοειδών κυστιδίων από διαλύματα κυστιδίων με την ταυτόχρονη προσθήκη συνεπιφανειοδραστικού είναι μια διαδικασία πολλαπλών βημάτων που σε πρώτη φάση περιλαμβάνει την ανάπτυξη σωληνοειδών μικκυλίων και τη μετατροπή τους σε κυστίδια τα οποία αποκτούν ζελατινοειδή υφή. Μόνο ακολουθώντας μία πολύ πιο αργή χρονικά διαδικασία σχηματισμού είναι δυνατό να σχηματιστεί ένα κυστίδιο με υψηλή τάξη διατάξεως και σε χρονικό διάστημα μεγαλύτερο του ενός εικοσιτετραώρου.

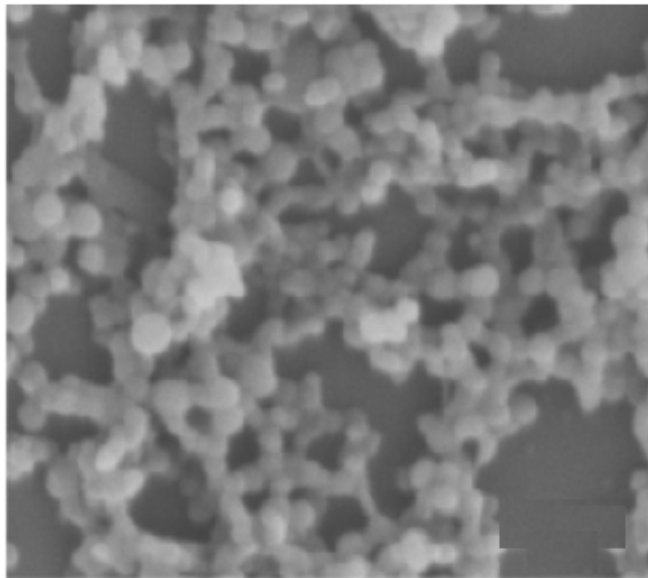
Σε αντίθεση με αυτή τη διαδικασία υπάρχει και πειραματική διαδικασία όπου οι ενδιάμεσες δισκοειδείς δομές σχηματίζονται ύστερα από ανάμιξη κατιονικών και ανιονικών διαλυμάτων επιφανειοδραστικών τα οποία σχηματίζουν αυτογενή μονοστρωματικά κυστίδια. Πειράματα με την τεχνική SAXS επέτρεψαν την παρακολούθηση της διαδικασίας επαναδιαλυτοποίησης των μικκυλίων τα οποία είναι αρχικά παρόντα, το σχηματισμό των ενδιάμεσων δισκοειδών δομών και εν τέλει το σχηματισμό των κυστιδίων σε μία και μόνο πειραματική πορεία.

Είναι αναμενόμενο ότι τα ερωτήματα που αφορούν τη θερμοδυναμική σταθερότητα των κυστιδίων θα παραμείνουν στο επίκεντρο των μελλοντικών μελετών. Επίσης η διερεύνηση των μηχανισμών της σύνθεσης/αποσύνθεσης των κυστιδίων αναμένεται να ελκύσει το ενδιαφέρον λόγω του ότι συχνά σε τέτοια συστήματα απαντώνται μόνο ασταθείς ενδιάμεσες δομές. Έτσι ο έλεγχος της δομής και των ιδιοτήτων των κυστιδίων ίσως είναι εφικτός μέσω του ελέγχου της διαδικασίας σχηματισμού τους, υπό την προϋπόθεση ότι η διαδικασία σχηματισμού τους είναι πλήρως κατανοητή.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Πολυμερισμένα κυστίδια: Διεργασίες σχηματισμού, δομές, φυσικές και χημικές ιδιότητες



## 2. Εισαγωγή

Τα αμφίφιλα μόρια σε υδατικά διαλύματα μπορούν να σχηματίσουν μια ποικιλία από οργανωμένες αυτοσχηματιζόμενες επιφανειοδραστικές φάσεις, όπως είναι τα μικύλλια, τα κυστίδια και υγρές κρυσταλλικές φάσεις (Laughlin 1994). Ο σχηματισμός αυτών των επιφανειοδραστικών φάσεων καθοδηγείται από την αυτοσχηματιζόμενη συσχέτιση των αμφίφιλων μονομερών δομών, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και την πίεση (Wennerstrom and Evans 1994, Seddon 1990). Αυτές οι υπερμοριακές δομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υλικών με νανοδομές τα οποίες έχουν γεωμετρικές ή λειτουργικές ιδιότητες οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση των παραδοσιακών συστημάτων αντίδρασης σε διαλύματα.

Ο πολυμερισμός που πραγματοποιείται στις επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις, όσο και μέσα στις επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις, έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια και αποτελεί μία σημαντική μεθοδολογία για τη σύνθεση νέων πολυμερικών υλικών. Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι προσέγγισης αυτού του πεδίου έρευνας: ο πολυμερισμός επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων που επιδέχονται πολυμερισμό, ο πολυμερισμός τυπικών μονομερών σε επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις που δεν επιδέχονται πολυμερισμό και συμπολυμερισμός μονομερών με επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις που επιδέχονται πολυμερισμό. Το ιδεατό για το πολυμερισμό στις επιφανειοδραστικές φάσεις είναι να επιτευχθεί να αντιγράφονται ένα προς ένα τα πολυμερισμένα αντίγραφα των επιφανειοδραστικών μοτίβων χωρίς να επηρεάζεται η μορφολογία και οι διαστάσεις τους στο χώρο. Παρόλα αυτά στις περισσότερες των περιπτώσεων, είναι δύσκολο να επιτευχθεί ο στόχος αυτός. Το σημαντικό πρόβλημα είναι ότι οι περισσότερες επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις διακόπτονται εύκολα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, εξαιτίας των εγγενών δυναμικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε κατάσταση ισορροπίας (Texter 2000, Yan and Texter 2006).

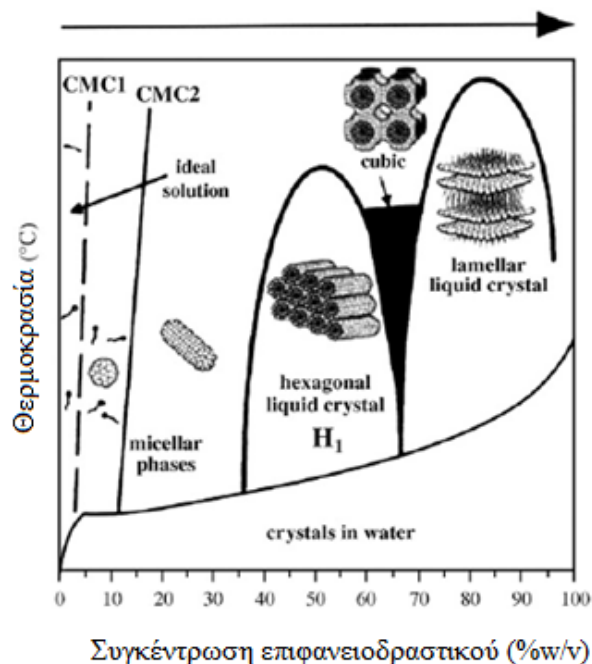


## 2.1 Μεσοφάσεις επιφανειοδραστικών

Πάνω από το κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση (CMC), τα ξεχωριστά μόρια των επιφανειοδραστικών τείνουν να αυτο-οργανώνονται σε μία ποικιλία συσσωματώματων σε διάλυμα, όπως είναι σφαιρικά ή κυλινδρικά μικύλλια, κυστίδια ή συσσωματώματα διπλού στρώματος στα οποία τα υδρόφιλα μέρη του επιφανειοδραστικού είναι σε επαφή με το νερό, ενώ τα υδρόφοβα μέρη καλύπτονται στο εσωτερικό μέρος του συσσωματώματος ή του μικυλλίου που σχηματίζεται (Σχήμα 2.1) (Brinker *et al.* 1999). Αυτά τα συσσωματώματα των επιφανειοδραστικών, όταν βρισκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν μπορούν να αυτό-οργανωθούν σε διάλυμα ή σε αιώρηση. Παρόλα αυτά προοδευτική αύξηση της συγκεντρώσεως του επιφανειοδραστικού έχει ως αποτέλεσμα τα συσσωματώματα να αρχίσουν να αυτό-οργανώνονται σε βαθμό που στο τέλος σχηματίζουν υγρές κρυσταλλικές μεσοφάσεις (Paul *et al.* 2001, Brinker *et al.* 1999, Raman *et al.* 1996). Μία τυπική φάση είναι μια κυβική υγρή κρυσταλλική φάση, όπου τα σφαιρικά μικύλλια οργανώνονται σε ένα κυβικό πλέγμα (Brinker *et al.* 1999, Raman *et al.* 1996). Σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών, είναι πιθανό να σχηματιστεί μία μεμβρανοειδής φάση από συσσωματώματα διπλού στρώματος. Για ορισμένα συστήματα, είναι πιθανό να υπάρξει μία κυβική φάση μεταξύ των εξαγωνικών και των μεμβρανοειδών φάσεων (Brinker *et al.* 1999, Raman *et al.* 1996).

Οι επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις μπορούν να αναγνωρισθούν με βάση τις διαφορετικές τους οπτικές ιδιότητες, το ιζώδες και με την τεχνική διάχυσης ακτίνων X μικρής γωνίας (SAXS) αλλά και με πολλές άλλες μεθόδους. Οι κυβικές φάσεις είναι ισοτροπικές λόγω της ισοδύναμης κατανομής που παρουσιάζουν και στους τρεις άξονες, ενώ αντίθετα οι εξαγωνικές και μεμβρανοειδείς φάσεις παρουσιάζουν φαινόμενα διαθλάσεως του φωτός (Paul and Prud'homme 2001). Τα ιζώδη ορισμένων λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων μπορεί να ποικίλουν σε πολύ μεγάλο βαθμό, εξαρτώμενα πάντα από τις δομές των μεσοφάσεων. Οι εξαγωνικές φάσεις συνήθως παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ιζώδες, ενώ οι κυβικές φάσεις έχουν το υψηλότερο ιζώδες μεταξύ των υγρών κρυσταλλικών μεσοφάσεων (Fontell 1990). Οι επιφανειοδραστικές φάσεις μπορούν επίσης να προσδιορισθούν με τη χρήση (SAXS) (Garcia *et al.* 2002, Kanie and

Muramatsu 2005, Yamaoka *et al.* 2003), τεχνική που μπορεί να δώσει και την ομάδα συμμετρία και τις παραμέτρους του πλέγματος των υγρών κρυσταλλικών φάσεων. Επιπλέον, οι συντελεστές αυτό-διαχύσης του κάθε συστατικού των επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων μπορούν να χαρακτηρισθούν με την τεχνική του NMR (Stubenrauch *et al.* 2002, Liu *et al.* 2005, Yethiraj *et al.* 2005). Τα τελευταία χρόνια, η τεχνική της διαχύσεως νετρονίων σε μικρή γωνία (SANS), έχει διαπιστωθεί πως αποτελεί ένα πανίσχυρο εργαλείο για τον προσδιορισμό του σχήματος και του μεγέθους των υγρών κρυσταλλικών μεσοφάσεων (Jindal *et al.* 1990, Simmons *et al.* 2002). Πειράματα SANS σε συνάρτηση με το χρόνο είναι ικανά να δείξουν καθαρά το στάδιο της μετάβασης από τη μία μικροδομή στην άλλη ακολουθώντας ένα θερμοκρασιακό διάγραμμα (Simmons *et al.* 2003).



**Σχήμα 2.1.** Τυπικό διάγραμμα φάσεων σε νερό το οποίο περιέχει μικυλλιακές, εξαγωνικές, μεμβρανοειδείς και δισυνεχιζόμενες κυβικές φάσεις.

## 2.2 Πολυμερισμός

Τα συσσωματώματα διπλού στρώματος τα οποία είναι κλειστά και όχι επίπεδα στο χώρο ονομάζονται κυστίδια. Στην κυτταρική βιολογία, το κυστίδιο είναι μία ιδιαίτερα σημαντική δομή η οποία μπορεί να διαχωρισθεί από τα κύτταρα με ένα τουλάχιστον λιπιδικό συσσωμάτωμα διπλού στρώματος. Τα μικρά κυστίδια μπορούν να διαπεράσουν τους μικρούς πόρους της κυτταρικής μεμβράνης και έτσι μπορούν να βρουν χρήση ως φορείς φαρμάκων, ως βιοανιχνευτές και ως συστήματα που ενσωματώνουν εκλεκτικά ουσίες στο εσωτερικό τους. Πρόσφατα, η σύνθεση κυστιδίων σε νανοκλίμακα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής δυναμικότητας που αυτά παρουσιάζουν ως εκλεκτικοί φορείς φαρμακευτικών ουσιών (Allen *et al.* 1999, Charrois *et al.* 2003, Banerjee 2001, Simon and Ando 1995).

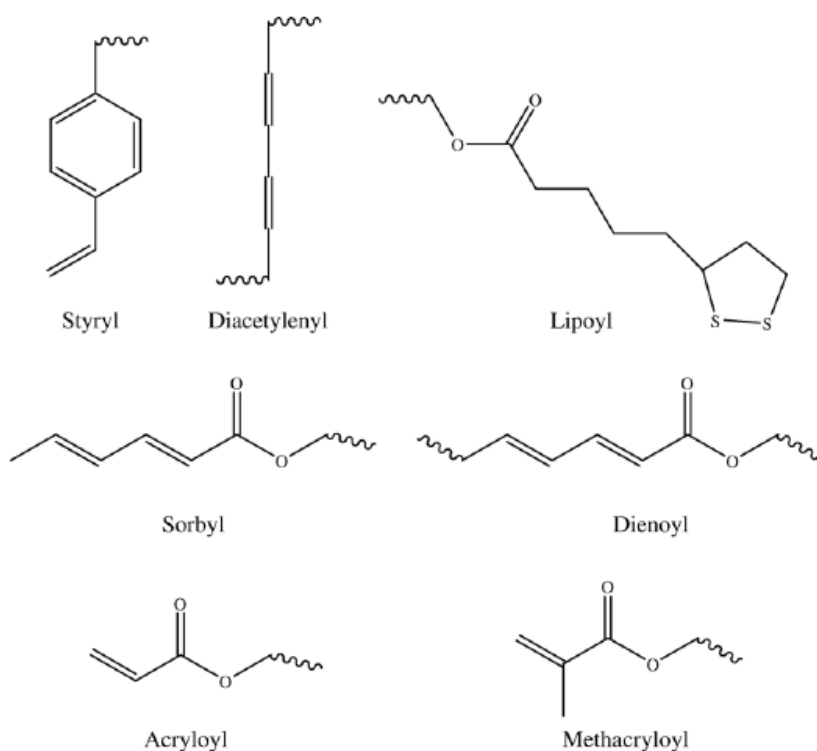
Τυπικά τα κυστίδια μπορούν να παρασκευασθούν από αμφίφιλα μόρια όπως είναι λιπίδια, οι αλειφατικές αλυσίδες ή οι πρωτεΐνες. Παρόλα αυτά αυτοί οι αμφιφιλικό σχηματισμοί είναι θερμοδυναμικά ασταθείς, γεγονός που περιορίζει αισθητά τις δυναμικές εφαρμογές τους. Ο πολυμερισμός των κυστιδίων χρησιμοποιείται προκειμένου να αυξήσει το χρόνο ζωής τους αποφεύγοντας την αυτογενή διάρρηξη και ανακατανομή των δομών τους.

### 2.2.1 Πολυμερισμός των κυστιδίων

Το 1980, η ερευνητική ομάδα του Regen εισείγαγε την έννοια των πολυμερισμένων κυστιδίων και ανέφερε τη σύνθεση του πρώτου αντιπροσωπευτικού παραδείγματος (Regen *et al.* 1980). Η ιδέα στηριζόταν στο να κειδωθεί η αρχική δομή των κυστιδιακών συσσωματωμάτων διπλού στρώματος με τη χρήση των διαδικασιών πολυμερισμού. Τα κυστίδια σχηματίστηκαν από τετραποκατεστημένα αμμωνιακά λιπίδια, cetyl(11-(methacryloyloxy) undecyl) dimethyl ammonium bromide, τα οποία ενεργοποιήθηκαν από AIBN και πολυμερίστηκαν στους 80 °C. Η επιτυχία της διαδικασίας πολυμερισμού επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία NMR. Τα πολυμερισμένα κυστίδια παράχθηκαν με διάμετρο 20-70 nm και αποδείχθηκε ότι παρουσίασαν καλή σταθερότητα με

ανεπηρέαστη την απορρόφηση με τη προσθήκη μεθανόλης, ενώ τα μη πολυμερισμένα κυστίδια παρουσίασαν δραματική μείωση στη θολότητα του διαλύματος.

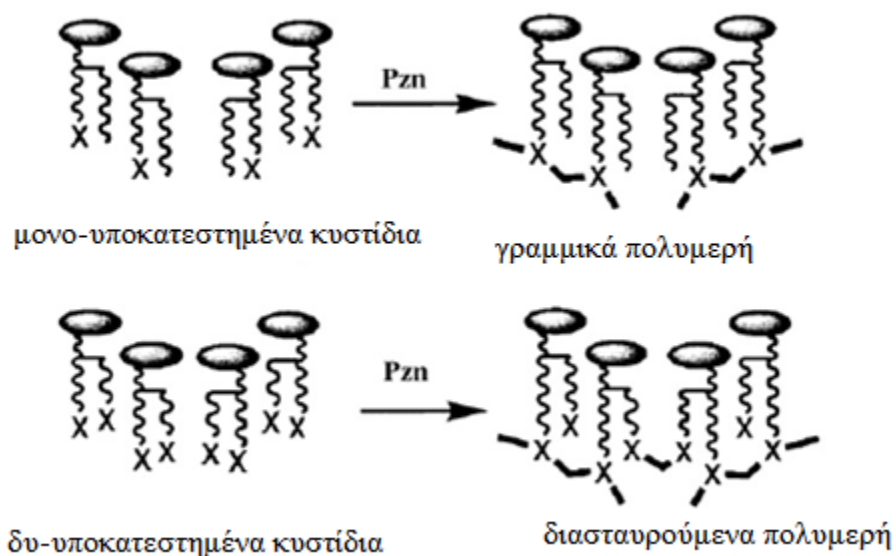
Από το 1980, ο πολυμερισμός των κυστιδιακών δομών βασιζόμενος στα λιπίδια τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν αποτέλεσε ένα ιδιαίτερα δραστήριο ερευνητικό πεδίο. Μία από τις σημαντικότερες συνεισφορές στον τομέα αυτό δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του O'Brien (Sells *et al.* 1994, Lei and O'Brien 1994, Lamparski and O'Brien 1995, Liu and O'Brien 1999). Η ομάδα αυτή παρήγαγε αποτελεσματικές συνθετικές διαδικασίες για την προετοιμασία λιπιδίων με μια μεγάλη ποικιλία από ομάδες που μπορούν να υποστούν πολυμερισμό, όπως είναι: styryl, diacetylenyl, dienoyl, sorbyl, methacryloyl, acryloyl και lipoyl (Σχήμα 2.2). Τα μονομερή των λιπιδίων τα οποία περιέχουν αυτές τις λειτουργικές ομάδες μπορούν να σχηματίσουν κυστιδιακά συσσωματώματα διπλού στρώματος σε υδατικά διαλύματα και στη συνέχεια να πολυμεριστούν.



**Σχήμα 2.2.** Παραδείγματα ομάδων που μπορούν να πολυμερισθούν και τα οποία έχουν ενσωματωθεί σε αμφίφιλα μόρια τα οποία πολυμερίζονται.

Ο πολυμερισμός των ομάδων diacetylenyl, styryl, dienoyl και sorbyl μπορεί να ξεκινήσει με την επίδραση ακτινοβολίας UV, ενώ οι ομάδες styryl, dienoyl, sorbyl, acryloyl και methacryloyl υφίστανται πολυμερισμό υπό την επίδραση ελεύθερων ριζών (Ringsdorf and Schlarb 1988). Επίσης οξειδοαναγωγικοί παράγοντες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εκινητές πολυμερισμού συστημάτων που περιέχουν ομάδες λιπιδίων (Sadownik 1986).

Ορισμένες σημαντικές παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν το πολυμερισμό των λιπιδιακών συσσωματωμάτων διπλού στρώματος έχουν γίνει αντικείμενο έρευνας από τις ερευνητικές ομάδες των Regen (Regen *et al.* 1982, Stefely *et al.* 1988) και Sisson (Sisson *et al.* 1996). Τα αποτελέσματα τους δείχνουν ότι ο πολυμερισμός των μονομερών λιπιδίων τα οποία περιέχουν μία ενεργή ομάδα συνήθως οδηγεί στο σχηματισμό γραμμικών πολυμερών, ενώ τα μονομερή λιπίδια τα οποία και περιέχουν περισσότερες της μίας ενεργές ομάδες είναι ικανά να σχηματίσουν πολυμερισμένα δίκτυα όπου παρατηρείται διασταυρωτός πολυμερισμός. Έτσι η εισαγωγή στο σύστημα ενός διλειτουργικού συμπλόκου στο σύστημα ενός συσσωματώματος διπλού στρώματος ενός μονοποκατεστημένου λιπιδίου μπορεί να προκαλέσει διασταυρούμενη σύνδεση (Sisson *et al.* 1996, O'Brien *et al.* 1998). Αποδείχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Sisson ότι τα συσσωματώματα διπλού στρώματος των λιπιδίων τα οποία σχηματίζονται από την ανάμιξη μόνο και δι υποκατεστημένων φωσφατιδυλχολινών μπορεί να παρουσιάζουν διασταυρούμενη σύνδεση όταν η αναλογία της συγκέντρωσης του διυποκατεστημένου λιπιδίου είναι πάνω από 0.25-0.35 (Σχήμα 2.3) (Sisson *et al.* 1996). Ο προσδιορισμός των κρίσιμων συνθέσεων για τη διασταυρούμενη σύνδεση των υπερμοριακών συσσωματωμάτων μπορεί να βοηθήσει στο σχεδιασμό νέων υλικών τα οποία θα στηρίζονται στα συσσωματώματα διπλού στρώματος ή σε άλλους τύπους σωματιδίων.



**Σχήμα 2.3.** Σχηματική αναπαράσταση των γραμμικών και διασταυρούμενων λιπιδιακών πολυμερών τα οποία σχηματίζονται με πολυμερισμό είτε μόνο- είτε δι-υποκατεστημένων λιπιδίων.

Ο πολυμερισμός των κυστιδιακών συσσωματωμάτων διπλού στρώματος εξαρτάται επίσης και από την ενεργή ομάδα των λιπιδιακών μορίων, όπως επίσης και από την χημεία του συστήματος που προκαλεί την εκίνηση του πολυμερισμού. Η σύνθεση των καινοφανών πολυμερικών δομών μέσω πολυμερισμού κυστιδιακών συσσωματωμάτων διπλού στρώματος τα οποία σχηματίζονται από ένα έτεροδिलειτουργικό λιπίδιο, το 1-palmitoyl-2-(2,4,12,14-tetraenehexadecanoyl)phosphatidyl choline, το οποίο περιέχει ένα διένιο και μία διενολική ομάδα στην αλκυλική αλυσίδα, αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του O'Brien (O'Brien *et al.* 1998). Η θέση των ενεργών ομάδων στις περιοχές με διαφορετική πολικότητα το καθιστά ικανό να πραγματοποιεί ταυτόχρονους ή εκλεκτικούς πολυμερισμούς αυτών των ομάδων. Ο βαθμός πολυμερισμού βρέθηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο και τη μέθοδο με την οποία ξεκινάει η διαδικασία του πολυμερισμού. Η έναρξη με την επίδραση ακτινοβολίας έδωσε oligομερή, ενώ η έναρξη του πολυμερισμού με τη χρήση ριζικών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων ή AIBN οδήγησε στο σχηματισμό πολυμερών με σχετικά μεσαίο βαθμό πολυμερισμού, της τάξεως των 200 και 350 αντίστοιχα. Τόσο τα διένια όσο και οι

διένυλο ομάδες που σχηματίζουν 1,4-poly(diene) ανεξάρτητα από τον τρόπο και τη σειρά με τον οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός. Τα πολυμερισμένα κυστίδια τα οποία προκύπτουν είτε με ταυτόχρονο πολυμερισμό και των δύο ενεργών ομάδων όσο και με διαδοχικό εκλεκτικό πολυμερισμό του κάθε ενεργού κέντρου δεν παρουσίαζαν διασταυρούμενη σύνδεση.

Τα σταθερά νανοπολυμερή μπορούν επίσης να συντεθούν από τον πολυμερισμό πολυμερικών σωματιδίων που παρουσιάζουν την τάση να σχηματίζουν κυστίδια. Ένα αμφιφιλικό συνπολυμερές όπως είναι το poly(2-methyloxazoline)-block-poly(dimethylsiloxane)-block-poly(2-methyloxazoline), το οποίο μεταφέρει στο τέλος και των δύο ανθρακικών αλυσίδων του μία μεθακρυλική ομάδα ως τερματική, σχηματίζει κυστιδιακές δομές σε αραιά υδατικά διαλύματα με διαμέτρους της τάξεως των 50-500 nm. Πολυμερισμός με χρήση Uv ακτινοβολίας των μεθακρυλικών ομάδων οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερισμένων κυστιδίων τα οποία συνδέονται διασταυρωτά. Λόγω της διασταυρούμενης δομής τους, τα κυστίδια αυτά είναι ανθεκτικά ως προς τις μεταβολές του σχήματος, έτσι διατηρούν την ακεραιότητα τους ακόμα και μετά το διαχωρισμό τους από την υδατική φάση (Nardin *et al.* 2000).

Πολυμερισμένα κυστίδια με πρωτοφανείς ιδιότητες αγωγιμότητας έχουν αναφερθεί από την ερευνητική ομάδα του Vriezema. Ένα σωληνοειδούς σχήματος συνπολυμερές αποτελούμενο από 40 στυρένια και 50 3-(isocyano-L-alanyl-amino-ethyl)-thiophene (PS-PIAT) μπορεί να σχηματίσει κυστίδια τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες λόγω της μικρής διαφοράς στην πολικότητα μεταξύ των πολυμερών. Οι ομάδες των θειοφαινολών τα οποία υπάρχουν στην επιφανειακή μεμβράνη μπορεί να συνδέονται τόσο με ηλεκτροχημική όσο και χημική οξείδωση. Παρόλα αυτά ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός σε επιφάνεια ηλεκτροδίου μπορεί να μεταβάλει τη δομή των κυστιδίων λόγω διακυστιδιακών διασταυρούμενων συνδέσεων, αν και τα χημικά πολυμερισμένα κυστίδια διατηρούν το αρχικό σφαιρικό τους σχήμα. Ο πολυμερισμός των κυστιδίων επιβεβαιώθηκε περαιτέρω με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας και φάσματα φθορισμομετρίας. Αυτά τα πολυμερισμένα κυστίδια έχουν πιθανώς ενδιαφέρουσες εφαρμογές, σαν ενεργοί μικροαντιδραστήρες καταλύσεων και αντιδράσεων αγωγιμότητας.

### 2.2.2 Πολυμερισμός των μονομερών στα κυστίδια

Πέρα από τον πολυμερισμό των κυστιδιακών συσσωματώματων διπλού στρώματος τα οποία σχηματίζονται από ενεργοποιημένα επιφανειοδραστικά, ο πολυμερισμός συμβατικών μονομερών σε κυστίδια επίσης είναι δυνατόν να παράγει υλικά με νανοδομές. Ο πολυμερισμός των μονομερών με ένα επιφανειοδραστικό ως μήτρα έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τον πολυμερισμό από τα αμφίφιλα μονομερή. Από τη στιγμή που η συμπεριφορά των φάσεων των απλών επιφανειοδραστικών είναι ήδη γνωστή και μπορεί να μετρηθεί, και τα φαινόμενα που προκαλούνται από την προσθήκη μονομερών στη συμπεριφορά φάσεων των επιφανειοδραστικών μπορούν να προβλεφθούν και να ρυθμιστούν αλλάζοντας τις παραμέτρους των φάσεων, όπως είναι η θερμοκρασία, η χημική σύνθεση και άλλα. Έτσι είναι σχετικά πιο εύκολο να παραγχεί η επιθυμητή πολυμερής μήτρα βασισμένη στην τροποποίηση γνωστών συστημάτων παρά με την οργανική σύνθεση νέων μονομερών επιφανειοδραστικών.

Τυπικά, ο πολυμερισμός των μονομερών σε κυστιδιακά συσσωματώματα διπλού στρώματος αναμένεται να δώσει κενά πολυμερή σωματίδια (Vriezema *et al.* 2003, Lestage and Urban 2005, McKelvey *et al.* 2000). Ένα πρόσφατο παράδειγμα είναι ο πολυμερισμός του στυρενίου και του διβίνυλ-βενζενίου σε μίγμα ισορροπίας κατιονικών/ανιονικών κυστιδίων το οποίο σχηματίζεται από τα κατιονικά/ανιονικά επιφανειοδραστικά cetyltrimethylammonium tosylate και sodium dodecylbenzenesulfonate ή cetyltrimethylammonium bromide και sodium octyl sulfate (McKelvey *et al.* 2000). Η διαδικασία του πολυμερισμού πραγματοποιείται στους 65 °C και σταδιακή απομάκρυνση των κυστιδιακών μητρών έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστούν κοίλες πολυμερείς σφαίρες με μέση διάμετρο τα 60 nm και πάχος του μεμβρανικού κελύφους της τάξεως των 10 nm. Τα κοίλα πολυμερή με διασταυρούμενη σύνδεση είναι συμπαγή στη δομή τους και αντέχουν την επίδραση των διαλυτών, την ξήρανση σε κενό και την επαναδιαλυτοποίηση σε υδατικά διαλύματα χωρίς εμφανείς αλλαγές στην μικροδομή τους. Οι μεμβρανικές επιφάνειες του πολυμερούς μπορούν να γίνουν περαιτέρω λειτουργικές με την προσθήκη θειο-ομάδων ή με την προσρόφιση ενός επιφανειοδραστικού και έτσι να αποτρέψουν την συσσωμάτωση των πολυμερισμένων σωματιδίων όταν αυτά βρίσκονται σε αιώρημα σε υδατικό διάλυμα.

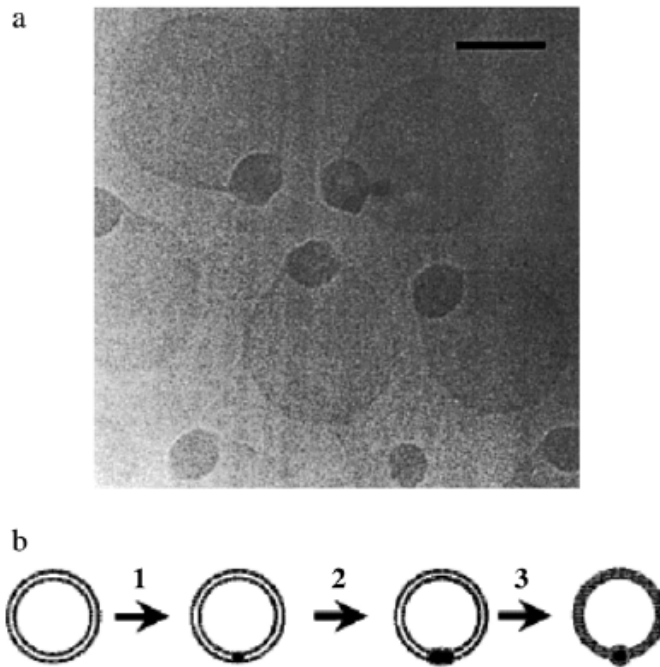


Παρόλα αυτά και άλλες γεωμετρίες, όπως οι υβριδικές μορφολογίες των πολυμερισμένων κυστιδίων που το σχήμα τους ομοιάζει με αλεξίπτωτο, μπορούν να προκύψουν από τον πολυμερισμό μονομερών με τη χρήση κυστιδιακών πρότυπων μητρών (Jung *et al.* 1997, Jung *et al.* 2000). Ο πολυμερισμός του στυρενίου σε κυστιδιακά συσσωματώματα διπλού στρώματος τα οποία σχηματίζονται από ένα επιφανειοδραστικό το οποίο δεν επιδέχεται πολυμερισμό, dioctadecyldimethylammonium bromide, παράγουν μορφολογίες παρόμοιες σε σχήμα με αλεξίπτωτο (μια πολυμερής αλυσίδα μεγέθους 20-30 nm εντοπίζεται στο συσσωμάτωμα διπλού διπλού στρώματος του κάθε κυστιδίου), λόγω του πλήρους διαχωρισμού των φάσεων μεταξύ του αναπτυσσόμενου πολυστυρενίου και του κυστιδίου-συσσωματώματος διπλού στρώματος (Σχήμα 2.4). Αναλύσεις με τη χρήση της τεχνικής SANS αποδουκνείουν ότι ο διαχωρισμός φάσεων ξεκινά αμέσως μετά από την έναρξη του πολυμερισμού περιλαμβάνοντας μία ενδιάμεση φάση όπου σχηματίζεται ο πυρήνας του πολυμερισμού, που στη συνέχεια ακολουθείται από την αργή φάση στην οποία πραγματοποιείται η μεγένθυση των κυστιδίων. Η πιθανή αιτία για το σχηματισμό αυτού του τύπου της κυστιδιακής-πολυμερούς αρχιτεκτονικής είναι ότι ο πολυμερισμός είναι εντοπισμένος σε ένα μόνο σωματίδιο εντός του συσσωματώματος διπλού στρώματος από την αρχή του πολυμερισμού. Το μονομερές διαχέεται μέσα από το συσσωμάτωμα διπλού στρώματος σε μία αυξανόμενη σε μέγεθος αλυσίδα προκειμένου να σχηματιστεί ένα σωματίδιο εντός του συσσωματώματος διπλού στρώματος. Από τη στιγμή που το πολυμερές είναι πραγματικά ασύμβατο με το συσσωμάτωμα διπλού στρώματος, ο διαχωρισμός των μικροφάσεων επιτρέπει την ελεγχόμενη σύνθεση διαφορετικών μορφολογιών, μεταφέροντας ένα ή περισσότερα πολυμερή σωματίδια στο εσωτερικό του συσσωματώματος διπλού στρώματος.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Jung έδειξε ότι το στυρένιο και το διβινυλβενζένιο μπορούν να συμπολυμεριστούν με επιτυχία σε κυστιδιακά συσσωματώματα διπλού στρώματος τα οποία αποτελούνται από επιφανειοδραστικά που επιδέχονται πολυμερισμού, χωρίς να γίνεται διαχωρισμός φάσεων (Jung *et al.* 2000).

Μόνο- και διδραστικά επιφανειοδραστικά του αμμωνίου τα οποία φέρουν μία ή δύο τερματικές ομάδες στυρενίου οι οποίες χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό των

κυστιδίων. Τα μονοδραστικά επιφανειοδραστικά μπορούν να σχηματίσουν μονοστρωματικά κυστίδια, αλλά προσπάθειες να σχηματιστούν κυστίδια από διδραστικά επιφανειοδραστικά απέτυχαν και έδωσαν καθαρά αιωρήματα. Παρόλα αυτά μπορούν να αναμιχθούν με μονοδραστικά για να σχηματίσουν κυστίδια, σχηματίζοντας διασταυρούμενες συνδέσεις οι οποίες ενισχύουν τη σταθερότητα των κυστιδίων. Η διασταυρούμενη σύνδεση του διβίνυλβενζενίου μέσα στη μεμβράνη σχηματίζει μία αξιοπερίεργη επιφανειακή μορφολογία σε τη φλούδα του πορτοκαλιού.



**Σχήμα 2.4.** α) Μικρογραφία από TEM μετά από πολυμερισμό του στυρενίου σε προεξέχοντα κυστίδια από DOBAB. Παρατηρούνται μορφολογίες πολυμερισμένων κυστιδίων με σχήμα αλεξίπτωτου. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί σε 100 nm. β) Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογικών αλλαγών κατά των πολυμερισμό των κυστιδίων. Οι σκούρες γκρίζες στρώσεις αντιπροσωπεύουν τα μισά συσσωματώματα των συσσωματωμάτων διπλού στρώματος ενώ τα ανοιχτά γκρίζα το διαλυμένο μονομερές και τα μαύρα μέρη συμβολίζουν το πολυμερές.

### 2.2.3 Πολυμερισμός των λυοτροπικών μεσοφάσεων

Οι λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι είναι υγροί, παρόλα αυτά με μεγάλου μήκους διατεταγμένες κρυσταλλικές δομές. Οι δομές των λυοτροπικών φάσεων υπό φυσιολογικές συνθήκες περιλαμβάνουν την υγρή μεμβρανώδη φάση και μη μεμβρανώδεις φάσεις όπως είναι εξαγωνικές και κυβικές φάσεις. Οι μεγάλου μήκους διατεταγμένες δομές επιτρέπουν την πιθανή χρήση σε βιολογικές εφαρμογές ή ως μήτρες για τη σύνθεση υλικών με πολύπλοκες μορφολογίες. Πιο συγκεκριμένα, τα σωματίδια των μη μεμβρανωδών υγρών κρυστάλλων με διασταυρούμενη σύνδεση έχουν προταθεί για πολλές εφαρμογές στις βιολογικές επιστήμες καθώς και στις επιστήμες των υλικών λόγω των μονοδαικών αρχιτεκτονικών που παρουσιάζουν σε επίπεδο νανοκλίμακας.

Δύο λυοτροπικές φάσεις που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα είναι η αντίστροφη εξαγωνική φάση και η αντίστροφη κυβική φάση. Η αντίστροφη εξαγωνική φάση σχηματίζεται από υδατικές στήλες που είναι διακανονισμένες σε εξάγωνο μοτίβο. Κάθε υδατικός αγωγός περικλείεται από ένα μονοστρωματικό λιπίδιο. Οι πολικές τερματικές ομάδες είναι καλά διατεταγμένες στη διεπιφάνεια με το νερό, ενώ οι λιπιδικές ουρές παρουσιάζουν υψηλή αταξία προκειμένου να συμπληρωθεί ο όγκος που υπάρχει μεταξύ των στηλών του νερού. Οι κυβικές φάσεις οι οποίες είναι συνεχείς τόσο στη φάση του επιφανειοδραστικού όσο και στη φάση του διαλύματος, θεωρούνται οργανικά ανάλογα με τους ζεόλιθους. Όμοια με τον πολυμερισμό των κυστιδίων, τεχνολογικές εφαρμογές των μη μεμβρανικών μεσοφάσεων μπορεί να είναι εφικτές μέσω της σταθεροποίησης των μη μεμβρανικών δομών.

### 2.2.4 Πολυμερισμός των λυοτροπικών μεσοφάσεων υγρών κρυστάλλων

Ένας αρχικός στόχος της έρευνας πάνω στις μη μεμβρανικές μεσοφάσεις ήταν να επεκταθούν τα αρκετά περιορισμένα εύρη της ωφέλιμης θερμοκρασίας και συγκέντρωσης. Μία από τις πρώτες αναφορές στον πολυμερισμό των των λυοτροπικών υγρών κρυσταλλικών φάσεων προήλθε από την ερευνητική ομάδα του Thundathil το 1980 (Thundathil *et al.* 1980). Στη μελέτη του πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός εξαγωνικών κυλίνδρων με το υδρόφοβο μέρος του επιφανειοδραστικού (10-undecenoate)

στο εσωτερικό του κυλίνδρου. Παρόλα αυτά κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, οι εξαγωνικοί υγροί κρύσταλλοι έγιναν ισοτροπικοί στους 60 °C, ενώ μετά από ψύξη στους 20 °C έδωσαν φυλλωτή φάση.

Η ερευνητική ομάδα του O' Brien ανέφερε την επιτυχή σταθεροποίηση μίας αντίστροφης εξαγωνικής φάσης μέσω του πολυμερισμού με ενεργά αμφιφιλικά μόρια (Lee *et al.* 1995). Στους 60 °C, ένα 3 προς 1 μοριακό μείγμα των ικανών να υποστούν πολυμερισμό επιφανειοδραστικών mono-dienoyl-substituted phosphoethanolamine και bis-dienoyl-substituted phosphocholine ενυδατώθηκαν προκειμένου να σχηματίσουν μία αντίστροφη εξαγωνική φάση και στη συνέχεια να πολυμερισθούν. Ο πολυμερισμός της λυοτροπικής φάσης παρήγαγε μία σταθερή εξαγωνική δομή σε περιοχή θερμοκρασιών από 20 μέχρι 60 °C. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού (25 μέχρι 100 mg/mL), τα ίδια λιπίδια προχώρησαν στο σχηματισμό μίας αντίστροφης κυβικής φάσης. Τα πολυμερισμένα δείγματα διατήρησαν μία μη φυλλωτή δομή μετά από την ψύξη τους και διατήρηση τους σε θερμοκρασία δωματίου ή σε θερμοκρασία 0 °C. Αυτή η περίπτωση είναι η πρώτη που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία για την σύνθεση υλικών με διαπερατές υδατικές διόδους και πιθανές βιοσυμβατές αλληλεπιδράσεις λιπιδίων με το νερό.

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην ανάπτυξη λυοτροπικών υγρών κρυσταλλικών φάσεων με διασταυρούμενες συνδέσεις είναι η ο κατάλληλος μοριακός σχεδιασμός των δομικών υλικών. Μία ικανή να πολυμερισθεί φώσφοαιθανολαμίνη με διένυλο-ομάδες σε κάθε λιπιδική αλυσίδα συντέθηκε και πολυμερίστηκε από την ερευνητική ομάδα του Srisiri (Srisiri *et al.* 1997). Τα χαρακτηριστικά του μοριακού σχεδιασμού αυτού του λιπιδίου βασίστηκαν στα εξής στοιχεία: αρχικά, ένα μία σχετικά φτωχά ενυδατωμένη τερματική ομάδα προκειμένου να μειωθεί το μέγεθος της και να επιτρέπει στις μεμβράνες του κυστιδίου να έρχονται σε επαφή προκειμένου να επιτευχθεί η λιπιδική αναδιοργάνωση κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού, δεύτερο, cis-διπλοί δεσμοί σε κάθε λιπιδική αλυσίδα προκειμένου να μειωθούν οι θερμοκρασιακές απαιτήσεις για τη διαδικασία του πολυμερισμού. Το λιπίδιο αυτό παρουσίασε τη δυνατότητα να σχηματίσει αντιστροφή εγαγωνική φάση σε υδατικό διάλυμα για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι διαστάσεις του εξάγωνου σωματιδίου μπορεί να ποικίλουν επηρεαζόμενα αρχικά από τη θερμοκρασία πριν από τον πολυμερισμό και στη

συνέχεια και από τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός της εξαγωνικής μονάδας χωρίς να πραγματοποιηθεί πολυμερισμός όλων των σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα προσφέρει την πιθανότητα να υπάρχει διασκορπισμός της πολυμερισμένης εξαγωνικής φάσης σε επιλεγμένους οργανικούς διαλύτερες προκειμένου να σχηματιστούν υπερμοριακά πολυμερή.

Η ερευνητική ομάδα του Gin δημοσίευσε μια σειρά από εργασίες πάνω στο μοριακό σχεδιασμό και στη σύνθεση πολυμερών αμφίφιλων για το σχηματισμό λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων (Percec *et al.* 1994, Gin *et al.* 2001, Reppy *et al.* 2001, Resel *et al.* 2000, Deng *et al.* 1998). Οι ερευνητές αιτιολόγησαν το ότι τα αμφίφιλα με αλλοιωμένο σχήμα ( π.χ. μικρή υδρόφιλη τερματική αλυσίδα και ευρεία, επίπεδη υδρόφοβη αλυσίδα), πρέπει να προτιμούν να σχηματίζουν αντίστροφη εξαγωνική φάση, να έχουν δηλαδή συμπεριφορά παρόμοια με τους θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους. Χρησιμοποιώντας αυτή την ιδέα, συντέθηκαν πολυμερίζοντα επιφανειοδραστικά τα οποία και σχημάτισαν μία αντίστροφη εξαγωνική φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσία 5–20 wt.% νερού. Αυτά τα μονομερή επιφανειοδραστικά παρουσιάζουν εμφανώς το επιθυμητό σταδιακά λεπτότερο σχήμα και δεν απαιτούν την παρουσία διασταυρούμενων συνδέσεων λόγω του ότι διαθέτουν τρία πολυμερίζοντα αλυσωτά τμήματα σε κάθε μονομερές. Μεταβάλλοντας το μήκος της αλυσίδας (Resel *et al.* 2000) και το αντισταθμιστικό ιόν της τερματικής ομάδας (Deng *et al.* 1998), μπορούν επίσης να τροποποιηθούν και οι διαστάσεις της προκύπτουσας αντίστροφης εξαγωνικής φάσης.

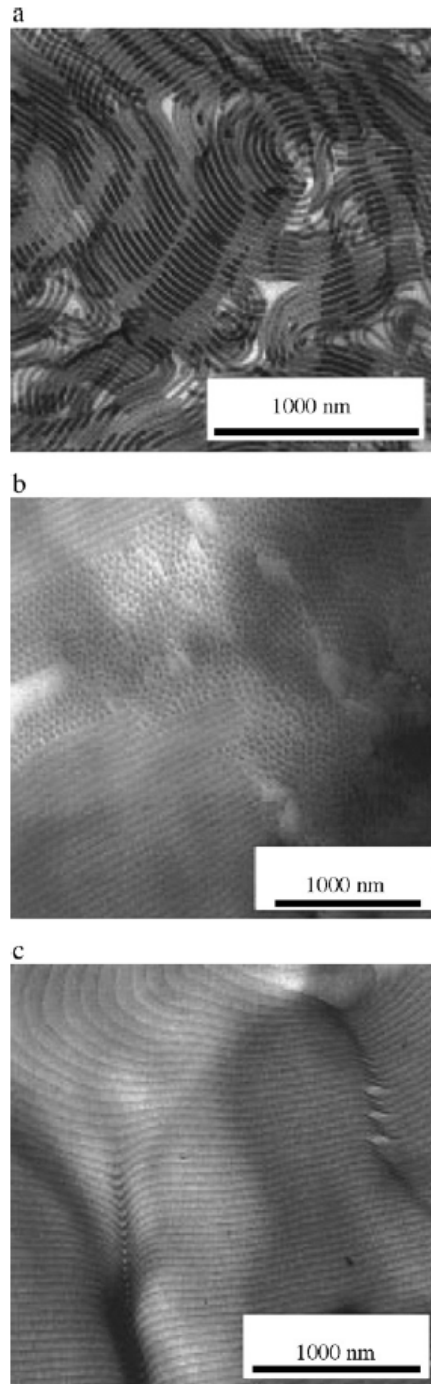
Η σταθεροποίηση των κυβικών φάσεων είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα λόγω του ότι οι φάσεις αυτές μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό με την αυλακωτή δομή των ζεολίθων και επομένως μπορούν να παρέχουν καλύτερη πρόσβαση στο ενεργό κέντρο. Η ερευνητική ομάδα του Sisiri έδειξε ότι ένα μία πολυμερίζουσα μόνοακυλγλυκόλη σε συνδυασμό με μία ανταποκρινόμενη διάκυλγλυκόλη σε μοριακή αναλογία 9:1 σχηματίζει μία αντίστροφη κυβική φάση σε θερμοκρασία δωματίου (Srisiri *et al.* 1998). Η διερεύνηση των φάσεων με τη χρήση πολυρογραφίας,  $^2\text{H}$  NMR, και X-ray έδειξε έδειξε ότι μία καλά εντοπισμένη κυβική φάση υπάρχει από τους 5 έως τους 45 °C. Ο πολυμερισμός αυτής της κυβικής φάσης επιτεύχθηκε με θερμική αποσύνθεση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα προκύπτοντα πολυμερή διαλύονται σε οργανικό διαλύτη, γεγονός που αποδुकνείει ότι δεν έχουν διασταυρούμενες συνδέσεις. Μετά από τον πολυμερισμό, η

ισοτροπική αρχιτεκτονική του πολυμερούς διατηρήθηκε τουλάχιστον έως τους 70 °C. Η διάχυση του νερού μέσα στο υδατικό δίκτυο των τριών διαστάσεων παρέμεινε τόσο ίδιο τόσο πριν όσο και μετά από τον πολυμερισμό, δείχνοντας ότι ο πολυμερισμός δεν άλλαξε την δομή των υδατικών στην κυβική φάση.

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερή και τα αμφίφιλα/υδατικά συστήματα είναι παρόμοια με την έννοια ότι τα βασικά τους συστατικά τείνουν να αυτό-συσσωματώνονται (Förster *et al.* 2001, Hentze *et al.* 1999). Η ερευνητική ομάδα του Hentze απέδειξε ότι τα συμπολυμερή, poly(ethylene oxide)-b-poly(butadiene), μπορούν να σχηματίσουν μικυλλιακές, εξαγωνικές, φυλλωτές και κυβικές φάσεις σε νερό με θερμοκρασίες από 20 μέχρι 100 °C, σε συνάρτηση με την σύνθεση και τη συγκέντρωση του πολυμερούς (Hentze *et al.* 1999). Οι διασταυρούμενες συνδέσεις μέσα στις κυβικές, εξαγωνικές και φυλλωτές φάσεις οδήγησαν σε μεσοδομημένα ενυδατικά ζελατινοειδή πολυμερή. Όπως αποδείχθηκε από μετρήσεις SAXS, πολαρογραφία και TEM, τα πολυμερή ζελατινοειδή με διασταυρούμενες συνδέσεις διατηρούν την αρχική λυοτροπική δομή τους (Σχήμα 2.5) και είναι σταθερό ενάντια σε θερμοκρασιακές μεταβολές, στο διαχωρισμό, στην ξήρανση και σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες. Οι λυοτροπικές μεσοφάσεις όπως και τα λυοτροπικά ζελατινοειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω ως μήτρες για τη σύνθεση μεσόπορων υλικών από οξειδία του πυριτίου, όπου αναμένεται να δώσει αρνητικό αντίγραφο της αρχικής πολυμερισμένης δομής.

Τα διασκορπισμένα σωματίδια της υγρής κρυσταλλικής κυβικής φάσης, είναι αυτοσχηματιζόμενες νανοδομές που μπορούν να σχηματιστούν σε υδατικά λιπιδικά και επιφανειοδραστικά συστήματα (Spicer 2005, Yang *et al.* 2002). Είναι πιθανόν τα συστήματα αυτά να παρουσιάσουν τεχνολογικές εφαρμογές, με την προϋπόθεση ότι η δομή τους μπορεί να γίνει πιο ισχυρή μέσω της σταθεροποίησης της μη φυλλωτής αρχιτεκτονικής, με διαδικασίες όπως είναι ο πολυμερισμός. Πιο πρόσφατα η ερευνητική ομάδα του O'Brien ότι το πολυμερισμένο κυστίδιο MAG, (3-(2,4,13-(E,E)-tetradecatrienoyl)-sn-glycerol), μπορεί να σχηματίσει κυβικές φάσεις σε υδατικό διάλυμα με τη μορφή κυβικών σωματιδίων (Yang *et al.* 2002). Η κυβική φάση που σχηματίζεται από το μίγμα MAG/νερό/divinyl benzene σχηματίζει νανοσωματίδια μεγέθους 300 nm σε υδατικό διάλυμα με τη χρήση υπερήχων. Αυτά τα κυβικά σωματίδια μπορούν να σταθεροποιηθούν περαιτέρω με πολυμερισμό είτε με τη χρήση ακτινοβολίας είτε με τη

χρήση ελεύθερων ριζών. Αυτά τα καινοτόμα σωματίδια με τα ενσωματωμένα υδατικά αυλάκια παρέχουν τις ευκαιρίες για την ανάπτυξη και σύνθεση μεγαλομορίων με ποικίλες δυνητικές εφαρμογές.



**Σχήμα 2.5.** Μικρογραφίες ζελατινοειδών κυστιδίων με διασταυρούμενες συνδέσεις. α) εξαγωνική φάση, β) κυβική και γ) φυλλωτή φάση.

### 2.2.5 Πολυμερισμός των μονομερών σε λυοτροπικές μεσοφάσεις υγρών κρυστάλλων

Όπως περιγράφηκε και προηγουμένως για τον πολυμερισμό των μονομερών με κυστιδιακές μήτρες, ο πολυμερισμός των μονομερών με τη χρήση λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων αναμένεται να αποδώσει καινοτόμα υλικά με νανοδομές.

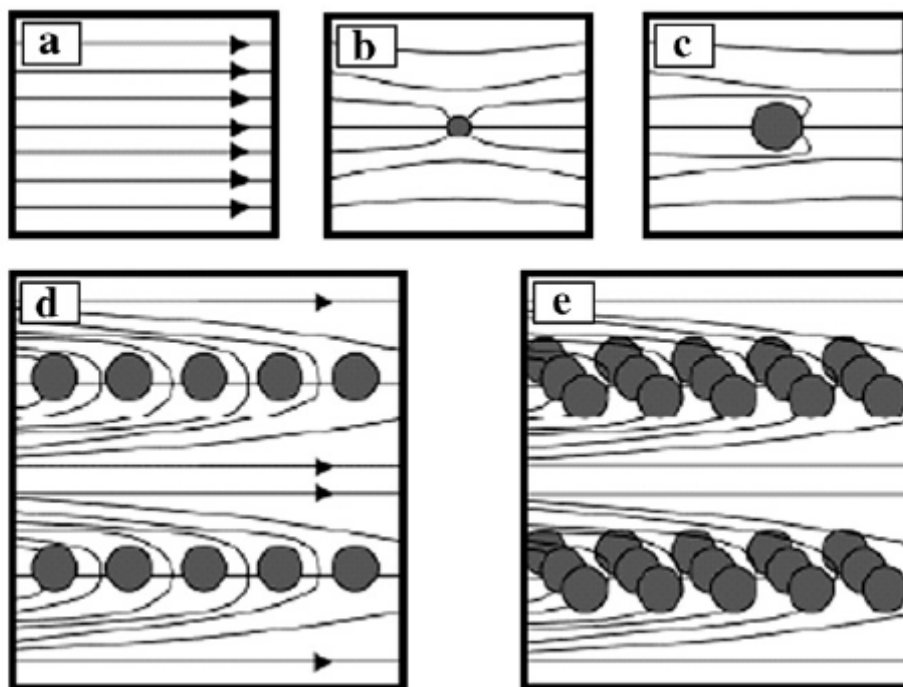
Πριν από το 1990, έγιναν αρκετές προσπάθειες για να χρησιμοποιηθούν οι λυοτροπικές υγρές κρυσταλλικές φάσεις ως μέσο για διαδικασίες πολυμερισμού και δημοσιεύθηκαν αρκετές εργασίες επάνω στο αντικείμενο αυτό (Gan *et al.* 1983, Gan *et al.* 1983, Menger 1991). Παρόλα αυτά είχαν μικρή επιτυχία στο να πετύχουν την ένα προς ένα χρήση μητρών. Οι περισσότερες από αυτές τις προσπάθειες κατέληξαν στη διακοπή της δομής των φάσεων και σχηματίστηκαν πολυμερή χωρίς νανοδομή.

Μετέπειτα προσπάθειες στο αντικείμενο αυτό που έγιναν από την ερευνητική ομάδα του Antonietti έδειξαν ότι οι λυοτροπικές υγρές κρυσταλλικές φάσεις που μπορούν να λειτουργήσουν ως πρότυπα για δομές με κατευθυνόμενο πολυμερισμό των οργανικών μονομερών, ακόμα και μέσα από το διαχωρισμό φάσεων που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (Antonietti *et al.* 1998). Ο πολυμερισμός του ακρυλαμιδίου σε υδατικές λυοτροπικές φάσεις επιφανειοδραστικών με αντισταθμιστικά ιόντα, οδήγησαν στο σχηματισμό υψηλής τάξεως ζελατινοειδών με μία παρόμοια με φυλλωτή δομή με νανομεγέθη. Από τη στιγμή που ο διαχωρισμός φάσεων πραγματοποιήθηκε κατά τον πολυμερισμό, το πολυμερές ζελατινοειδές δεν είναι ακριβές αντίγραφο της αρχικής δομής, αλλά η ανάπτυξη του είναι έμμεσα ελεγχόμενη από τις διατεταγμένες αρχικές δομές. Όπως αποδείχθηκε από μετρήσεις της ροής, SEM και TEM, η διάταξη αυτών των ζελατινοειδών διατηρήθηκε ακόμα και μετά από την αφαίρεση του πρότυπου επιφανειοδραστικού.

Παρόμοια, πολυμερή ζελατινοειδή με νανοδομές μπορούν να συντεθούν με τον πολυμερισμό του δβινωλικού βενζενίου και στυρενίου σε μία αντίστροφη εξαγωνική φάση η οποία σχηματίζεται από το ανιονικό επιφανειοδραστικό, bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Hentze *et al.* 2003). Η λυοτροπική μεσοφάση επιτεύχθηκε μέσω του πολυμερισμού, αλλά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της νεοσχηματιζόμενης πολυμερούς φάσεως και της λυοτροπικής φάσης έχουν ως αποτέλεσμα την ύπαρξη των χαρακτηριστικών διαταραχών στη λυοτροπική φάση. Τα πολυμερή τα οποία και



παρήχθησαν έχουν μία ιεραρχική δομή, καθώς αποτελούνται από κατάλληλα προσανατολισμένα σωματίδια με διαμέτρους της τάξεως των 100 nm. Ο σχηματισμός της ιεραρχικής δομής κατευθύνεται από την λυοτροπική φάση κατά τον πολυμερισμό και προκαλεί διαχωρισμό φάσεων σε επίπεδο νανοκλίμακας. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός για τον δομικά κατευθυνόμενο πολυμερισμό παρουσιάζεται στο (Σχήμα 2.6). Ο κινητικός έλεγχος των μορφολογιών του συστήματος μελετήθηκε επίσης στο σύστημα της αντίδρασης. Οι παράμετροι της αντίδρασης που ελέγχουν την κινητική του σχηματισμού της πολυμερούς δομής, όπως είναι οι συγκεντρώσεις του μονομερούς, του εκκινητή και του επιφανειοδρατιστικού που προκαλεί το σχηματισμό των διασταυρούμενων συνδέσεων αποτέλεσαν σημεία ενδεδειγμένης μελέτης. Υψηλότερη περιεκτικότητα σε μονομερές οδήγησε στο σχηματισμό πιο πυκνών δομών του πολυστυρενίου με διβύλβενζένιο. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του εκκινητή του πολυμερισμού οι αλυσίδες που σχηματίζονται δεν είναι επαρκώς ορισμένες, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και αυξημένους ρυθμούς πολυμερισμού σχηματίζονται μικρότερα αρχικά σωματίδια, όπως ο υψηλότερος ρυθμός πολυμερισμού έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του αυξανόμενου πολυμερικού προτύπου στα πρώιμα στάδια του διαχωρισμού των φάσεων. Για τις συγκεντρώσεις της ενώσεως που προκαλεί το σχηματισμό των διασταυρούμενων συνδέσεων, στην προκειμένη περίπτωση το διβύλβενζένιο, μικρότερη συγκέντρωση του οδήγησε στο σχηματισμό μεγαλύτερων αλλά πιο άτακτα διευθετημένων στο χώρο δομών. Στην περίπτωση του πολυμερισμού χωρίς την παρουσία του διβύλβενζενίου, σχηματίστηκαν σφαιρικά και ωοειδή σωματίδια του πολυστυρενίου με διαμέτρους της τάξεως των 50-200 nm.



**Σχήμα 2.6.** Προτεινόμενος μηχανισμός για τον δομικά κατευθυνόμενο πολυμερισμό στην εξαγωνική μεσοφάση: α) τα βέλη συμβολίζουν την κατεύθυνση της εξαγωνική φάσης, β) παρουσία μικρών πολυμερών σωματιδίων παρατηρούνται ήπιες φύσεως διαταραχές, γ) για μεγαλύτερα σωματίδια λαμβάνει χώρα ομαλοποίηση της ευθυγράμμισης στην επιφάνεια των σωματιδίων, δ) αρχίζει ο σχηματισμός των σωματιδιακών αλυσίδων σε δύο διαστάσεις και ε) σχηματίζονται στρώματα των σωματιδιακών αλυσίδων σε τρεις διαστάσεις.

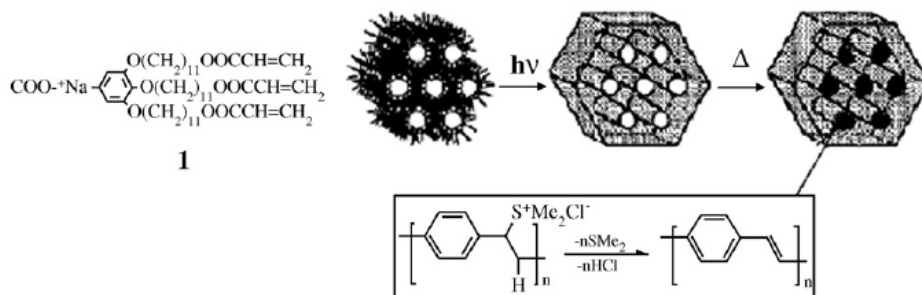
Η ερευνητική ομάδα του Kumaraswamy έδειξε την ύπαρξη παρόμοιων αποτελεσμάτων όταν εξαγωνικές και φυλλωτές φάσεις των μη ιονικών επιφανειοδραστικών  $C_nE_m$  χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα για τη σύνθεση του πολυσιλοξανίου (Wadekar *et al.* 2005). Τα κολλοειδή του πολυσιλοξανίου τα οποία και συντετέθησαν σε μία εξαγωνική μεσοφάση είναι σωληνοειδή ενώ μοιάζουν με ελάσματα όταν συντίθενται σε μία φυλλωτής μορφής μεσοφάση. Παρόλα αυτά, το μέγεθος των πολυμερισμένων σωματιδίων είναι της τάξεως των μικρομέτρων, έχοντας τρεις φορές μεγαλύτερο μέγεθος από το χαρακτηριστικό μέγεθος των επιφανειοδραστικών

μεσοφάσεων. Οι πολυμερείς φάσεις διαχωρίζονται από την υγρή κρυσταλλική φάση κατά τον πολυμερισμό και οργανώνονται προκειμένου να πάρουν γεωμετρία ίδια με αυτή της μεσοφάσεως, ώστε να ελαχιστοποιήσουν τις ελαστικές διαταραχές της επιφανειοδραστικής μεσοφάσης μετά το διαχωρισμό των φάσεων. Έχει υποθεθεί ότι αργή συμπίκνωση και κινητικές των διασταυρούμενων συνδέσεων, σταδιακή αύξηση του μοριακού βάρους και η μη γραμμική αρχιτεκτονική των μορίων του πολυσιλοξανίου, μπορεί να επιτρέψουν τη δυναμική οργάνωση των σωματιδίων από την υγρή κρυσταλλική μεσοφάση, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό των παρατηρούμενων σωματιδιακών γεωμετριών (Wadekar *et al.* 2005).

Παρόλο που η ερευνητική ομάδα του Antonietti δεν μπόρεσε να παράγει υλικά τα οποία ήταν ένα προς ένα πρότυπα των αρχικών επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων, οι δομές αυτών των υλικών είναι πιθανό να μπορούν να βρουν εφαρμογές σε αντικείμενα διαφορετικής φύσεως.

Πάνω σε αυτό το αντικείμενο, η ερευνητική ομάδα του Gin πραγματοποίησε μια σημαντική συνεισφορά. Απέδειξαν ότι μία ποικιλία από οργανικά και ανόργανα υλικά μπορεί να σχηματιστεί στο εσωτερικό των αγωγών της αντίστροφης εξαγωνικής φάσης με διασταυρούμενες συνδέσεις, δίνοντας ένα εύρος από διατεταγμένα νανουλικά με διάφορες λειτουργικές ιδιότητες (Smith *et al.* 1997). Για παράδειγμα, ένα εξαγωνικής διατάξεως νανουλικό από poly(p-phenylenevinylene) (PPV) σχηματίστηκε αναμιγνύοντας αρχικά ένα υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του PPV, poly(p-xylylenedimethylsulfonium chloride), ένα επιδεχόμενο πολυμερισμού επιφανειοδραστικό και ένα οργανικό διάλυμα του ριζικού φωτοδραστικού εκκινητή (2-hydroxy-2-methylpropiorphenone), όπως φαίνεται στο (Σχήμα 2.7). το αρχικό αντιδραστήριο του PPV αποτελούσε το 20% του ολικού βάρους και υποτέθηκε ότι βρίσκεται στους εσωτερικούς υδατικούς αγωγούς. Διαδοχική ακτινοβολία του μονομερούς μίγματος με υπεριώδη ακτινοβολία οδήγησε στο σχηματισμό ενός ανθεκτικού, με διασταυρούμενες συνδέσεις δικτύου γύρω από το υδατικές πολυηλεκτρολυτικές περιοχές με ταυτόχρονη διατήρηση της αρχιτεκτονικής της αρχικής φάσεως. Η μετατροπή της πρόδρομης ενώσεως του PPV σε νανοσύνθετη προχώρησε σταδιακά κατά τη διάρκεια της φωτολύσεως, αλλά η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση του αντιδρώντος συστήματος στους 220 °C υπό κενό. Τα εξάγωνα σωματίδια που προκύπτουν

παρουσιάζουν ενισχυμένη φωταύγεια στερής κατάστασης με αποδόσεις της τάξεως του 80% με σταθερότητα για μεγάλα χρονικά διαστήματα λόγω της απομόνωσης και προστασίας στους αγωγούς που βρίσκονται στο εσωτερικό των αλυσίδων. Αυτά τα νανოსύνθετα υλικά μπορούν με μετατραπούν σε υψηλής διευθέτησης λεπτά φιλμ ή ίνες. Τα λεπτά φιλμ μπορούν να παραχθούν με θέρμανση του μονομερούς μίγματος στους 90 °C σε μία ισοτροπική κατάσταση μεταξύ υάλινων κυλίνδρων, οι οποίοι πιέζουν το παχύρευστο υγρό και το μετατρέπουν σε φιλμ και στη συνέχεια ακολουθεί σταδιακή και αργή ψύξη του υλικού πριν από τον φωτοπολυμερισμό. Οι ίνες μπορούν να σχηματισθούν με την εκμαίευση του ιξώδους μονομερούς μέσω μιας σύριγγας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με ακόλουθο φωτοπολυμερισμό της.



**Σχήμα 2.7.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης διατεταγμένων νανοσωματιδίων με την χρήση πολυμεριζόμενη αντίστροφης εξαγωνικής φάσης.

Μία στερεά όξινη ρητίνη με νανοδομή με καταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα μπορεί να παρασκευασθεί με βάση λυοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους όπως αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Xu (Xu *et al.* 2004). Αυτός ο νέος τύπος καταλύτη με μορφή στερεού οξέος σχηματίζεται από την αυτό-οργάνωση και συμπολυμερισμό δύο οξειδικών λυοτροπικών υγρών κρυστάλλων, σχηματίζοντας ένα εξαγωνικό πολυμερές δίκτυο με μορφή στήλης, το οποίο περιέχει νανοαγωγούς συνδεδεμένους με ομάδες σουλφονικών οξέων. Αυτός ο καταλύτης παρουσιάζει ελαφρώς ασθενέστερη δραστηριότητα και ενισχυμένη εκλεκτικότητα από ότι οι άμορφες ρητίνες στερεών οξέων. Πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι η συνηθισμένη δομή με νανοπόρους που

παρουσιάζεται σε αυτά τα υλικά είναι υπεύθυνη για την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς αντιδράσεις που παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα συστατικά.

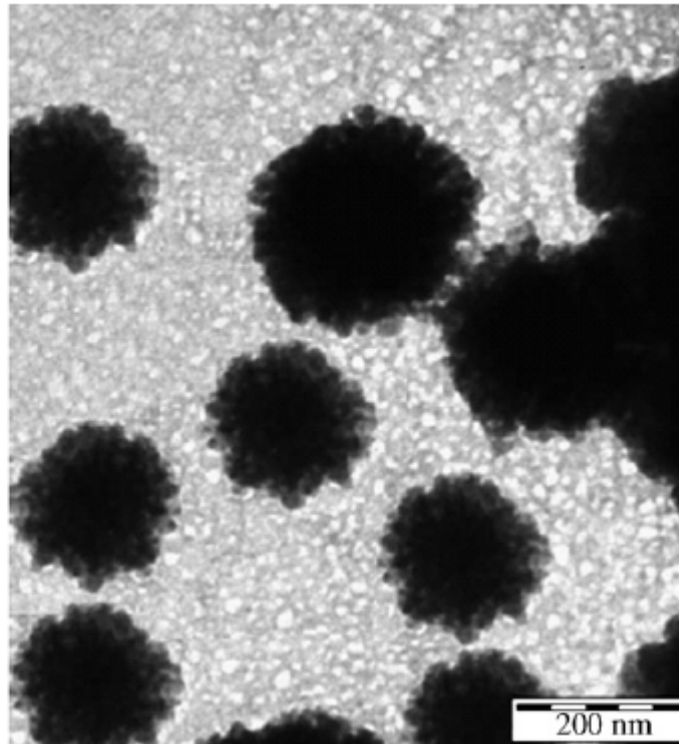
Φιλμς από υγρούς πολυμερισμένους κρυστάλλους με συνηθισμένη δομή νανοπόρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμό νανο-υλικών. Πρόσφατα η ερευνητική ομάδα του Zhou, έδειξε ότι οι διατεταγμένοι μονής κατανομής ιονικοί αγωγοί που υπάρχουν σε πολυμερισμένα φιλμς αντίστροφων εξαγωνικών υγρών κρυστάλλων με διασταυρούμενες συνδέσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες για νανο-διήθηση (Zhou *et al.* 2005). Σε έναν αντίστροφο εξαγωνικό υγρό κρύσταλλο με υδατικούς αγωγούς διαμέτρου 1.2 nm, ο οποίος παρουσιάζει διασταυρούμενες συνδέσεις οι οποίες επιτεύχθησαν με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, διατηρεί ανέπαφο το μέγεθος των πόρων του κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Με μία πολυσουλφονική μεμβράνη η οποία διαθέτει μεγάλου μεγέθους πόρους ως υλικό υποστήριξης, τα πορώδη φιλμς με διασταυρούμενες συνδέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως εκλεκτικά διαχωριστικά συστήματα μεγέθους ευδιάλυτων σε υδατικούς διαλύτες μορίων. Αυτές οι μεμβράνες είναι ικανές να απορρίπτουν πλήρως μόρια με μέγεθος μεγαλύτερο από αυτό των πόρων τους.

Οι δυσυνεχιζόμενες κυβικές φάσεις μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως πρότυπα για τον πολυμερισμό, προκειμένου να αποκτηθούν υλικά με μονοδιεσπαρμένους πόρους σε νανοκλίμακα, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα ενώ είναι και διασυνδεδεμένοι. Παρόλα αυτά υπάρχουν λίγα επιτυχημένα παραδείγματα στην βιβλιογραφία (Anderson and Ström 1989, Ström and Anderson 1992, Laversanne 1992). Ωστόσο μετέπειτα ερευνητικές ομάδες διαπίστωσαν ότι η αναφερόμενη διαδικασία δε μπορεί να προσφέρει επαρκείς αποδείξεις για την άμεση μεταφορά του δομικού μοτίβου στο πολυμερές δίκτυο. Συνήθως, δεν υπάρχει καμία διάταξη όταν το επιφανειοδραστικό πρότυπο απομακρύνεται από το αντιδρών σύστημα (Antonietti *et al.* 1998, Burban *et al.* 1995).

Οι Hartmann και Sanderson πρόσφατα ανέφεραν τον πολυμερισμό του διβίνυλοβενζενίου με τη χρήση ενός πρότυπου υγρού κρυστάλλου αποτελούμενο από το πολυμεριζόμενο επιφανειοδραστικό dodecylammonium methacrylate (Hartmann and Sanderson 2005). Ένα διάλυμα του επιφανειοδραστικού 20 wt.%, μπορεί να σχηματίσει κυβικές φάσεις, ακόμα και μετά από την προσθήκη του διβίνυλοβενζενίου. Πρότυπα

υγρών κρυστάλλων με και χωρίς την παρουσία διβίνυλοβενζενίου υπέστησαν πολυμερισμό με υπεριώδη ακτινοβολία. Παρόλα αυτά οι κυβικές φάσεις με τον πολυμερισμό σε κάθε περίπτωση μετατράπηκαν σε φυλλωτές δομές. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην αλλαγή των παραμέτρων που ορίζουν τη διάταξη του επιφανειοδραστικού στο χώρο και τη μετατροπή τους σε ολιγομερή στα πρώτα στάδια της διαδικασίας του πολυμερισμού.

Μία επιτυχημένη δουλειά πάνω στο αντικείμενο αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Khiew. Πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός της ανιλίνης σε μία κυβική φάση η οποία αποτελείτο από of poly (oxyethylene)10 nonyl phenol ether (NP10), οκτάνιο και νερό (Khiew *et al.* 2004). Τα αποτελέσματα μετρήσεων ροής και με την τεχνική SAXS έδειξαν ότι η μικροδομή της μεσοφάσης διατηρήθηκε μετά τη διαδικασία του πολυμερισμού και δείχνει μία άμεση αντιγραφή της πολυανιλίνης στην κυβική λυοτροπική μεσοφάση. Η σκληρή λυοτροπική κυβική μικροδομή διατηρήθηκε εξαιτίας της σταθερότητας της τρισδιάστατης δομής και της ικανότητας να συμπιέζει τον αρχικό διαχωρισμό φάσεων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Τα συντιθεμένα σωματίδια της πολυανιλίνης είναι σφαιρικά με μέγεθος 100–300 nm, σε άμεση εξάρτηση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Ορισμένα από τα σωματίδια της πολυανιλίνης παρουσιάζουν στην επιφάνεια τους δομή μεσόπορου, η οποία πιστεύεται ότι δημιουργείται από τους <<λαβύρινθους>> που υπάρχουν στην κυβική περιοδική δομή (Σχήμα 2.8). Τα αποτελέσματα μετρήσεων με φασματοσκοπία έδειξαν ότι τα πολυμερή τα οποία αποκτούνται είναι μόρια πολυανιλίνης σε μορφή άλατος.



**Σχήμα 2.8.** Μικρογραφία TEM των σωματιδίων της πολυανιλίνης τα οποία συνετέθησαν με τη χρήση ενός επιφανειοδραστικού κυβικής φάσεως προτύπου. Τα σωματίδια εμφανίζουν μεσοπορική δομή στην επιφάνεια.

Ο πολυμερισμός των και μέσα στις επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις είναι ικανός να επιτύχει την πλήρη αντιγραφή του προτύπου. Παρόλα αυτά, τα δυναμικά επιφανειοδραστικά πρότυπα μεταβάλλονται συνεχώς και μπορούν εύκολα να διασπαστούν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Για να διατηρηθούν τα επιφανειοδραστικά πρότυπα κατά τον πολυμερισμό, έχουν επινοηθεί διάφορες στρατηγικές, είτε με ρύθμιση των δυναμικών ισορροπίας είτε με ρύθμιση των κινητικών παραμέτρων της αντιδράσεως (Hentze and Kaler 2003, Paul and Prud'homme 2001). Για να μειωθούν τα αρχικά δυναμικά ισορροπίας των επιφανειοδραστικών συσσωματωμάτων που συμμετέχουν στο αντιδρών σύστημα, ένας τρόπος είναι να μεταβληθούν τα αντιδρώντα είδη. Η εισαγωγή ενώσεων που προκαλούν τις διασταυρούμενες συνδέσεις στο αντιδρών σύστημα, όπως είναι διλειτουργικά μονομερή που μπορούν να κλειδώσουν την αρχική δομή των επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων και να διατηρήσουν με επιτυχία

το δίκτυο της μικροδομής κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Η δεύτερη προσέγγιση είναι ο πολυμερισμός σε επιφανειοδραστικά πρότυπα, έχοντας πολύ ασθενή δυναμικά επανατοποθέτησης, κυρίως σε μία μεσογάση με υψηλό ιξώδες, όπως είναι η εξαγωνική ή κυβική (Anderson and Ström 1989). Ο σχεδιασμός της μεσοφάσης ενός επιφανειοδραστικού ώστε να έχει χαμηλά δυναμικά ανταλλαγής έχει θεωρηθεί ότι σταθεροποιεί κινητικά το επιφανειοδραστικό σύστημα. Ένα τυπικό παράδειγμα η χρήση αμφίφιλων πολυμερών ή επιφανειοδραστικών με μακριά αλυσίδα, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε μακρύτερες χαρακτηριστικές διαστάσεις στη δομή του επιφανειοδραστικού (Laversanne 1992, Burbán *et al.* 1995).

Ο πολυμερισμός σε επιφανειοδραστικά πρότυπα είναι μία αρκετά πολύπλοκη διεργασία. Έτσι οι προτεινόμενες στρατηγικές οι οποίες συζητήθηκαν εκτενώς προηγουμένως δεν είναι σίγουρο ότι θα προσδώσουν πάντα ένα αντιγραφο σε πλήρη συμφωνία με τη χρησιμοποιούμενη μήτρα (Hartmann and Sanderson 2005, Khiew *et al.* 2004). Απαιτείται ακόμη περισσότερη έρευνα πάνω στο μηχανισμό και στον έλεγχο της συνθετικής πορείας.

### **2.3. Συμπεράσματα**

Ο πολυμερισμός κατάλληλα σχεδιασμένων λιπιδίων σε κυστίδια και λυοτροπικές μεσοφάσεις έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα ικανοποιητικό μέσο για την ενίσχυση της σταθεροποίησης αυτών των επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων. Τα πολυμερισμένα κυστίδια αποδείχθηκε ότι έχουν συνεχώς περισσότερες εφαρμογές στην φαρμακευτική, στην ιατρική διάγνωση και σε άλλους τομείς της βιομηχανίας. Η μεσόπορη φύση των πολυμερισμένων λυοτροπικών μεσοφάσεων επιτρέπει τη χρήση τους ως μεμβράνες υπερυψηλής διήθησης, τη χρήση τους για την υποστήριξη και ενίσχυση φαινομένων καταλύσεως και ως λειτουργικά νανοσυνθετικά σωματίδια.

Ο πολυμερισμός συμβατικών μονομερών με τη χρήση πρότυπων μητρών επιτρέπει τη σύνθεση κοίλων σωματιδίων, νανοσωματιδίων και μεσόπορων απλών και σύνθετων πολυμερών τα οποία δεν μπορούν να συντεθούν με τη χρήση των παραδοσιακών αντιδράσεων. Η επιτυχημένη χημεία αυτών των πρότυπων μητρών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τόσο από τις θερμοδυναμικές όσο και από τις κινητικές παραμέτρους του

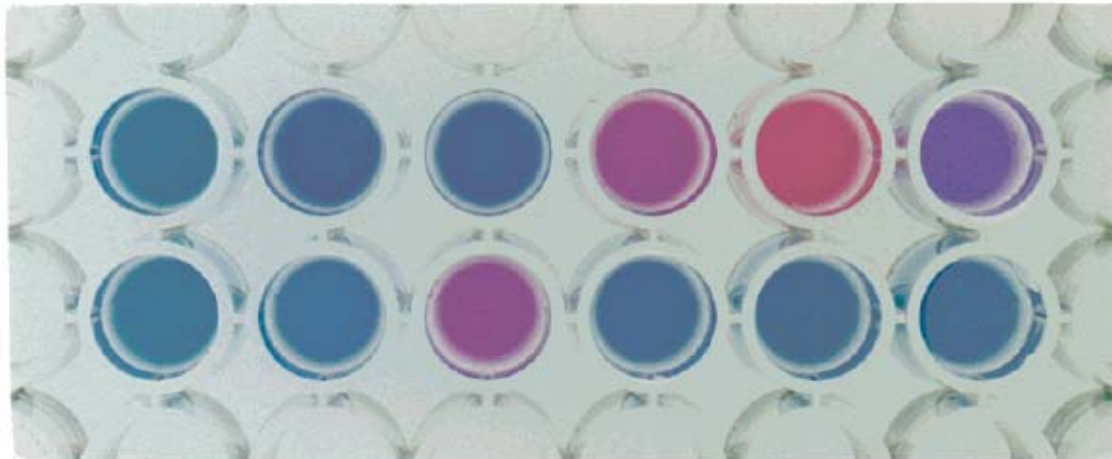


συστήματος. Οι αποτελεσματικές μέθοδοι στηρίζονται στη μείωση της επιδράσεως των δυναμικών ισορροπίας των επιφανειοδραστικών μεσοφάσεων με τη χρήση διασταυρούμενης σύνδεσης παραγόντων, όπως είναι τα διδραστικά μονομερή. Οι επιφανειοδραστικές μεσοφάσεις με χαμηλά δυναμικά ανταλλαγής μπορούν να αποδώσουν ένα βαθμό κινητικής σταθερότητας και να ενισχύσουν τους πολυμερισμούς με μεγάλη μετατροπή των συμμετεχόντων σωματιδίων πριν οι πρότυπες μήτρες των μεσοφάσεων καταστραφούν ή χάσουν την συνοχή τους.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Εφαρμογές των κυστιδίων στην Αναλυτική Χημεία

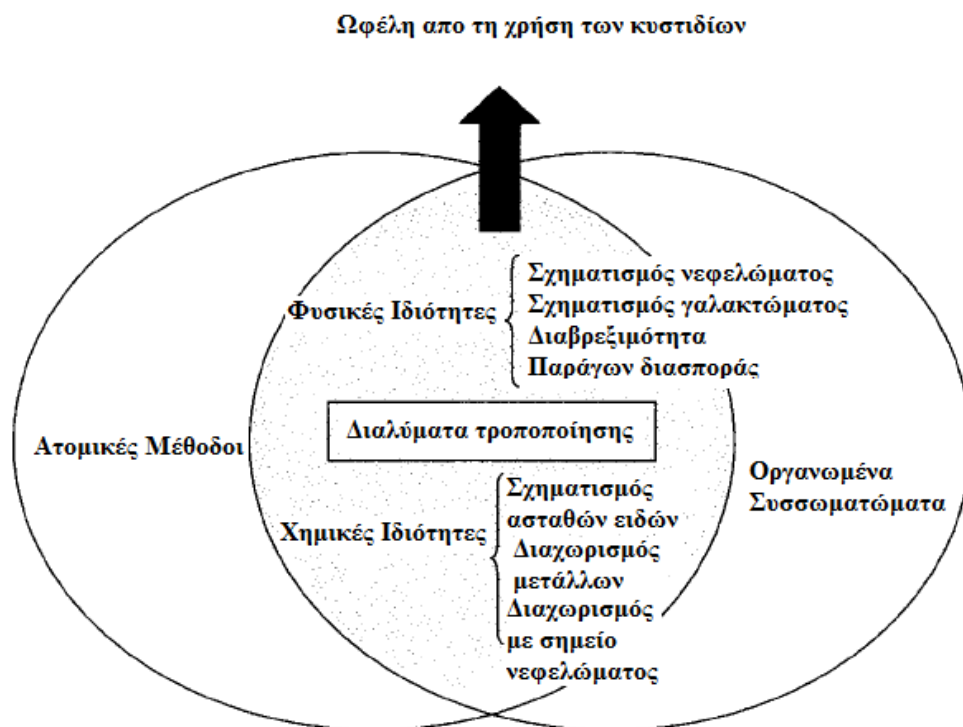


### 3. Εισαγωγή

Οργανωμένα επιφανειοδραστικά συσσωματώματα έχουν χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε κάθε τομέα της χημείας (Hinze *et al.* 1979, Menger 1979, *et al.* 1989, Igarashi and Yotsuyanagi 1992, Watanabe *et al.* 1992, Hinze and Pramauro 1993, Anigbogu *et al.* 1992, Pellizetti and Pramauro 1985). Τα σωματίδια αυτά αποτελούν ένα είδος ειδικών αντιδραστηρίων τα οποία χρησιμοποιούνται εκτός των άλλων για να ενισχύσουν την αναλυτική απόδοση ιδιοτήτων όπως είναι η ευαισθησία, η εκλεκτικότητα, η ευκολία χρήσης και άλλα, πολλών μεθόδων σχεδόν σε κάθε περιοχή της αναλυτικής χημείας. Εν συντομία τα επιφανειοδραστικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεθόδους διαχωρισμού (Igarashi and Yotsuyanagi 1992, Terabe *et al.* 1989, Igarashi and Yotsuyanagi 1992, Watanabe *et al.* 1992), στη μέθοδο μοριακής φασματοσκοπίας απορρόφησης UV/vis (Hinze and Pramauro 1993, Hinze *et al.* 1979, Anigbogu *et al.* 1992, Pellizetti and Pramauro 1985, Sanz-Medel *et al.* 1985), στη φωταύγεια (Sanz-Medel *et al.* 1985, Cline Love *et al.* 1984, Sanz-Medel *et al.* 1987, Fern'andez *et al.* 1988, Cline Love *et al.* 1980, de la Pe'na *et al.* 1991) και στην ηλεκτροχημεία (Franklin and Iwunze 1980, Ryan and Chambers 1992, Chidsey *et al.* 1990).

#### 3.1 Χρήση των κυστιδίων στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Δεν είναι εύκολο να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός με τον οποίο αυτές οι πολύπλοκες υπερμοριακές δομές όπως είναι τα κυστίδια μπορούν να παίξουν κάποιο ρόλο στην ατομική φασματοσκοπία, όπου ο ατομοποιητής διασπά τα μόρια σε απλά άτομα και ιόντα. Παρόλα αυτά υπάρχει μία χρήσιμη επικάλυψη μεταξύ των διατεταγμένων μέσων και των αναλυτικών τεχνικών της ατομικής απορρόφησης όπως φαίνεται στο (Σχήμα 3.1). Με άλλα λόγια οι ασυνήθιστες ιδιότητες των επιφανειοδραστικών μέσων μπορούν να αξιοποιηθούν και στην ατομική απορρόφηση σε δύο διαφορετικές κατευθύνσεις: μεταβάλλοντας τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος του δείγματος το οποίο και εισέρχεται στον ατομοποιητή, ή μεταβάλλοντας τις χημικές ιδιότητες των διαλυμάτων αυτών, προκειμένου να ενισχύσουν την ευαισθησία των ανιχνευτών της ατομικής απορρόφησης, ενισχύοντας το σχηματισμό υδριδίων ή άλλων ασταθών σωματιδίων.



**Σχήμα 3.1.** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης επιφανειοδραστικών με την τεχνική ατομικής απορροφήσεως.

*3.1.1 Ενίσχυση των ικανοτήτων ανίχνευσης στη φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως με τη χρήση επιφανειοδραστικών μέσων.*

Η προσθήκη οργανωμένων σωματιδίων αποτελούμενων από επιφανειοδραστικά μόρια, μπορεί να μεταβάλλει τις φυσικές ιδιότητες όπως είναι η πυκνότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση των υγρών δειγμάτων. Αυτή η προσθήκη αποτελεί μία γνωστή προσέγγιση για τη χρήση των επιφανειοδραστικών στην ατομική απορρόφηση για την ενίσχυση της μεταφοράς του δείγματος στον ατομοποιητή.

### *3.1.2 Εφαρμογές των επιφανειοδραστικών βασιζόμενες στη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων των δειγμάτων.*

Οι μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες των δειγμάτων στα διαλύματα τους με την προσθήκη των επιφανειοδραστικών μπορούν να αξιοποιηθούν με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: α) με βελτιστοποίηση του σχηματιζόμενου νεφελώματος, β) με ενίσχυση της διαβρεξιμότητας των στερών επιφανειών, γ) με ενίσχυση της συμβατικότητας μεταξύ των υδατικών και των οργανικών φάσεων και δ) με την επίτευξη καλής διασποράς των σωματιδίων στις τεχνικές όπου υπάρχουν πολύ πυκνά διαλύματα. Παρακάτω θα γίνει εκτενής αναφορά των εφαρμογών αυτών.

#### *3.1.2.1 Βελτιστοποίηση του σχηματιζόμενου νεφελώματος.*

Προκειμένου να ενισχυθεί η αναλυτική ευαισθησία και για να εξαλειφθούν ορισμένες υπάρχουσες παρεμποδίσεις σε μικρότερο βαθμό, έχει μελετηθεί η προσθήκη επιφανειοδραστικών στη τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορροφήσεως (Kodoma and Miyagawa 1980, Borowiec *et al.* 1980, Taga *et al.* 1984, Yin Yan and Zang 1989, Mora *et al.* 1991, Venable and Ballad 1974, Kodama *et al.* 1977, Kornahrens *et al.* 1982, Farino and Browner 1984, Ward *et al.* 1986, Pungor and Mahr 1963, Stupar and Dawson 1968, Lockyer *et al.* 1961). Υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις, οι οποίες ερευνούν τη χρήση των επιφανειοδραστικών στην ατομική απορρόφηση, ψάχνοντας πιθανές αυξήσεις στην αποτελεσματικότητα σχηματισμού του νεφελώματος (Rodriguez Roza 1989). Εξαιτίας της υψηλής τιμής της επιφανειακής τάσης του νερού, πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει ότι η προσθήκη των επιφανειοδραστικών σε υδατικά διαλύματα μπορεί να μειώσει την τιμή της συγκεκριμένης παραμέτρου.

#### *3.1.2.2 Βελτιστοποίηση της επιφάνειας ατομοποίησης (matrix)*

Στην ατομική απορρόφηση χρησιμοποιούνται κυρίως επιφάνειες από γραφίτη, όπως είναι ο φούρνος γραφίτη, τα ηλεκτρόδια από γραφίτη και άλλα. Παρόλα αυτά η γωνία επαφής του νερού στο γραφίτη είναι  $85.7^\circ$  με επιφανειακή τάση της τάξεως των  $7.2 \times 10^2$

$\text{N M}^{-1}$ , ενώ αυτή των οργανικών διαλυτών, όπως είναι για παράδειγμα το χλωροφόρμιο είναι μεταξύ των  $0^\circ$  και  $10^\circ$  με επιφανειακή τάση της τάξεως των  $2.7 \times 10^2 \text{ N M}^{-1}$ . Αυτό δείχνει πως ένα σύστημα οργανικού διαλύτη με γραφίτη είναι συμβατό, ενώ αντίθετα το σύστημα νερού με γραφίτη παρουσιάζει ιδιαίτερα ασταθή χαρακτηριστικά. Στην πράξη, η ομοιόμορφη διασπορά υδατικών όγκων στην επιφάνεια του διαλύτη δεν είναι κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με ευκολία. Μία πιθανή λύση σε αυτή την ασυμβατότητα είναι η προσθήκη επιφανειοδραστικών στα υδατικά διαλύματα. Τα επιφανειοδραστικά τείνουν να μειώσουν την επιφανειακή τάση του ύδατος, μειώνοντας κατά πολύ τη γωνία επαφής του με τον γραφίτη, ενισχύοντας κατά αυτό τον τρόπο την ομοιόμορφη διασπορά του υγρού δείγματος στην επιφάνεια του γραφίτη (Subramaniam 1986). Επίσης έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Lakatos *et al.* 1987) η χρήση των επιφανειοδραστικών για την ενίσχυση του σήματος στην τεχνική AES στη φασματοσκοπία ατομική απορρόφησης για την ανάλυση υδατικών διαλυμάτων, όπου η προσθήκη επιφανειοδραστικών είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των ορίων ανιχνεύσεως. Το επιφανειοδραστικό Triton X-100, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0.1%

και 5%, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη βελτιστοποίηση της διασποράς των υδατικών διαλυμάτων στην επιφάνεια του γραφίτη στην ηλεκτροθερμική φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως (Pain *et al.* 1993, Alvarez -Prieto *et al.* 1994, Granadillo *et al.* 1994, Azparren *et al.* 1994, Yee *et al.* 1994, Tahan *et al.* 1994, Walcerz *et al.* 1994, Bermejo *et al.* 1995, Liu and Bi 1991, Borja *et al.* 1989).

### 3.1.2.3 Ενίσχυση της υδατικής συμβατικότητας με οργανικούς διαλύτες (γαλακτοματοποιητές)

Δείχθηκε προηγουμένως ότι τα επιφανειοδραστικά είναι ικανά να μεταβάλλουν τις φυσικές ιδιότητες του νερού στην κατεύθυνση των υδατικών/οργανικών διαλυμάτων. Τα επιφανειοδραστικά είναι επίσης γνωστά ως γαλακτοματοποιητές, που σταθεροποιούν τα υδατικά-οργανικά γαλακτώματα σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα στη διεπιφάνεια τους. Σταθερά γαλακτώματα για χρήση στην ατομική απορρόφηση μπορούν να αποκτηθούν με την επιλογή του κατάλληλου επιφανειοδραστικού. Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η σχετική φύση των δύο φάσεων και ο τύπος του

γαλακτώματος (οργανικό σε νερό ή νερό σε οργανικό διαλύτη), η δομή των επιφανειοδραστικών ανθρακικών αλυσίδων, (η οποία πρέπει να είναι παρόμοια με τα μόρια του διαλύτη) και η διαλυτότητα του επιφανειοδραστικού (θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτο και χημικά παρεμφερές με τη συνεχή φάση). Εξαιτίας του μικρότερου ιξώδους και της καλύτερης συμπεριφοράς μεταφοράς στα γαλακτώματα οργανικού διαλύματος σε νερό, αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί στην ατομική απορρόφηση σε πολύ μεγαλύτερη συχνότητα από τα μίγματα νερού σε οργανικό διάλυμα. Πολλές δημοσιεύσεις αναφέρουν τη χρήση γαλακτοματοποιητών στην ατομική απορρόφηση, ειδικά με την τεχνική φλόγας (Yu *et al.* 1994, Zhou *et al.* 1992, de la Guardia *et al.* 1982, de la Guardia *et al.* 1981). Η διαδικασία σχηματισμού γαλακτωμάτων και οι τεχνικές που σχετίζονται με τον προσδιορισμό σε λιποδιαλυτά μείγματα με τη χρήση ατομικής απορρόφησης αποτέλεσε το αντικείμενο έρευνας της ερευνητικής ομάδας του Borja (Borja *et al.* 1989). Προσδιόρισαν το ασβέστιο σε λιπαντικά λάδια και τα αποτελέσματά τους ήταν σε πλήρη ταύτιση με τα αποτελέσματα άλλων μεθόδων. Η ερευνητική ομάδα του Bermejo (Bermejo *et al.* 1997), πρότεινε τη χρήση του Triton X-100 σαν γαλακτοματοποιητή για τον προσδιορισμό με ETA-AAS του χαλκού σε γαλακτοκομικά προϊόντα.

#### *3.1.2.4 Χρήση των επιφανειοδραστικών σαν παράγοντες διασποράς σε πολύ πυκνά δείγματα.*

Σήμερα είναι γνωστό ότι σε πολλές περιπτώσεις ο χρόνος προετοιμασίας ενός δείγματος μπορεί να υπερβαίνει το χρόνο ανάλυσης του μέχρι και είκοσι φορές, γεγονός ιδιαίτερα συνηθισμένο σε αναλυτικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιείται εξειδικευμένες συσκευές. Έτσι τεχνικές που μπορούν να μειώσουν το χρόνο προετοιμασίας των δειγμάτων προσφέρουν μία σημαντική ευκαιρία για ενίσχυση της χρήσης των τεχνικών αυτών. Πρόσφατα η απευθείας ανάλυση στερεών δειγμάτων έχει προσελκύσει το έντονο αναλυτικό ενδιαφέρον. Αυτές οι προσεγγίσεις της άμεσης ανάλυσης των δειγμάτων αυτών έχουν επιπλέον πλεονεκτήματα, ειδικά στις περιπτώσεις εκείνες που τα δείγματα είναι δύσκολο ή επικίνδυνο να διαλυτοποιηθούν. Επιπλέον τα πιθανά λάθη τα οποία μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια της διαλυτοποίησης και οι



τυχόν επιμολύνσεις αποφεύγονται με την απευθείας ανάλυση των στερών δειγμάτων. Μία από τις ενδιαφέρουσες προσεγγίσεις για την ανάλυση στερεών δειγμάτων είναι με γαλακτοματοποίηση των αιωρημάτων από λεπτή σκόνη (Goodall *et al.* 1993). Τα επιφανειοδραστικά συχνά χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των δειγμάτων αυτών σαν παράγοντες διασποράς, εξαιτίας του γεγονότος ότι παρατηρείται μειωμένη αυτογενής συσσωμάτωση του δείγματος με την παρουσία των επιφανειοδραστικών. Για τη σταθεροποίηση πολύ λεπτών δειγμάτων σκόνης τα οποία τείνουν να επιπλέουν στην επιφάνεια του υγρού χρησιμοποιείται το Triton X-100, ενώ χρησιμοποιείται και σε υλικά τα οποία τείνουν να συσσωρεύονται (Miller-Ihli 1988). Αυτό το μη ιονικό επιφανειοδραστικό επίσης βρέθηκε ότι είναι επωφελές και για κατεργασία και επιπλέον γαλακτοματοποίηση φυτικών στερεών δειγμάτων προς ανάλυση (Vien and Fry 1988). Η ερευνητική ομάδα των Bermejo-Barrera ανέφερε ικανοποιητικά αποτελέσματα ανίχνευσης βαρέων μετάλλων σε στερεά δείγματα από θαλάσσιους οργανισμούς με τη χρήση Triton X-100 για τη σταθεροποίηση τους πριν από τον προσδιορισμό με ETA-AAS. Η χρήση ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη και υπερήχους αποτελεί τη πιο διαδεδομένη μέθοδο για την άμεση ανάλυση στερεών δειγμάτων. Τα πολύ πυκνά δείγματα των στερεών ετοιμάζονται με υπερήχους μετά από την ανάμιξη υπέρλεπτων στερεών είτε με νερό είτε με 5% νιτρικό οξύ. Το επιφανειοδραστικό προστίθεται προκειμένου να δώσει τελική συγκέντρωση της τάξεως των 0.005%, προκειμένου να λειτουργήσει ως παράγων διάβρεξης και ως βοηθητικό για τη διασπορά των σωματιδίων (Miller-Ihli 1994, Vĩnas *et al.* 1995). Χαρακτηριστικό παράδειγμα ανάλυσης με αυτή τη μέθοδο είναι σε δείγματα τροφίμων (Miller-Ihli 1993). Επίσης μέταλλα από την ομάδα του λευκόχρυσου έχουν αναλυθεί με τη χρήση Triton X-100 (Kubrakova *et al.* 1996) και διάλυμα 0.008% Triton X-100 αναμείχθηκε με δείγμα σκόνης από γραφίτη για την ανάλυση διαφόρων μετάλλων με ETA-AAS (Schaeffer and Krivan 1996).

### *3.1.3 Αναλυτικές εφαρμογές των επιφανειοδραστικών βασιζόμενες στην ιδιότητα τους να μετατρέπουν τις χημικές ιδιότητες*

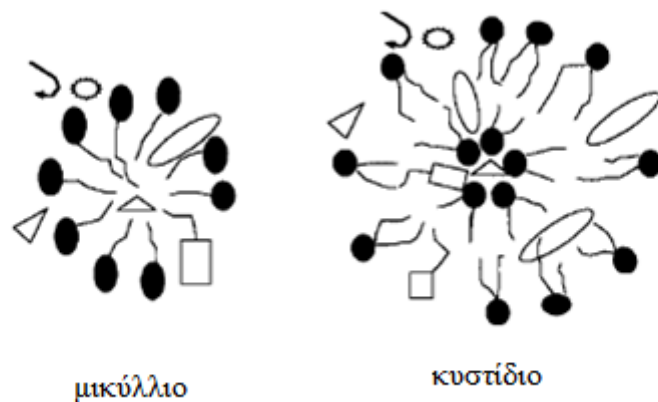
Τα οργανωμένα σωματίδια παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες σε διαλύματα, συμπεριλαμβανόμενων την μετατροπή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και του ρυθμού

με τον οποίο πραγματοποιείται μία αντίδραση, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως. Καθώς το επιφανειοδραστικό συσσωματώνεται, μπορεί να ενσωματώσει και να προσυγκεντρώσει σωματίδια τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα με εκλεκτικό τρόπο, φαίνεται πιθανό ότι η χρήση τους σαν αντιδραστήρια μπορεί να επιφέρει βελτιώσεις στη δημιουργία ασταθών στοιχείων, τα οποία είναι ιδιαίτερα συνήθη στην τεχνική της ατομικής απορροφήσεως, προκειμένου να αυξήσει την απόδοση στη μεταφορά του αναλύτη από ένα υγρό δείγμα μέχρι και 100%. Στη συνέχεια αναφέρονται οι εφαρμογές των επιφανειοδραστικών συστημάτων που βοηθούν και βελτιστοποιούν την παραγωγή ψυχρών αεριοποιημένων υγρών, υδριδίων και αιθυλιδίων για συστήματα ανίχνευσεως με την τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορροφήσεως.

### *3.1.3.1 Βελτιστοποιήσεις με τη χρήση επιφανειοδραστικών στην παρασκευή ψυχρών υγροποιημένων αερίων και υδριδίων*

Η δημιουργία υδριδίων έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί μία πολύ καλή τεχνική για την ανίχνευση με υψηλή ευαισθησία στοιχείων τα οποία σχηματίζουν υδρίδια με τεχνικές όπως AAS, ICPAES και ICP-MS. Επιτυγχάνονται σημαντικές βελτιώσεις στην ευαισθησία των προαναφερθέντων μεθόδων σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές γαλακτοματοποίησης. Σαν γενική αρχή μπορεί να ειπωθεί ότι περαιτέρω βελτιστοποιήσεις στην αναλυτική ευαισθησία και εκλεκτικότητα κατά την ανίχνευση ασταθών δειγμάτων μπορούν να επιτευχθούν με τη προσθήκη επιφανειοδραστικών (Fernández *et al.* 1988) λόγω του ότι: ι) τα διατεταγμένα αυτά μέσα μπορούν να συγκεντρώσουν τα αντιδρώντα σε μοριακό επίπεδο και επομένως να τροποποιήσουν με ευνοϊκό τρόπο τις θερμοδυναμικές και κινητικές σταθερές της αντιδράσεως σχηματισμού των ασταθών ειδών. Ανάλογα μπορούν να παρατηρηθούν σημαντικές αλλαγές στην αναλυτική ευαισθησία με την επιλογή του κατάλληλου οργανωμένου μέσου. ιι) τα επιφανειοδραστικά μπορούν να διαλυτοποιήσουν, με επιλεκτικό τρόπο, αναλύτες και αντιδρώντα στα συσσωματώματα. Έτσι άλλες ανταγωνιστικές αντιδράσεις και παρεμποδίσεις που μπορεί να ανιχνευθούν στην υδατική φάση μπορούν να τροποποιηθούν στο ειδικό μικρό-περιβάλλον που υπάρχει στα συσσωματώματα αυτά (Σχήμα 3.2). Έτσι τα τελευταία πέντε χρόνια έχουν προσδιορισθεί τρεις διαφορετικές

επιδράσεις όταν ένα συγκεκριμένο επιφανειοδραστικό προστίθεται, σαν αντιδραστήριο, στις αντιδράσεις παραγωγής ασταθών στοιχείων. α) κινητική επίδραση, όπου υπάρχουν μεταβολές στην ταχύτητα των αντιδράσεων παραγωγής ασταθών στοιχείων, β) βελτίωση της αποδοτικότητας στη σύνθεση ορισμένων ασταθών στοιχείων και γ) βελτιώσεις στην εκλεκτικότητα που παρατηρείται σε ορισμένες μεθόδους αεριοποιήσεως. Αυτές οι τρεις διαφορετικές επιδράσεις θα αναπτυχθούν εκτενώς στις επόμενες παραγράφους.



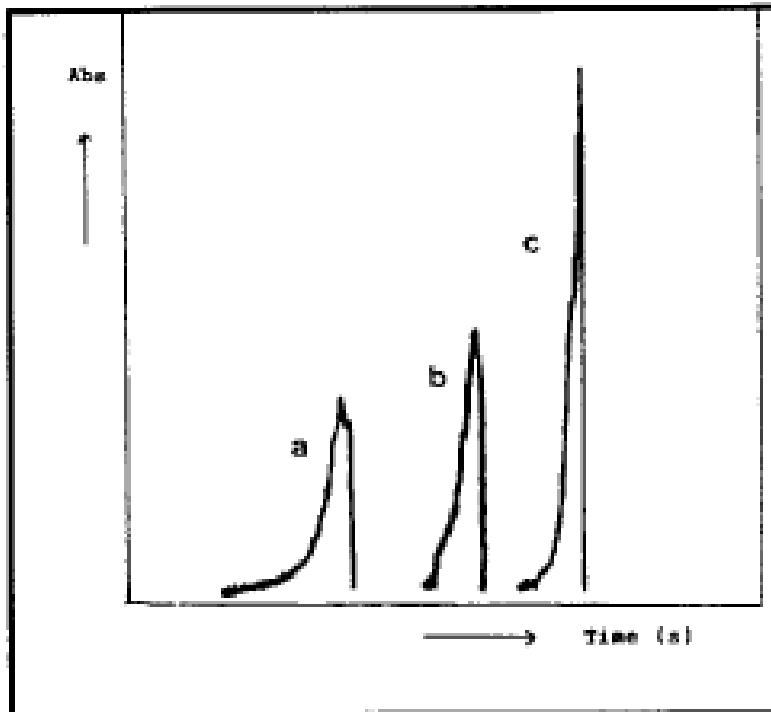
**Σχήμα 3.2.** Σύγκριση των σημείων διαλυτοποίησης σε διαφορετικούς αναλύτες για μικύλλια και κυστίδια.

### 3.1.3.1.1 Βελτιστοποίηση κινητικής

Η επίδραση των διαφορετικών τύπων επιφανειοδραστικών στο σήμα της ατομικής απορρόφησης στην ανίχνευση του υδραργύρου με παραγωγή ψυχρών αερίων-AAS ερευνήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Gutierrez (Gutierrez *et al.* 1993). Ανέφεραν ενίσχυση σήματος μέχρι και 50% στο σήμα της ατομικής απορροφήσεως σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους ανίχνευσης του υδραργύρου, όταν οι ατμοί του υδραργύρου σχηματίστηκαν παρουσία διαλύματος επιφανειοδραστικού sodium dioctylsulphosuccinate. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, το σύστημα ακολουθεί τον κανόνα του Hartley: τα ιονικά κεφάλια του ανιονικού επιφανειοδραστικού και τα ιόντα του  $Hg^{2+}$  παρουσιάζουν αντίθετο φορτίο, οπότε ο αναλύτης τείνει να επιδρά με την

επιφάνεια του επιφανειοδραστικού με ηλεκτροστατικές έλξεις, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του συσσωματώματος να εμπλουτίζεται με τον αναλύτη. Τα ιόντα του υδραργύρου είναι πιο επιρρεπή στο να ανάγονται από την παρουσία  $\text{BH}_4$ , παρά όταν είναι διαλυμένα σε σκέτο υδατικό διαλύτη.

Το φαινόμενο αυτό είναι πιο εμφανές σε μεγαλύτερου μεγέθους επιφανειοδραστικά. Η προσυγκέντρωση των ιόντων του υδραργύρου στην επιφάνεια τους θα επηρεάσει όχι μόνο την απόδοση της αντιδράσεως, παρατηρείται ενίσχυση του σήματος, αλλά και η κινητική της αντίδρασης θα γίνει γρηγορότερη με αποτέλεσμα να υπάρξει ταχύτερη σταθεροποίηση του αναλυτικού σήματος. Η μελέτη της επίδρασης των επιφανειοδραστικών στην παραγωγή υδριδίων του αρσενικού και συγκεκριμένα με τη χρήση του κατιονικού κυστιδίου DDAB έδωσε ακόμα περισσότερες αποδείξεις για την ευεργετική δράση των επιφανειοδραστικών στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, από τη στιγμή που η ευαισθησία ανίχνευσης του αρσενικού βελτιώθηκε στο διπλάσιο σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους ανίχνευσης του, με όριο ανίχνευσης τα  $0.6 \text{ ng L}^{-1}$  με τη χρήση του επιφανειοδραστικού, ενώ χωρίς την παρουσία του το όριο ανίχνευσης εντοπίζεται στα  $1.3 \text{ ng L}^{-1}$ . Μία παρόμοια μεθοδολογία αναπτύχθηκε για τη μελέτη της επίδρασης των επιφανειοδραστικών στην ανίχνευση του μολύβδου με ατομική απορρόφηση. Όπως φαίνεται και από το (Σχήμα 3.3), η παρουσία επιφανειοδραστικών έχει ως άμεση συνέπεια την ενίσχυση του σήματος και κατά συνέπεια τη βελτιστοποίηση της ευαισθησίας της μεθόδου.

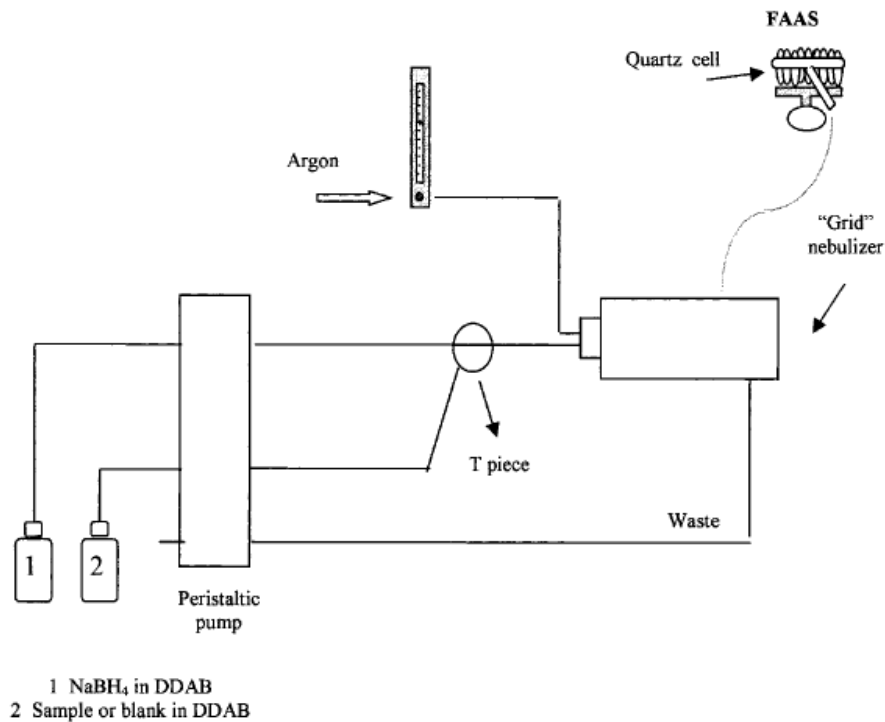


**Σχήμα 3.3.** Επίδραση των επιφανειοδραστικών στη μορφή του σήματος HG-AAS από μόλυβδο σε: α) υδατικό διάλυμα, β)  $2 \times 10^{-3}$  M BBDA και γ)  $1 \times 10^{-3}$  M CTAB. Χρόνος σε δευτερόλεπτα.

#### 3.1.3.1.2 Βελτιστοποίηση της απόδοσης των αντιδράσεων

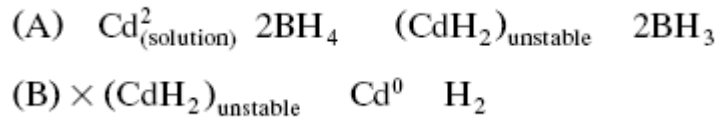
Τα υδρίδια του καδμίου φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ασταθή σε θερμοκρασίες πάνω από αυτή του υγρού αζώτου (Barbaras *et al.* 1951), έτσι είναι δύσκολο να σκεφθεί κανείς πως μπορεί να υπάρξει αξιοποίηση των κυστιδίων για την αύξηση της ευαισθησίας στον προσδιορισμό του καδμίου στην ατομική απορρόφηση. Παρόλα αυτά, το ειδικό μικρο-περιβάλλον που δημιουργείται από την παρουσία του επιφανειοδραστικού θα μπορούσε να ευνοεί μία υψηλότερη απόδοση σχηματισμού η ακόμα και να αυξάνει τη σταθερότητα αυτών των ασταθών ειδών του καδμίου σε θερμοκρασία δωματίου. Πράγματι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ETA-AAS (Lopez *et al.* 1997), έδειξαν ότι όταν τα ιόντα του καδμίου δέχονται την επίδραση υπερήχων μαζί με BBDA σχηματίζουν μία συμπαγή

μάζα, ενώ η επακόλουθη προσθήκη HCl έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό της από την υδατική φάση. Κάτω από τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες, τα ιόντα του καδμίου ανιχνεύονται ποσοτικά στη στερεή φάση του BBDACl. Αντιστρόφως, όταν τα ιόντα καδμίου προστίθενται σε διάλυμα κυστιδίων του BBDA, μετά από τη χρήση υπερήχων, και το συσσωμάτωμα σχηματίζεται με την προσθήκη HCl, διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα καδμίου παραμένουν στην υδατική φάση και δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα καδμίου στο στερεό σώμα που σχηματίζεται. Τα ασταθή είδη που σχηματίζονται όταν τα διαλύματα των ιόντων του καδμίου ενώνονται με τα κυστιδιακά διαλύματα του  $\text{NaBH}_4$  σε ένα συνεχές σύστημα, φαίνεται να είναι της μορφής  $\text{CdH}_2$  (Σχήμα 3.4). Το υδρίδιο τότε μεταφέρεται στον ατομοποιητή, όπου και αποσυντίθεται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, παράγοντας ένα ψυχρό αεριοποιημένο υγρό καδμίου το οποίο και εν τέλει μετρείται (Sanz-Medel *et al.* 1995).



**Σχήμα 3.4.** Απλό συνεχές σύστημα για μετρήσεις AAS.

Με βάση τα αποτελέσματα ερευνών (Valdes-Hevia y Temprano *et al.* 1993, Sanz-Medel *et al.* 1996, Sanz-Medel *et al.* 1995), προτάθηκε ένας μηχανισμός δύο βημάτων για την παραγωγή ασταθών ειδών με τη βοήθεια των επιφανειοδραστικών:



Στο πρώτο βήμα, η μεταφορά των μετάλλων από το διάλυμα στο σημείο ατομοποίησης πραγματοποιείται με το σχηματισμό ενός ασταθούς υδριδίου του καδμίου. Από τη στιγμή που βρεθεί στο σημείο ατομοποίησης, η αυθόρμητη ή προκαλούμενη από την εκπομπή ακτινοβολίας από τη συσκευή ατομική απορρόφησης διάσπαση του υδριδίου δίνει τα άτομα του καδμίου τα οποία και είναι υπεύθυνα για την απορρόφηση στα 228.8 nm. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό (Sanz-Medel *et al.* 1995), αυτό είναι ένα μάλλον μοναδικό παράδειγμα ατομική μεθόδου όπου ο ατομοποιητής είναι μέρος της χημικής αντιδράσεως και παρέχει από μόνος του την ενέργεια που απαιτείται για την ατομοποίηση του μετάλλου σε θερμοκρασία δωματίου. Εάν η κινητική μίας τέτοιας αντίδρασης διάσπασης του καδμίου είναι ευνοϊκή, κάποιος θα μπορούσε να μετρήσει εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις τέτοιων ατόμων.

### 3.1.3.1.3 Βελτιστοποίηση της αναλυτικής εκλεκτικότητας

Όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, στο νέο μικρο-περιβάλλον που δημιουργείται από την παρουσία του επιφανειοδραστικού, οι παρεμβατικές αντιδράσεις μπορεί να αλλάξουν και η αναλυτική εκλεκτικότητα μπορεί να βελτιωθεί από ένα κατάλληλο οργανωμένο μέσο (επιφανειοδραστικό). Στην πράξη, το φαινόμενο αυτό έχει ήδη επιδειχθεί σε αρκετές περιπτώσεις όπου υπάρχει παραγωγή ασταθών ειδών. Για παράδειγμα, τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από την ανίχνευση μολύβδου με τη χρήση υπερόξειδισουλφικού νιτρικού οξέος για την παραγωγή μίγματος με γραφίτη (Valdes-Hevia y Temprano *et al.* 1993), δείχνουν ότι ορισμένα στοιχεία όπως τα As, Se, Hg, Sn και άλλα, δεν αναμιγνύονται με το επιφανειοδραστικό μέσο, ενώ αντίθετα το κάνουν όταν στο διάλυμα δεν υπάρχει CTAB.

Η ερευνητική ομάδα του Madrid (Madrid *et al.* 1994), μελέτησε τις παρεμποδίσεις που προκαλούνται από τα μεταβατικά μέταλλα και τα στοιχεία που σχηματίζουν υδρίδια στην παραγωγή ψυχρών αεριοποιημένων ατόμων του υδραργύρου, δείχνοντας έτσι ότι η εκλεκτικότητα στο μέσο που προκαλείται από τα επιφανειοδραστικά έχει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τις συμβατικές μεθόδους με τη χρήση υδατικών μέσων. Εν συντομία, με την επιλογή κυστιδίων με αντίθετο ή ίδιο φορτίο με τον αναλύτη, τα οφέλη που προκύπτουν μπορούν να επεκταθούν σε τέτοιο βαθμό που να προκαλεί μείωση και στις παρεμποδίσεις.

### **3.2 Εφαρμογές των κυστιδίων στην υγρή χρωματογραφία**

Όπως είναι γνωστό, τα κυστίδια ως επιφανειοδραστικά έχουν φύση λιγότερο δυναμική σε σχέση με τα μικύλλια, είναι πολύ πιο σταθερά από αυτά ενώ παρέχουν και περισσότερους υποδοχείς διαλυτοποίησης σε σχέση με τα μικύλλια. Έτσι τα κυστίδια μπορούν να προσφέρουν μία πολύ μεγαλύτερη ποικιλία από αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αναλύτη και του διαλύτη, οι οποίες μπορούν να χειραγωγηθούν προκειμένου να ενισχύσουν τη διαχωριστική ικανότητα που παρουσιάζει η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Παρόλα αυτά, εξαιτίας του σχετικά υψηλού ιξώδους των κυστιδιακών διαλυμάτων σε σχέση με τα μικυλλιακά διαλύματα, η χρήση τους ως κινητές φάσεις στην υγρή χρωματογραφία είχε μείνει αναξιόποιτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σχετικά πρόσφατα μόνο η ερευνητική ομάδα των Sanz-Medel (Sanz-Medel *et al.* 1995, Sanz-Medel *et al.* 1996), έδειξε τις αναλυτικές δυνατότητες καθώς και τη χρησιμότητα αυτών των επιφανειοδραστικών για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό μετάλλων στην υγρή χρωματογραφία. Αρκετά είδη, όπως το αρσενικό, το σελήνιο και ο υδράργυρος, με έντονο περιβαλλοντικό και τοξικολογικό ενδιαφέρον, διαχωρίστηκαν με τη χρήση κυστιδιακών κινητών φάσεων του κατιονικού επιφανειοδραστικού DDAB σε μία C<sub>18</sub> στήλη αντίστροφης φάσεως η οποία και προηγουμένως είχε τροποποιηθεί με μονομερή του DDAB (10<sup>-3</sup> M).

Είναι φανερό ότι η κυστιδιακή κινητή φάση, όπως και η μικυλλιακή κινητή φάση, αποτελείται από τουλάχιστον δύο ξεχωριστά μέσα, την οργανωμένη ψευδοφάση και την περιβάλλουσα υδατική φάση. Σύμφωνα με τον Armstrong (Armstrong 1985), μία πολύ



ενδιαφέρουσα όψη του “ μοντέλου τριών φάσεων ”, το οποίο επιτρέπει τη θεωρητική περιγραφή του κρίσιμου μικυλλιακού σημείου, είναι ότι μπορεί να αντικατασταθεί μία άλλη ψευδοφάση για το μικκύλιο χωρίς να αλλάξει το μοντέλο ή οι θεωρητικοί υπολογισμοί. Έτσι τα χρωματογραφικά χαρακτηριστικά των διαλυμένων σωματιδίων με μία κυστιδιακή κινητή φάση μπορούν να θεωρηθούν ως το αποτέλεσμα τουλάχιστον δύο ενεργειών προορισμένων να μεταβάλλουν τη συνοχή τους με ένα τρόπο παρεμφερές με το κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση. Η πρώτη επίδραση προκαλείται από την απορρόφηση των σχηματιζόμενων από τα επιφανειοδραστικά σωματίδια κυστιδίων στην ακινητοποιημένη C<sub>18</sub> φάση. Αυτό μπορεί να επηρεάσει τη συνοχή με τη μετάδοση μίας ιονικής αλληλεπίδρασης στην ακινητοποιημένη φάση. Η δεύτερη επίδραση έρχεται ως αποτέλεσμα της παρουσίας των επιφανειοδραστικών στην κινητή φάση, η παρουσία των οποίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής των σωματιδίων που υπάρχουν στον διαλύτη. Στην πράξη η θεωρία της κρίσιμης μικυλλιακής συγκέντρωσης τροποποιήθηκε κατάλληλα προκειμένου να εξηγήσει τη συμπεριφορά των κυστιδίων στην τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Παρόλα αυτά είναι απαραίτητο να υπενθυμισθεί ότι αυτές οι διαδικασίες διαχωρισμού ελέγχονται από την εξισορρόπηση των ηλεκτροστατικών και υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων της διαλυμένης ύλης με το επιφανειοδραστικό στην κινητή φάση, όπως και με την τροποποιημένη ακινητοποιημένη φάση. Ο κυρίαρχος μηχανισμός και επομένως ο ρυθμός μεταβολής της συνοχής των διαλυμένων σωματιδίων σε συνάρτηση με την αυξανόμενη συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού, ποικίλει ανάλογα με τη φύση της διαλυμένης ύλης, όπως και με τη φύση και τη συγκέντρωση του κυστιδίου (Kord and Khaledi 1992).

Γενικά, αποδείχθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδροφοβικότητα της διαλυμένης ένωσης τόσο ο χρόνος που διατηρείται η συνοχή της είναι μικρότερος και ο βαθμός της μείωσης της συνοχής αυτής είναι σε ευθεία αναλογία με την αύξηση της κυστιδιακής συγκέντρωσης στην κινητή φάση (Garcia *et al.* 1996). Πειραματικές διαδικασίες που να εκμεταλλεύονται τη χρήση των κυστιδίων στην υγρή χρωματογραφία είναι πολύ λίγες. Έχουν αναφερθεί εργασίες με τη χρήση κυστιδίων από DDAB στην κινητή φάση για το διαχωρισμό υδραργύρου και μέθυλ-υδραργύρου (Sanz Medel *et al.* 1994, Costa Fernandez *et al.* 1995), στοιχεία τα οποία διαχωρίζονται στη στήλη ως ουδέτερα σύμπλοκα με μέρκαπτο-αιθανόλη. Η πειραματική πορεία έδειξε ότι η συνοχή μειώνεται

ελαφρά σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του DDAB κυστιδίου στην κινητή φάση. Παρόμοια χαρακτηριστικά παρατηρήθηκαν και για τα υδροφοβικά είδη του σεληνίου, σεληνομεθειονίνη και σεληνοαιθιονίνη (Sanz Medel *et al.* 1994, Marchante Gayon *et al.* 1996). Περιέργως, δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στο χρόνο συνοχής για τα υδρόφιλα είδη του σεληνίου με την προσθήκη κυστιδίων από DDAB.

Για να γίνει κατανοητή αυτή η συμπεριφορά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται αυτά τα πειράματα για την αξιοποίηση των κυστιδίων στην υγρή χρωματογραφία διαφέρουν σημαντικά από αυτές που επικρατούν στη χρήση των μικκυλίων. Πρώτα από όλα, το επιφανειοδραστικό DDAB διαθέτει δύο υδρόφοβες αλυσίδες οι οποίες μπορούν να απορροφηθούν στην ακινητοποιημένη φάση πιο ισχυρά από τα επιφανειοδραστικά των μικκυλίων, τα οποία διαθέτουν μόνο μία υδρόφοβη αλυσίδα. Έτσι η ποσότητα του επιφανειοδραστικού που απορροφάται στη στήλη για μία δεδομένη συγκέντρωση επιφανειοδραστικού είναι υψηλότερη όταν χρησιμοποιούνται κυστίδια. Επιπλέον, από τη στιγμή που το DDAB έχει φορτίο, η ακινητοποιημένη φάση θα πάρει θετικό φορτίο ως ένα βαθμό, (πιθανή ύπαρξη φαινομένων ιοντοανταλλαγής). Επιπλέον, η κυστιδιακή συγκέντρωση που χρησιμοποιείται στην κινητή φάση περιορίζεται σε πολύ μικρές τιμές ( $10^{-5}$  με  $10^{-4}$  M) για την αποφυγή προβλημάτων αύξησης του ιξώδους (Sanz Medel *et al.* 1994). Αυτές οι συγκεντρώσεις των κυστιδίων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες μικυλλιακές συγκεντρώσεις. Έτσι είναι φανερό ότι κάτω από τέτοιες χρωματογραφικές συνθήκες, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των φορτισμένων διαλυμένων ουσιών με την τροποποιημένη με κυστίδια ακινητοποιημένη φάση μπορούν να είναι το ίδιο σημαντικές με τις τυπικές υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις.

Εν συντομία, μπορεί να ειπωθεί ότι με τη χρήση των κυστιδίων στην υγρή χρωματογραφία, τα χαρακτηριστικά τόσο της ακινητοποιημένης όσο και της κινητής φάσης μπορούν να μεταβληθούν με τη χρήση των κυστιδίων και με αυτό τον τρόπο ο κατευθυνόμενος διαχωρισμός φορτισμένων και ουδέτερων συμπλόκων σε ένα δείγμα είναι εύκολο να επιτευχθεί.

### 3.3 Εφαρμογή των κυστιδίων σε υγρή χρωματογραφία σε σύνδεση με ατομικούς ανιχνευτές. Συνεργιστικός συνδυασμός για ανάλυση, ανίχνευση στοιχείων σε επίπεδο ιχνοστοιχείων

Μία εναλλακτική λύση στο πρόβλημα της χρήσης οργανικών διαλυτών σε πλάσμα είναι η χρήση ασταθών ειδών. Αν ληφθεί υπόψη ότι τα επιφανειοδραστικά μπορούν να βελτιώσουν τόσο το διαχωρισμό με υγρή χρωματογραφία όσο και τη δημιουργία ασταθών ειδών, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα κυστίδια μπορούν να παρέχουν μία συνεργιστική χρήση των τεχνικών HPLC και ICP-MS για ανίχνευση μετάλλων σε επίπεδο ιχνοστοιχείων, όπως και των ειδών τους που μπορούν να σχηματίσουν ψυχρά αεριοποιημένα υγρά, ασταθή υδρίδια και αιθυλίδια.

Η ανάπτυξη των αναλυτικών διαδικασιών για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε συγκεντρώσεις  $\text{ng L}^{-1}$  αποτελούν μία σημαντική πρόκληση για τη σύγχρονη αναλυτική χημεία (Zoozob *et al.* 1998, Chau and Wong 1991, Batley 1991). Για μία επιτυχημένη στοιχειακή ανάλυση είναι απαραίτητες οι εξής προϋποθέσεις:

- A) Το σύμπλοκο θα πρέπει να έχει διαχωριστεί ή να ανιχνεύεται εκλεκτικά προκειμένου να μπορεί να γίνει ανεξάρτητος προσδιορισμός του.
- B) Ο ανιχνευτής θα πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητος για να επιτρέπει την αξιόπιστη ανίχνευση πολύ μικρών συγκεντρώσεων των δοθέντων ειδών του επιλεχθέντος προς ανίχνευση στοιχείου.

Οι πιο δημοφιλείς αναλυτικές τεχνολογίες που έχουν αξιοποιηθεί για την επίλυση του προβλήματος του εκλεκτικού προσδιορισμού ιχνοστοιχείων περιέχουν το συνδυασμό μίας ισχυρής τεχνικής διαχωρισμού με συγκεκριμένους και ευαίσθητους ανιχνευτές. Ένας αρκετά χρησιμοποιούμενος συνδυασμός είναι αυτός της χρωματογραφίας με έναν ατομικό ανιχνευτή, όπως είναι AAS, ICP-AES, ICP-MS και άλλοι.

Οι διαχωρισμοί με αέρια χρωματογραφία απαιτούν τα είδη που πρόκειται να διαχωρισθούν να είναι ασταθή αλλά θερμικά σταθερά στις περιοχές που ορίζει το πρόγραμμα που θα χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση (Chau and Wong 1991, Batley 1991). Η υγρή χρωματογραφία είναι πιο κατάλληλη για το διαχωρισμό φορτισμένων και σταθερών συμπλόκων, τα οποία απαντώνται σε αφθονία σε βιολογικά δείγματα. Πολλοί από τους προσδιορισμούς που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, χρησιμοποιούν υγρή

χρωματογραφία αντιστρεπτής φάσης όπου οι κινητές φάσεις συνήθως αποτελούνται από οργανικά/υδατικά διαλύματα.

Όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως. Η χρήση εναλλακτικών κινητών φάσεων στην υγρή χρωματογραφία, με την αποφυγή χρήσης οργανικών διαλυτών, θα μπορούσε να παρουσιάζει πλεονεκτήματα στην ευκολία της σύνδεσης της υγρής χρωματογραφίας με ανιχνευτές πλάσματος, παρουσιάζοντας έτσι συνεργιστική δράση στην ανίχνευση ιχνοστοιχείων (Aizpun Fernandez *et al.* 1994, Marchante Gayon *et al.* 1996).

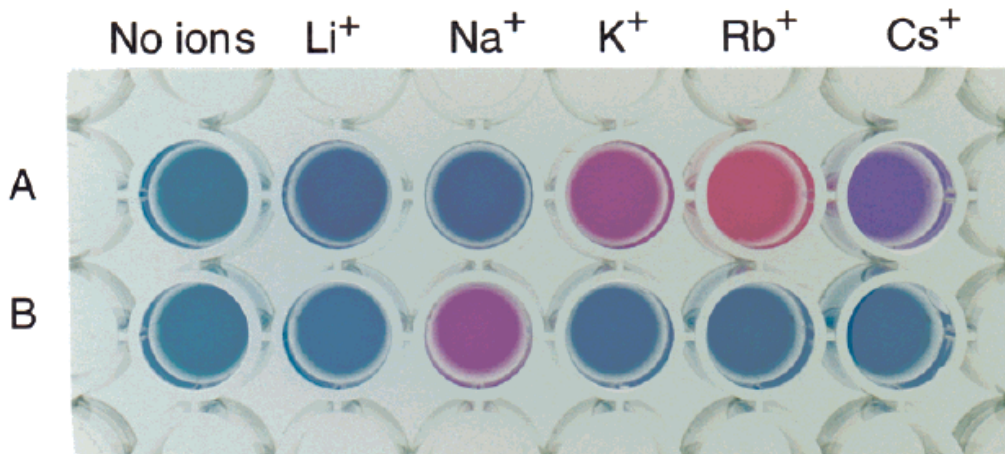
Ανάμεσα στα διάφορα επιφανειοδραστικά, μόνο τα μικύλλια έχουν ερευνηθεί εκτενώς όσον αφορά τη χρήση τους σαν μέρος της κινητής φάσης στην υγρή χρωματογραφία. Η χρήση των κυστιδίων στις κινητές φάσεις της υγρής χρωματογραφίας είναι αρκετά σπάνια (Hinze and Mittal 1979). Παρόλα αυτά είναι σημαντικό να αναγνωρισθεί η δυνητική χρήση τους, προκειμένου να ενισχυθεί η διαχωριστική ικανότητα των C<sub>18</sub> στηλών στην υγρή χρωματογραφία. Όσον αφορά τους ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αυτοί μπορεί να είναι είτε “off line” όπως ETAAS, είτε “online” όπως AAS, ICP, ICP-MS και MIP-AES. Η ευαισθησία της ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας και του ICP-AES με χρήση συμβατικού πνευματικού νεφελοποιητή, είναι συνήθως ανεπαρκής για το προσδιορισμό των πολύ μικρών συγκεντρώσεων των δειγμάτων που απαντώνται σε πραγματικά δείγματα. Προκειμένου να επιτευχθούν μικρότερα όρια ανιχνεύσεως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Η πρώτη είναι η χρήση περισσότερο ευαίσθητων ανιχνευτών, όπως είναι ICP-MS (Costa Fernandez *et al.* 1995, Marchante Gayon *et al.* 1996, Hill *et al.* 1993, Gonzalez La Fuente *et al.* 1996, Vela and Caruso 1993) ή πιο πρόσφατα ICP-MS με μαγνητικό τομέα υψηλής ανάλυσης (Perez Mendez *et al.* 1998, Soldado Cabezuelo *et al.* 1998) με ταυτόχρονη χρήση υδριδίων των ανιχνευόμενων στοιχείων. Η δεύτερη μέθοδος έγκειται στην περαιτέρω αύξηση της ευαισθησίας των ανιχνευτών ICP-MS, με την χρήση ασταθών στοιχείων από οργανωμένα μέσα κυστιδίων συζευγμένων στην έξοδο της στήλης της HPLC προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα της μεταφοράς των στοιχείων που παρακολουθούνται από το πλάσμα (Marchante Gayon *et al.* 1996, Gonzalez La Fuente *et al.* 1996). Η χρήση των κυστιδίων για να βελτιωθούν οι δυνατότητες διαχωρισμού της HPLC με αντίστροφη φάση με on-line παραγωγή κυστιδιακών υδριδίων, με ταυτόχρονη σύνδεση με συσκευή ICP-MS αποτελεί μία από

τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την αξιόπιστη ανίχνευση σε επίπεδο ιχνοστοιχείων.

### **3.4 Αξιοποίηση των κυστιδίων στην φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους (Uv/Vis)**

Η ανάπτυξη εκλεκτικών ανιχνευτών ιόντων είναι ιδιαίτερα επιθυμητή, λόγω της μεγάλης σημασίας που παρουσιάζουν ιόντα όπως το κάλιο, το νάτριο, το ασβέστιο και άλλα, ιδιαίτερα σε βιολογικά συστήματα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές οι οποίες βασίζονται είτε στην ηλεκτροχημική ανίχνευση των ιόντων στο διάλυμα (Ding *et al.* 1997), στη φθορισμομετρία (Shortreed *et al.* 1997) και άλλες μέθοδοι. Οι τεχνικές όμως που έχουν αναπτυχθεί ως τώρα είτε είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες και υψηλού κόστους (όπως είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης), είτε παρουσιάζουν περιορισμένη εκλεκτικότητα (Tsien *et al.* 1989, Swager 1998) και περιορισμένα όρια ανίχνευσης.

Τελευταία γίνεται προσπάθεια αξιοποίησης των κυστιδίων τα οποία παρουσιάζουν ορατές και ταχείες χρωματικές αλλαγές παρουσία συγκεκριμένων κατιόντων σε διαλύματα. Αυτοί οι χρωματικοί ανιχνευτές αποτελούνται από μίγματα κυστιδίων, αποτελούμενα από συζυγή πολυδιακετυλινικά λιπίδια (PDA) και φυσικά φωσφολιπίδια, στα οποία εισάγονται ιοντικοί φορείς. Τα κυστίδια παρουσιάζουν χρωματικές αλλαγές μεταξύ ερυθρού και μπλε παρουσία ιόντων, χρωματικές αλλαγές οι οποίες οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμπλόκων των ιοντικών φορέων και των ιόντων με τα φωσφολιπιδικά/PDA κυστίδια. Η ιοντική εκλεκτικότητα καθορίζεται από τις έλξεις των μορίων των ιοντικών φορέων που εισάγονται στα κυστίδια, επιτρέποντας έτσι τη γενική εφαρμογή τους ως ιοντικών ανιχνευτών με καλή εκλεκτικότητα και χαμηλά όρια ανίχνευσης.(Σχήμα 3.5)



**Σχήμα 3.5.** Φωτογραφία συστήματος κυστιδίων με ιοντικούς φορείς για την ανίχνευση ιόντων. Α) διάλυμα κυστιδίων valinomycin/DMPC/PDA χωρίς και με προσθήκη ιόντων, Β) διάλυμα κυστιδίων monensin/DMPC/PDA χωρίς και με προσθήκη ιόντων. Η συγκέντρωση των κυστιδίων ανέρχεται στα 10 mM.

Τα χρωματομετρικά συστήματα ανίχνευσης είναι ανθεκτικά και ευέλικτα. Τα συστήματα αυτά εάν αποθηκευθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να διατηρήσουν την χρωματική τους ευαισθησία για μεγάλα χρονικά διαστήματα (μήνες). Τα συστήματα αυτά θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για το γρήγορο προσδιορισμό των ιοντικών ειδών σε βιολογικά δείγματα και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για το χρωματομετρικό προσδιορισμό των εξωτερικών και εσωτερικών συγκεντρώσεων των ιόντων σε κύτταρα, αλλά και για την αποτίμηση της απόδοσης και της εκλεκτικότητας των ενώσεων που δεσμεύουν ιόντα, όπως και των πεπτιδίων που μπορούν να δεσμεύσουν μεταλλικά ιόντα.

### 3.5 Συμπεράσματα

Από όλα όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι εμφανές ότι οι ιδιαίτσες ιδιότητες των επιφανειοδραστικών ενώσεων μπορούν να βρουν μία πληθώρα από εφαρμογές στην αναλυτική χημεία και ιδιαίτερα στις διάφορες τεχνικές που αυτή χρησιμοποιεί.

Τέτοιες ιδιότητες αυτού του νέου τύπου αναλυτικού αντιδραστηρίου, μπορεί να είναι ιδιαίτερα επωφελείς στην τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορροφήσεως,

τουλάχιστον σύμφωνα με τους τρεις διαφορετικούς τρόπους, σύμφωνα με τους οποίους τα επιφανειοδραστικά μπορούν να αξιοποιηθούν: με την τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, με την έξυπνη διαχείριση των χημικών ιδιοτήτων των αναλυτών προκειμένου να ενισχυθεί η ευαισθησία των ανιχνευτών της ατομικής απορροφήσεως, μέσω της ενισχύσεως της παραγωγής ασταθών ειδών των αναλυτών, και με την ικανότητα των επιφανειοδραστικών να ενισχύουν τις δυνατότητες διαχωρισμού της χρωματογραφίας.

Η δυνατότητα τους να ενισχύουν συνεργιστικά τόσο το διαχωρισμό όσο και την ανίχνευση στην τεχνική HPLC, τους προσδίδει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία έχουν παρουσιαστεί μέχρι στιγμής στη βιβλιογραφία, η δυνατότητα των επιφανειοδραστικών να χρησιμοποιηθούν ως ένα νέο μέσο αντίδρασης, το οποίο και βελτιστοποιεί την απόδοση των τεχνικών για την παραγωγή ασταθών ειδών, έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατή αξιοποίηση των επιφανειοδραστικών και δη των κυστιδίων με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- 1) Τα κυστίδια παρουσιάζουν την ιδιότητα να οργανώνουν τα αντιδραστήρια σε μοριακό επίπεδο. Αυτή τους η ικανότητα θα μπορούσε να την ευαισθησία των αναλυτικών μεθόδων, ενώ και η αποτελεσματική συγκέντρωση των αντιδραστηρίων είναι υψηλότερη στο μικρο-περιβάλλον που δημιουργείται από τα κυστίδια σε σχέση με τα απλά διαλύματα που είθισται να χρησιμοποιούνται. Επίσης ενισχύεται και η εκλεκτικότητα των ασταθών στοιχείων, λόγω των φορτίων που παρουσιάζουν τα κυστίδια.
- 2) Η κινητική των αντιδράσεων μπορούν να τροποποιηθούν σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία των επιφανειοδραστικών, όπως παραδείγματος χάρη στην σύνθεση των υδριδίων του μολύβδου.
- 3) Τέλος η ικανότητα των κυστιδίων να δημιουργούν ένα νέο μικρο-περιβάλλον για τα ανιχνευόμενα σωματίδια μπορεί να είναι επωφελής για τη παραγωγή και σταθεροποίηση ασταθών σωματιδίων τα οποία είναι ασταθή σε υδατικά διαλύματα, όπως συμβαίνει παραδείγματος χάρη στην περίπτωση του καδμίου.

Όσον αφορά τις διαχωριστικές τους ικανότητες, οι στήλες στην τεχνική HPLC μπορούν να τροποποιηθούν με τη χρήση των κυστιδίων τα οποία προστίθενται στις κινητές φάσεις προκειμένου να υπάρξουν ισχυρότεροι μηχανισμοί διαχωρισμού. Επιπλέον ένας συνεργιστικός μηχανισμός του διαχωρισμού με HPLC και ανίχνευση με

ατομική απορρόφηση με τη χρήση επιφανειοδραστικών μπορεί να επιτευχθεί χάρη στα κυστίδια, επιτυγχάνοντας σημαντικές προόδους ιδιαίτερα στον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

**Χρόμιο: παραγωγή, φυσικές και χημικές  
ιδιότητες, εφαρμογές, επίδραση στον  
άνθρωπο και το περιβάλλον**



#### 4. Εισαγωγή

Το χρώμιο είναι χημικό στοιχείο το οποίο συμβολίζεται με Cr και έχει ατομικό αριθμό 24. Έχει χρώμα στο γκρίζο του ατσαλιού, διαθέτει έντονη μεταλλική λάμψη, ενώ είναι ιδιαίτερα σκληρό και παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξεως. Επίσης είναι άχρωμο, άοσμο και ελατό. Το όνομα του προέρχεται από την ελληνική λέξη χρώμα, λόγω του ότι τα περισσότερα σύμπλοκα του παρουσιάζουν έντονους χρωματισμούς. Ανακαλύφθηκε το 1797 από τον Louis Nicolas Vauquelin στην ορυκτή του μορφή ως μολυβδαινικό χρώμιο. Το ορυκτό αυτό έγινε γνωστό με τη χρήση του ως υλικό βαφής. Αργότερα όταν διαπιστώθηκε ότι το ορυκτό του χρωμίτη επίσης περιείχε χρώμιο, άρχισε και το ορυκτό αυτό να χρησιμοποιείται για την παραγωγή πρώτων υλών για βαφές.

Από τη πρώτη στιγμή που ανακαλύφθηκε το χρώμιο προσέκλυσε το ενδιαφέρον λόγω της αντοχής που παρουσιάζει στη διάβρωση και της σκληρότητας του. Ένα ιδιαίτερα σημαντικό βήμα στην περαιτέρω αξιοποίηση και εκμετάλλευση του χρωμίου αποτέλεσε η ανακάλυψη ότι η προσθήκη χρωμίου και νικελίου κατά την παραγωγική διαδικασία του ατσαλιού συνεισφέρει σημαντικά στην περαιτέρω αύξηση της σκληρότητας του καθώς και της αντοχής του στη διάβρωση. Το ατσάλι το οποίο προκύπτει από την προαναφερθείσα παραγωγική διαδικασία αποτελεί το ιδιαίτερα γνωστό ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel). Η παραγωγή του ανοξείδωτου ατσαλιού και η επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών αποτελούν τις σημαντικότερες εφαρμογές του χρωμίου αυτή τη στιγμή σε βιομηχανικό επίπεδο. Το χρώμιο καθώς και ο σιδηροχρωμίτης παράγονται από το μοναδικό εμπορικά εκμεταλλεύσιμο ορυκτό του χρωμίου, το χρωμίτη, μετά την επεξεργασία του με σίλικα ή αργίλιο, είτε με οξειδοαναγωγικές διαδικασίες. Παρόλο που το τρισθενές χρώμιο Cr(III) είναι απαραίτητο ως ιχνοστοιχείο για το μεταβολισμό των σακχάρων και των λιπών από τον ανθρώπινο οργανισμό και η έλλειψη του μπορεί να οδηγήσει σε παθολογικές καταστάσεις, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) είναι τοξικό και καρκινογόνο.

## 4.1 Γενικά χαρακτηριστικά του χρωμίου

### 4.1.1 Συχνότητα

Το χρώμιο είναι το εικοστό πρώτο στην κατάταξη των μετάλλων που απαντούν στο φλοιό της Γης με μέση συγκέντρωση 100 ppm. Τα σύμπλοκα του χρωμίου που απαντώνται στο περιβάλλον προέρχονται από τη διάβρωση βραχωδών σχηματισμών που περιέχουν χρώμιο, και διασκορπίζονται στο επιφανειακό έδαφος μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Η συγκέντρωση του χρωμίου στο έδαφος κυμαίνεται από 1 έως 3000 µg/kg, στο θαλάσσιο περιβάλλον στα 5 µε 800 µg/L και στα νερά και στα ποτάμια από 26 µg/L έως 5.2 µg/L. Η αναλογία ανάμεσα στο τρισθενές και στο εξαθενές χρώμιο εξαρτάται από το pH και τις οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή, ωστόσο στις περισσότερες των περιπτώσεων το τρισθενές χρώμιο είναι εκείνο που απαντάται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό. Ωστόσο έχουν αναφερθεί περιπτώσεις υπόγειων υδάτων με ολική συγκέντρωση χρωμίου της τάξεως των 39 µg/L εκ των οποίων τα 30 µg βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα VI. Το χρώμιο εξορύσσεται ως χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Περίπου τα δύο πέμπτα της παγκόσμιας παραγωγής χρωμίου προέρχονται από τα ορυχεία της Νοτίου Αφρικής, ενώ άλλες σημαντικές χώρες παραγωγί είναι το Καζακστάν, η Ρωσία, η Τουρκία και η Ινδία. Τα κοιτάσματα του χρωμίου στη στοιχειακή του μορφή είναι ιδιαίτερα σπάνια. Το πιο γνωστό είναι της Udachnaya στη Ρωσία, όπου σε ένα ορυχείο διαμαντιών εξάγονται και μερικές ποσότητες στοιχειακού χρωμίου.

### 4.1.2 Ισότοπα του χρωμίου

Το απαντώμενο στη φύση χρώμιο αποτελείται από τρία σταθερά ισότοπα:  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ , και  $^{54}\text{Cr}$  με το  $^{52}\text{Cr}$  να βρίσκεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (83.789%). Δέκα εννέα ισότοπα του χρωμίου έχουν χαρακτηριστεί με πιο σταθερό αυτό του  $^{50}\text{Cr}$  με χρόνο ημίσειας ζωής της τάξεως των  $1.8 \times 10^{17}$  χρόνων και το  $^{51}\text{Cr}$  με χρόνο ημίσειας ζωής της τάξεως των 27.7 ημερών. Όλα τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου παρουσιάζουν χρόνο ημίσειας ζωής μικρότερο των 24 ωρών, με τη μεγάλη πλειοψηφία να έχει χρόνο ημίσειας ζωής κάτω από ένα λεπτό. Επίσης το στοιχείο αυτό παρουσιάζει

δύο μέτα καταστάσεις. Το  $^{53}\text{Cr}$  είναι το προϊόν της ραδιενεργούς αποσύνθεσης του  $^{53}\text{Mn}$ . Τα ισότοπα του χρωμίου συνδέονται με αυτά του μαγγανίου και αυτή τους η σχέση έχει βρει εφαρμογή στη γεωλογία. Οι ποικίλες αναλογίες στις συγκεντρώσεις των  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  και  $\text{Mn}/\text{Cr}$  σε πολλούς μετεωρίτες αποδεικνύουν μία αρχική αναλογία  $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ , η οποία φανερώνει ότι η ισοτοπική σύνθεση  $\text{Mn}-\text{Cr}$  πρέπει να οφείλεται στην in-situ αποσύνθεση του  $^{53}\text{Mn}$  σε πλανητικά συστήματα που βρίσκονται ακόμα στα αρχικά στάδια της δημιουργίας τους. Έτσι η παρουσία του  $^{53}\text{Cr}$  δίνει επιπλέον πληροφορίες για τις διαδικασίες των πυρηνικών συνθέσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία ενός ηλιακού συστήματος.

## 4.2 Χημεία του Χρωμίου

Το χρώμιο αποτελεί μέλος της ομάδας των στοιχείων μεταπτώσεως και συγκεκριμένα της έξι ομάδας του περιοδικού πίνακα. Το χρώμιο(0) έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $4s^1 3d^5$ , λόγω της χαμηλότερης ενέργειας της διαμόρφωσης υψηλού τροχιακού. Το χρώμιο παρουσιάζει μεγάλο εύρος ως προς τις πιθανές του οξειδωτικές βαθμίδες. Οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές βαθμίδες του χρωμίου είναι οι +2, +3, και +6, με την +3 να είναι η πιο σταθερή. Οι +1, +4 και +5 είναι σπάνιες. Τα σύμπλοκα του χρωμίου σε οξειδωτική βαθμίδα +6 είναι ισχυρά οξειδωτικά. Επίσης όλα τα σύμπλοκα του χρωμίου(VI) με εξαίρεση το εξαφθοριούχο και το εξακαρβονυλικό χρώμιο, περιέχουν άτομα οξυγόνου ως υποκαταστάτες, με σημαντικότερα παραδείγματα το  $\text{CrO}_4^{2-}$  και το  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

Η +3 οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου είναι η πιο σταθερή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων του  $\text{Cr(III)}$ . Το  $\text{Cr(III)}$  μπορεί να προέλθει από τη διάλυση στοιχειακού χρωμίου σε υδατικά διαλύματα οξέων όπως το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ. Το  $\text{Al(III)}$  το οποίο έχει ιοντική ακτίνα  $0.50 \text{ \AA}$  και το  $\text{Cr(III)}$  το οποίο έχει ιοντική ακτίνα  $0.63 \text{ \AA}$  μπορούν να αντικαταστήσουν το ένα το άλλο σε σύμπλοκες ενώσεις τους.

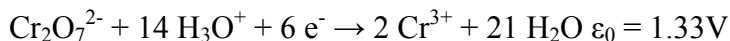
Το χρώμιο τείνει να σχηματίζει σύμπλοκα, για παράδειγμα με μόρια του νερού. Τα σύμπλοκα του χρωμίου σε υδατικά διαλύματα συνήθως παρουσιάζουν οκταεδρική γεωμετρία. Το εμπορικά διαθέσιμο χλωριούχο χρώμιο  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$  έχει σκούρο

πράσινο χρώμα, ωστόσο υπάρχει και σε δύο ακόμα μορφές, οι οποίες είναι το ανοιχτό πράσινο  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$  και το μωβ χρώματος  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Εάν το μη ενυδατωμένο χλωριούχο χρώμιο διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα, τότε το χρώμα του διαλύματος από πράσινο μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα μετατρέπεται σε ιώδες. Αυτή η χρωματική αλλαγή οφείλεται στην αντικατάσταση των χλωρίων από μόρια νερού στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του συμπλόκου. Η πορεία της αντίδρασης δύναται να αντιστραφεί με θέρμανση του διαλύματος. Το υδροξείδιο του χρωμίου δίνει επαμφοτερίζουσες αντιδράσεις, διαλύεται σε όξινα υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , ενώ σε βασικά υδατικά διαλύματα σχηματίζει  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Με θέρμανση το υδροξείδιο του χρωμίου(III) μετατρέπεται στο πράσινο  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , το οποίο είναι ιδιαίτερα σταθερό με σημείο τήξεως τους  $2275\text{ }^\circ\text{C}$ , και με κρυσταλλική δομή ίδια με εκείνη του κουρουνδίου.

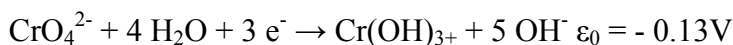
Η δεύτερη σε σταθερότητα οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου είναι η +6, με κυριότερο εκπρόσωπο το χρωμικό άλας, το οποίο παράγεται σε μεγάλη κλίμακα από την οξείδωση ορυκτού χρωμίου με ανθρακικό ασβέστιο ή νάτριο. Τα χρωμικά και διχρωμικά ιόντα βρίσκονται σε ισορροπία, η οποία εξαρτάται από το pH του διαλύματος:

$$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Η μεταβολή της ισορροπίας είναι ευδιάκριτη και από τη χρωματική αλλαγή που παρατηρείται στο διάλυμα, από το κίτρινο των χρωμικών ιόντων στο πορτοκαλί των διχρωμικών. Σε μικρότερες τιμές pH περαιτέρω συμπύκνωση σε πιο πολύπλοκα οξοανιόντα δύναται να παρατηρηθεί. Τα χρωμικά και τα διχρωμικά ανιόντα είναι ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες σε χαμηλές τιμές pH:



Αλλά μέτριας ισχύος σε υψηλές τιμές pH:



Τα σύμπλοκα του χρωμίου(VI) σε διαλύματα μπορούν να ανιχνευθούν με την προσθήκη διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου. Σχηματίζεται το σκούρου μπλε χρώματος ασταθές  $\text{CrO}_5$  το οποίο μπορεί να σταθεροποιηθεί ως  $\text{CrO}_5 \cdot \text{OR}_2$ .

Το χρωμικό οξύ θεωρητικά έχει τη δομή  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Τα χρωμικά και διχρωμικά οξέα δεν απαντώνται ελεύθερα στη φύση, αλλά τα ανιόντα τους συναντώνται σε ένα μεγάλο εύρος συμπλόκων.

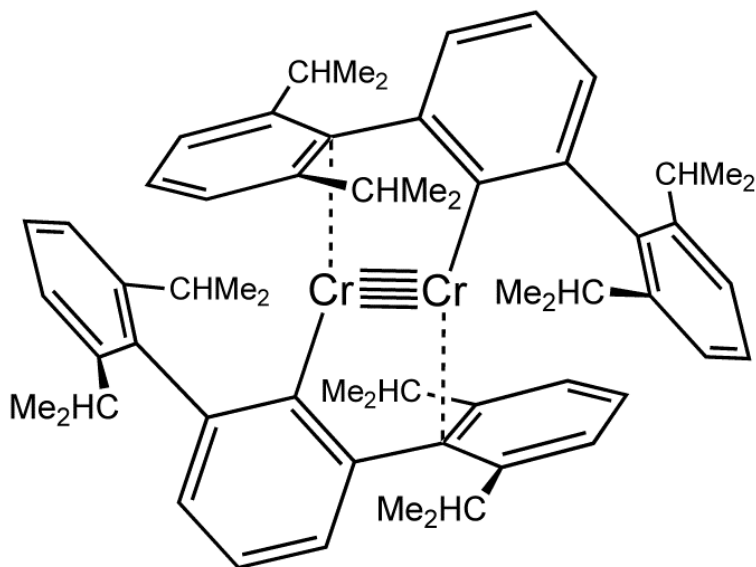
Η οξειδωτική βαθμίδα +5 απαντάται μόνο σε λίγα σύμπλοκα του χρωμίου. Ένα από αυτά είναι το πενταφθοριούχο χρώμιο  $\text{CrF}_5$ . Αυτό είναι ένα στερεό ερυθρού χρώματος με σημείο τήξεως τους  $30^\circ\text{C}$  και σημείο ζέσεως τους  $117^\circ\text{C}$  και συντίθεται με την αντίδραση φθορίου με χρώμιο στους  $400^\circ\text{C}$  και πίεση 200 bar. Το υπερόξοχρωμικό(V) είναι ένα άλλο παράδειγμα συμπλόκου όπου το χρώμιο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +5. Το  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$  συντίθεται με την αντίδραση χρωμικού καλίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε χαμηλή θερμοκρασία. Σχηματίζεται κεραμέρυθρο σύμπλοκο το οποίο είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου ενώ αποσυντίθεται στιγμιαία σε θερμοκρασία των  $150\text{--}170^\circ\text{C}$ .

Τα σύμπλοκα του χρωμίου(IV) είναι αρκετά πιο σταθερά από τα σύμπλοκα του χρωμίου(V) και τα αλογονούχα σύμπλοκα του  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{CrCl}_4$  και  $\text{CrBr}_4$  παράγονται με την αντίδραση τριαλογονιδίων με την παρουσία περίσσειας αλογόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα περισσότερα από τα σύμπλοκα αυτά υπόκεινται εύκολα σε αντιδράσεις αποπροτωνίωσης και γι αυτό δεν είναι σταθερά σε υδατικά διαλύματα. Ένα παράδειγμα για σύμπλοκη ένωση του χρωμίου σε οξειδωτική βαθμίδα +2, είναι το ευδιάλυτο σε υδατικά διαλύματα διχλωριούχο χρώμιο(II), το οποίο παράγεται με την αντίδραση τριχλωριούχου χρωμίου με ψευδάργυρο. Τα παραγόμενα ανοιχτού μπλε χρώματος διαλύματα είναι σταθερά μόνο σε ουδέτερο pH και μόνο όταν το διάλυμα είναι καθαρό από προσμίξεις.

#### *4.2.1 Χρήση του χρωμίου ως καλυπτικό υλικό*

Το χρώμιο αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του χρωμίου στην επιφάνεια του. Αυτό το στρώμα έχει πάχος μόνο μερικών ατόμων, ωστόσο είναι ιδιαίτερα πυκνό, εμποδίζοντας κατά αυτό τον τρόπο την περαιτέρω διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του μετάλλου. Το χρώμιο, σε αντίθεση με άλλα μέταλλα όπως είναι ο σίδηρος και το νικέλιο, είναι απρόσβλητο από υδρογονική θραυσματοποίηση. Ωστόσο είναι επιρρεπές στο άζωτο, αντιδρώντας με το άζωτο του αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες.

#### 4.2.2 Πενταπλός δεσμός



Σύμπλοκο του χρωμίου στο οποίο έχει αποδειχθεί η ύπαρξη πενταπλού δεσμού στα άτομα του χρωμίου

Μια αξιοσημείωτη ιδιότητα του χρωμίου είναι η ικανότητά του να σχηματίζει πενταπλούς δεσμούς. Η κρυσταλλογραφία ενός συμπλόκου του χρωμίου(I) με μια καρβονική ρίζα παρουσιάζει έναν τέτοιο δεσμό με μήκος 183.51(4) pm (1.835 angstroms), ο οποίος και συνδέει τα δύο κεντρικά άτομα του χρωμίου. Εξαιρετικά ογκώδεις μονοδοντικοί υποκαταστάτες εμποδίζουν το σχηματισμό δεσμών με άλλα άτομα του υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται το σύμπλοκο.

#### 4.2.3 Φυσικές ιδιότητες

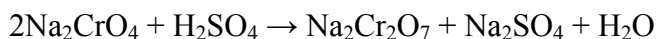
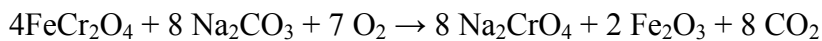
Το χρώμιο παρουσιάζει ιδιαίτερα σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες. Είναι το μόνο στοιχείο το οποίο παρουσιάζει αντισιδηρομαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου και σε μικρότερες από αυτή. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 38 °C, μετατρέπεται σε παραμαγνητικό.

### 4.3 Παραγωγή χρωμίου

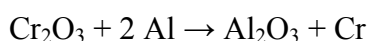
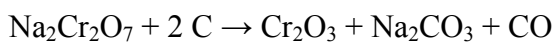
Περίπου 4.4 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ορυκτού χρωμίου παράγονται κατά μέσο όρο κάθε χρόνο. Οι μεγαλύτερες χώρες-παραγωγοί χρωμίου είναι η Νότιος Αφρική(44%), η Ινδία(18%), το Καζακστάν(16%), η Ρωσία(10%) καθώς και μία σειρά από άλλες χώρες οι οποίες και συμπληρώνουν την παγκόσμια παραγωγή του χρωμίου.

Τα δύο σημαντικότερα προϊόντα από την κατεργασία του ορυκτού χρωμίου είναι το μεταλλικό χρώμιο και ο σιδηροχρωμίτης. Η διαδικασία της κατεργασίας διαφέρει σημαντικά για καθένα από τα δύο προϊόντα. Για τη παραγωγή του σιδηροχρωμίτη το ορυκτό υφίσταται οξείδωση σε μεγάλη κλίμακα σε ηλεκτρικό φούρνο εκκενώσεων, ή σε μικρότερες ποσότητες με την προσθήκη αργιλίου ή πυριτίου ως καταλύτες.

Για την παραγωγή καθαρού χρωμίου, ο σίδηρος πρέπει να διαχωρισθεί με μία σειρά διαδοχικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Το ορυκτό του χρωμίου θερμαίνεται μαζί με ένα μίγμα ανθρακικού ασβεστίου και νατρίου παρουσία αέρα. Το χρώμιο οξειδώνεται στην εξασθενή του μορφή, ενώ ο σίδηρος σχηματίζει το σταθερο οξείδιο  $Fe_2O_3$ . Η συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση των χρωμικών ιόντων ενώ ο σίδηρος παραμένει αδιάλυτος στη μορφή του οξειδίου. Στη συνέχεια τα χρωμικά ανιόντα μετατρέπονται σε διχρωμικά παρουσία θειικού οξέος.



Τέλος τα διχρωμικά ανιόντα μετατρέπονται σε χρώμιο(III) με οξείδωση παρουσία άνθρακα, ενώ το μεταλλικό χρώμιο προκύπτει από την αντίδραση του χρωμίου(III) με αργίλιο.



## 4.4 Εφαρμογές του χρωμίου

### 4.4.1 Μεταλλουργία

Το χρώμιο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα για την παρασκευή των διαφόρων κραμάτων ατσαλιού, λόγω των ιδιοτήτων που αυτό προσδίδει στο ατσάλι,



όπως είναι οι αυξημένες αντοχές στη διάβρωση και ο σχηματισμός σταθερών καρβαμιδίων στην επιφάνεια του ατσαλιού που οδηγεί στην ενίσχυση της σκληρότητας του ατσαλιού. Τα επαγγελματικά εργαλεία περιέχουν χρώμιο σε ποσοστό μεταξύ 3 και 5%. Το ανοξείδωτο ατσάλι είναι ένα κράμα από σίδηρο με 10% νικέλιο και 18% χρώμιο. Τα κράματα ατσαλιού στα οποία χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες χρωμίου παρουσιάζουν σημαντική θερμική σταθερότητα στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό χρησιμοποιούνται στην παραγωγή κινητήρων jet.

Η σχετικά υψηλή σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση του χρωμίου το καθιστά ιδανικό για επικάλυψη επιφανειών. Ένα λεπτό στρώμα χρωμίου τοποθετείται στην επιφάνεια του υπό προστασία μετάλλου, με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Συνήθως με τη μέθοδο αυτή σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα από οξειδία του χρωμίου στην επιφάνεια μετάλλων όπως είναι το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο. Τα τελευταία ωστόσο χρόνια, λόγω των επιπτώσεων που έχει το χρώμιο στο περιβάλλον, γίνονται προσπάθειες για την αντικατάσταση της επιχρωμίωσης με άλλες τεχνικές.

#### 4.4.2 Βαφές και χρωστικές ύλες

Το ορυκτό του μουβδαινικού χρωμίου  $PbCrO_4$  αμέσως μετά την ανακάλυψή του χρησιμοποιείτο ως κίτρινη βαφή. Από τη στιγμή που ανακαλύφθηκε συνθετική πορεία η οποία είχε ως πρώτη ύλη το άφθονο στη φύση ορυκτό του χρωμίτη, το κίτρινο του χρωμίου έγινε μία από τις πιο διαδομένες χρωστικές ουσίες για το κίτρινο χρώμα. Άλλες χρωστικές ύλες βασισμένες στο χρώμιο είναι το ερυθρό του χρωμίου ( $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$ ), και το πράσινο του χρωμίου. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια μείωση στη χρήση παραγώγων του χρωμίου για την παρασκευή χρωστικών ουσιών και βαφών λόγω των πολλαπλών επιβαρύνσεων που προκαλούν στο περιβάλλον λόγω της παρουσίας χρωμίου και μολύβδου και γίνεται αντικατάστασή τους με οργανικές κυρίως ενώσεις.

Το πράσινο χρώμα των υάλινων σκευών οφείλεται στη προσθήκη οξειδίων του χρωμίου(III) στο γυαλί. Το κόκκινο χρώμα επιτυγχάνεται με τη προσθήκη χρωμίου(III) σε κρυστάλλους κουρουνδίου, οι οποίοι μετά από αυτή τη διαδικασία αποκαλούνται

ρουμπίνια. Έτσι το χρώμιο χρησιμοποιείται και για την παρασκευή συνθετικών ρουμπινιών.

Η τοξικότητα του χρωμίου(VI) χρησιμοποιείται για τη διατήρηση του ξύλου. Για παράδειγμα ο αρσενικός μετά χρωμίου χαλκός (CCA) χρησιμοποιείται στην κατεργασία του ξύλου προκειμένου να το καταστήσει απρόσβλητο από μύκητες, έντομα και αποσύνθεση λόγω υγρασίας. Μόνο στις Η.Π.Α χρησιμοποιούνται 65.000 μετρικοί τόνοι CCA ετησίως.

#### *4.4.3 Βυρσοδεψία*

Τα άλατα του χρωμίου(II) και και ιδιαίτερα το θεικό χρώμιο χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατεργασία του δέρματος. Το χρώμιο παρουσιάζει την ιδιότητα να σταθεροποιεί το δέρμα σχηματίζοντας διασταυρούμενους δεσμούς μεταξύ των ινών του κολλαγόνου στο εσωτερικό του δέρματος. Τα κατεργασμένα με χρώμιο δέρματα περιέχουν χρώμιο σε ένα ποσό της τάξης του 4 με 5%, το οποίο είναι ισχυρά δεσμευμένο στις πρωτεΐνες του δέρματος.

#### *4.4.4 Δύστηκτα υλικά*

Το υψηλό σημείο τήξεως και η αρκετά υψηλή θερμική αντοχή του καθιστούν το χρώμιο κατάλληλο υλικό για την παρασκευή δύστηκτων υλικών. Φούρνοι για την τήξη μετάλλων, για την κατασκευή κεραμικών υλικών και για την παρασκευή τσιμέντου κατασκευάζονται από υλικά που στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αποτελούνται από χρώμιο και μαγνήσιο. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια μείωση στη χρήση τους λόγω νέων περιβαλλοντικών κανονισμών που αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών χρωμίου(VI) στο περιβάλλον.

#### *4.4.5 Άλλες χρήσεις*

Πολλά από τα σύμπλοκα του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Για παράδειγμα οι καταλύτες Phillips οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του

πολυαιθυλενίου είναι μίγματα χρωμίου και διοξειδίου του πυριτίου ή μίγματα χρωμίου και οξειδίων του τιτανίου και αργιλίου. Το  $\text{CrO}_2$  παρουσιάζει έντονες μαγνητικές ιδιότητες. Η υψηλή του ανισοτροπία, σε συνδυασμό με το μόνιμο μαγνητισμό που παρουσιάζει το καθιστούν καλύτερο μαγνητικό σώμα από το  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Το οξείδιο του χρωμίου(IV) χρησιμοποιείται για την κατασκευή μαγνητικών ταινιών υψηλής αποδόσεως. Επίσης τα χρωμικά σύμπλοκα έχουν τη δυνατότητα να εμποδίζουν τη διάβρωση σε συνθήκες υψηλής υγρασίας και γι αυτό χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των γεωτρύπανων. Ακόμα από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει αποδειχθεί ότι το χρώμιο παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση της ινσουλίνης γι αυτό και τα συμπληρώματα διατροφής που περιέχουν χρώμιο μπορούν να βοηθήσουν εν μέρει στην καλύτερη αντιμετώπιση του διαβήτη.

#### **4.5 Βιολογικός ρόλος**

Το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο σε μικρές ποσότητες για το μεταβολισμό των λιπών και των σακχάρων από τον ανθρώπινο οργανισμό, και η απουσία του μπορεί να οδηγήσει σε μία ασθένεια η οποία αποκαλείται χρωμική ανεπάρκεια. Σε αντίθεση το χρώμιο(VI) είναι ιδιαίτερα τοξικό και μεταλλαξιογόνο όταν εισπνέεται. Δεν έχει αποδειχθεί η καρκινογόνος δράση του όταν είναι σε υδατικό διάλυμα, όταν είναι στα επιτρεπτά όρια.

##### *4.5.1 Επιπτώσεις του χρωμίου*

Τα αδιάλυτα στο νερό σύμπλοκα του χρωμίου(III) και το μεταλλικό χρώμιο δεν δημιουργούν προβλήματα στους έμβιους οργανισμούς, ενώ από την άλλη η τοξικότητα και η πρόκληση καρκινογενέσεων από το χρώμιο(VI) είναι γνωστές εδώ και πολύ καιρό. Εξαιτίας συγκεκριμένων μηχανισμών μεταφοράς, μόνο μικρές ποσότητες χρωμίου(III) εισέρχονται στα κύτταρα των οργανισμών. Αρκετές In vitro μελέτες απέδειξαν ότι υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου(III) στα κύτταρα μπορούν να οδηγήσουν σε βλάβες στο DNA. Οι τοξική συγκέντρωση όσον αφορά τη κατάποση χρωμίου κυμαίνεται από το 1500 ως τα 3300  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Η αναφερόμενη θετική επίδραση του χρωμίου(III) στον

ανθρώπινο οργανισμό και η προσθήκη του σε συμπληρώματα διατροφής έχει προκαλέσει διαφορούμενες απόψεις, ωστόσο πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι η πρόσληψη του χρωμίου(III) από τα συμπληρώματα διατροφής δεν είναι σίγουρο αν έχει θετικές επιπτώσεις, ωστόσο δεν προκαλεί προβλήματα και βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση χρωμίου(VI) στο πόσιμο ύδωρ που έχει προταθεί από τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας είναι τα 0.05 mg/L. Επίσης το χρώμιο(VI) είναι μία από τις ενώσεις η χρήση της οποίας έχει απαγορευτεί από την επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον περιορισμό της χρήσης επικίνδυνων και βλαβερών ουσιών.

Η τοξικότητα όσον αφορά την κατάποση χρωμίου(VI) έχει οριστεί στα 50 με 150 μg/kg. Στον ανθρώπινο οργανισμό το χρώμιο(VI) οξειδώνεται εν μέρει μέσω διαφόρων μηχανισμών σε χρώμιο(III) στο αίμα πριν προσροφηθεί από τα κύτταρα. Το χρώμιο(III) απομακρύνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό πριν εισέλθει στα κύτταρα, σε αντίθεση με το χρώμιο(VI) το οποίο μπορεί και εισέρχεται σε αυτά με έναν μηχανισμό παρεμφερή με αυτόν για τη μεταφορά των θεικών και φωσφορικών ιόντων. Η τοξικότητα του χρωμίου(VI) οφείλεται στην μεγάλη οξειδωτική του ισχύ. Αφού εισέρθει στο κυκλοφορικό σύστημα, προκαλεί βλάβες στο ήπαρ, τα νεφρά και στα ερυθρά αιμοσφαίρια μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων. Η πρόκληση καρκινογένεσεων από το χρώμιο(VI) είναι γνωστή από αρκετά παλιά, με το 1890 να παρουσιάζεται η πρώτη δημοσίευση έχοντας ως θέμα τα αυξημένα ποσοστά καρκίνου τα οποία και παρατηρούντο στους εργάτες στις βιομηχανίες παραγωγής χρωστικών υλών από ορυκτά του χρωμίου. Τρεις μηχανισμοί έχουν προταθεί για να εξηγηθεί η τοξικότητα του χρωμίου(VI). Ο πρώτος μηχανισμός περιλαμβάνει υψηλής δραστηριότητας υδροξυλικές ρίζες οι οποίες είναι παραπροϊόντα της οξείδωσης του χρωμίου(VI) σε χρώμιο(III). Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά την απευθείας σύνδεση ατόμων χρωμίου(V) και χρωμίου(IV), τα οποία παράγονται από οξειδοαναγωγικές διεργασίες στο εσωτερικό του κυττάρου, απευθείας στο κυτταρικό DNA. Ο τρίτος και τελευταίος μηχανισμός αναφέρεται στη δέσμευση στο κυτταρικό DNA του τελικού προϊόντος το οποίο σχηματίζεται από την οξείδωση του χρωμίου(III) στο εσωτερικό των κυττάρων.

Τα χρωμικά άλατα αποτελούν επίσης την αιτία αλλεργικών αντιδράσεων σε ορισμένους ανθρώπους. Τα χρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες και η χρήση των προϊόντων αυτών από τη συγκεκριμένη κατηγορία ανθρώπων μπορεί να

οδηγήσει σε διάφορες μορφές δερματοπάθειας. Τέλος σε ορισμένες περιοχές της Ρωσίας το πεντασθενές χρώμιο έχει αναφερθεί ως μία από της αιτίας του φαινομένου της πρόωρης γήρανσης που παρατηρείται σε ορισμένους ανθρώπινους οργανισμούς.

#### *4.5.2 Επίδραση χρωμίου στο περιβάλλον*

Από τη στιγμή που τα σύμπλοκα του χρωμίου χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών, όπως είναι οι χρωστικές ύλες και στην επεξεργασία των δερμάτων, τα σύμπλοκα τους συχνά απαντώνται στο έδαφος καθώς και στα υπόγεια ύδατα, ειδικά σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Επίσης η χρησιμοποίηση αέριας μορφής βαφών από την αυτοκινητοβιομηχανία καθώς και από τις αεροναυπηγικές βιομηχανίες έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία ποσοτήτων χρωμίου(VI) στην ατμόσφαιρα των περιοχών που έγκεινται στις εγκαταστάσεις αυτές.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

**Αντιμόνιο: παραγωγή, φυσικές και  
χημικές ιδιότητες, εφαρμογές, επίδραση  
στον άνθρωπο και το περιβάλλον**



## 5. Εισαγωγή

Το αντιμόνιο είναι χημικό στοιχείο με συμβολισμό Sb και ατομικό αριθμό 51. Ανήκει στα μεταλλοειδή με τέσσερις αλλοτροπικές μορφές. Η σταθερή μορφή του αντιμονίου είναι ένα μπλε-λευκό μεταλλοειδές. Απαντάται και ως κίτρινο η μαύρο αλλά σε ασταθείς μη μεταλλικές μορφές. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται σε υλικά πυρασφάλειας, βαφές, κεραμικά, σε μία μεγάλη ποικιλία μεταλλικών κραμάτων, στην κατασκευή ηλεκτρονικών και στη παρασκευή πλαστικών υλικών.

### 5.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Το αντιμόνιο στη στοιχειακή του μορφή είναι ένα ασημόλευκο, εύθραυστο, εύτηκτο και κρυσταλλικής μορφής στερεό το οποίο παρουσιάζει φτωχή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και ατμοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως μεταλλοειδές, το αντιμόνιο ομοιάζει με τα μέταλλα όσον αφορά την εμφάνιση και πολλές του χημικές ιδιότητες, αλλά δεν παρουσιάζει τις χημικές ιδιότητες των μετάλλων. Επίσης είναι ευπρόσβλητο στα οξέα και στα αλογόνα. Το αντιμόνιο καθώς και ορισμένα από τα κράματα του παρουσιάζουν την παράξενη ιδιότητα να διογκώνονται όταν ψύχονται. Το αντιμόνιο γεωχημικά υπάγεται στην κατηγορία των χαλκόφιλων, ανήκοντας έτσι στην ίδια κατηγορία με το θείο, και τα βαρέα μέταλλα μόλυβδο, χαλκό και άργυρο. Η συχνότητα του αντιμονίου στο φλοιό της γης υπολογίζεται στα 0.2 με 0.5 ppm. Όσον αφορά τις χημικές του ιδιότητες, σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος είναι αρκετά σταθερό και δεν αντιδρά με το νερό και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Μπορεί και αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά και αλογονωμένα οξείδια. Γενικά το αντιμόνιο δεν χρησιμοποιείται μόνο του. Μπορεί να αναμιχθεί με άλλα μέταλλα για να σχηματίσει κράματα του αντιμονίου στα οποία το αντιμόνιο απαντάται στις οξειδωτικές βαθμίδες -III, +III και +V. Τα ποια σημαντικά σύμπλοκα του είναι τα οξείδια του αντιμονίου, όπως είναι το τριοξείδιο και το πεντοξείδιο του αντιμονίου. Το τριοξείδιο του αντιμονίου είναι ελαφρά διαλυτό σε υδατικά διαλύματα. Άλλα σύμπλοκα του αντιμονίου περιλαμβάνουν το πενταθειώδες αντιμόνιο, το χλωριούχο αντιμόνιο, το ταρταρικό αντιμόνιο, το τριθειώδες αντιμόνιο και τα υδρίδια του αντιμονίου.



## 5.2 Παραγωγή του αντιμονίου

Παρόλο που το αντιμόνιο δεν απαντάται σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον, η ύπαρξη του έχει διαπιστωθεί σε πάνω από εκατό ορυκτά. Σε ορισμένες περιπτώσεις απαντάται ατόφιο, ωστόσο στη πλειονότητα του βρίσκεται στη μορφή του θειούχου αντιμονίου,  $Sb_2S_3$ , το οποίο είναι και το σημαντικότερο ορυκτό του αντιμονίου. Η σημαντικότερη χώρα παραγωγός αντιμονίου είναι η Κίνα, η οποία και κατέχει και το 84% της παγκόσμιας παραγωγής αντιμονίου, ενώ ποσότητες αντιμονίου εξορύσσονται επίσης στη Νότια Αφρική, τη Βολιβία και το Τατζικιστάν.

## 5.3 Χρήσεις και εφαρμογές

Η χρήση του αντιμονίου αυξάνεται συνεχώς. Ιδιαίτερα στη βιομηχανία ημιαγωγών όπου βρίσκει σημαντικές εφαρμογές στην κατασκευή διόδων, ανιχνευτών υπέρυθρης ακτινοβολίας και συσκευών Hall. Σε κράματα μετάλλων, το αντιμόνιο αυξάνει τη σκληρότητα του μολύβδου και τη μηχανική αντοχή του. Η πιο σημαντική εφαρμογή του αντιμονίου στη βιομηχανία είναι η παρασκευή κραμάτων με μόλυβδο για ηλεκτρικές μπαταρίες.

Τα σύμπλοκα του αντιμονίου με τη μορφή οξειδίων, θειούχων ενώσεων και τριχλωριούχου αντιμονίου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών πυρασφάλειας, κεραμικών, υάλινων σκευών και βαφών. Το τριοξείδιο του αντιμονίου αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά σύμπλοκα και βρίσκει εφαρμογή στην παρασκευή αντιπυρικών υλικών. Επίσης χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία fiberglass όπου και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε μίγματα πολυεστέρα που χρησιμοποιούνται ως καλύμματα σε μηχανές αεροσκαφών. Σε περίπτωση φωτιάς το μίγμα αυτό καίγεται πρώτο ωστόσο με την καύση του έχει τη δυνατότητα να σβήσει τη φωτιά προστατεύοντας έτσι τον κινητήρα του αεροσκάφους από περαιτέρω καταστροφές. Το θειούχο αντιμόνιο από την άλλη χρησιμοποιείται στην κατασκευή των σπέρτων πυρασφάλειας. Τη δεκαετία του 1950 μίγματα αντιμονίου με μόλυβδο χρησιμοποιούντο για την παρασκευή τρανζίστορς. Το φυσικό θειικό αντιμόνιο, κοινώς γνωστό με την ονομασία αντιμονίτης, χρησιμοποιήθηκε

ως φάρμακο από τα βιβλικά χρόνια και στις ισλαμικές χώρες ως καλλυντικό. Ακόμα και σήμερα σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες εξακολουθεί να βρίσκει φαρμακευτικές εφαρμογές. Το αντιμόνιο βοηθά στην καταπολέμηση της σχιστοστομιάσης. Συνδέεται με τα άτομα θείου που υπάρχουν σε ορισμένα ένζυμα τα οποία είναι απαραίτητα τόσο για το παράσιτο όσο και για τον ξενιστή. Μικρές δόσεις αντιμονίου μπορούν να εξολοθρεύσουν το παράσιτο χωρίς να επηρεάσουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης το τρυγικό αντιμονύλιο επί μακρόν χρησιμοποιείται ως εμετικό παρασκεύασμα για την αντιμετώπιση δηλητηριάσεων. Ωστόσο η χρήση του πλέον έχει μειωθεί δραστικά λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζει. Ακόμα το αντιμόνιο και τα σύμπλοκα του έχουν βρει σημαντικές εφαρμογές στη παρασκευή κτηνιατρικών σκευασμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον για την θεραπεία δερματικών παρασίτων καθώς και για την αντιμετώπιση της λεισμανίασης σε οικόσιτα ζώα.

#### **5.4 Πηγές εκπομπής του αντιμονίου στο περιβάλλον**

Σημαντικές ποσότητες του αντιμονίου που ελευθερώνεται στο περιβάλλον οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα και ειδικότερα στις βιομηχανίες. Πιο συγκεκριμένα οξείδια του αντιμονίου είναι δυνατό να εκλυθούν ως παραπροϊόν της τήξης του μολύβδου και άλλων μετάλλων καθώς και από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνουν κάρβουνο ή λιγνίτη. Ακόμα ποσότητες αντιμονίου μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από τις εκπομπές των εξατμίσεων των αυτοκινήτων. Το αντιμόνιο απαντάται σε μικρές ποσότητες στο φλοιό της γης. Επίσης εκπομπές αντιμονίου παρατηρούνται κατά τις ηφαιστειακές εκρήξεις. Το αντιμόνιο επίσης υπάρχει σε ποσότητες στο πετρέλαιο και στον ορυκτό άνθρακα.

#### **5.5 Επιπτώσεις του αντιμονίου στον άνθρωπο και το περιβάλλον**

Το αντιμόνιο ανήκει στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων τα οποία δεν είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως και για την χλωρίδα και την πανίδα. Αντίθετα παρουσιάζει τοξικότητα η οποία σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από την οξειδωτική βαθμίδα και τη σύμπλοκη μορφή στην οποία βρίσκεται. Τα σύμπλοκα του αντιμονίου στα οποία το αντιμόνιο απαντάται στην οξειδωτική βαθμίδα +III παρουσιάζουν

υψηλότερη τοξικότητα από αυτά με οξειδωτική βαθμίδα +V. Τα σύμπλοκα του αντιμονίου παρουσιάζουν τοξική συμπεριφορά παρεμφερή με τα αρσενικά σύμπλοκα. Η τοξικότητα τους εξαρτάται από τη ποσότητα, τη χρονική διάρκεια και την γενική κατάσταση της υγείας του οργανισμού που έχει εκτεθεί σε αυτό. Έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αντιμονίου μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες επιπτώσεις στην υγεία του προσβληθέντος οργανισμού. Η εισπνοή υψηλών ποσοτήτων και για μεγάλη χρονική διάρκεια μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια και στους πνεύμονες, ενώ είναι πιθανό να προκαλέσει κάρδιο-αναπνευστικά προβλήματα, στομαχικές διαταραχές, διάρροιες και εμετούς. Η κατάποση ποσότητας αντιμονίου προκαλεί εμετούς και στομαχικές διαταραχές, ενώ η δερματική επαφή προκαλεί αλλεργικές αντιδράσεις.

Το αντιμόνιο μπορεί όπως αναφέρθηκε προηγουμένως να έχει και θετικές επιπτώσεις όταν χρησιμοποιείται για θεραπευτικούς λόγους. Ωστόσο δεν έχει ακόμα διαπιστωθεί η πιθανότητα καρκινογένεσης από την έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στο αντιμόνιο. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί το στοιχειακό αντιμόνιο κατά πάσα πιθανότητα δεν είναι καρκινογόνο και γι αυτό και δεν έχει καταχωρηθεί στην αντίστοιχη κατηγορία χημικών στοιχείων. Ωστόσο το τριοξείδιο του αντιμονίου από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε πειραματόζωα μπορεί να προκαλέσει καρκινογένεσεις σε αυτά και για αυτό θεωρείται και πιθανώς καρκινογόνο και για τον άνθρωπο.

Όσον αφορά την έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στο αντιμόνιο, λόγω του ότι αυτό απαντάται φυσικά στο περιβάλλον, ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται σε μικροποσότητες αντιμονίου σε καθημερινή βάση κυρίως από τα τρόφιμα, το πόσιμο νερό και τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επίσης σε περιοχές όπου υπάρχουν εργοστάσια παραγωγής ενέργειας από κάρβουνο, λιγνίτη ή πετρέλαιο, διυλιστήρια και βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών προϊόντων, αναμένονται υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιμονίου στο περιβάλλον με άμεση συνέπεια τη μεταφορά μεγαλύτερων ποσοτήτων στον ανθρώπινο οργανισμό.

Τα περισσότερα σύμπλοκα του αντιμονίου παρουσιάζουν ελάχιστη έως καθόλου προσροφητικότητα από τη χλωρίδα και τη πανίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων. Ορισμένα μόνο φυτά, κυρίως βρύα, λειχήνες και μύκητες έχουν τη δυνατότητα να συσσωρεύουν σύμπλοκα του αντιμονίου στον οργανισμό τους. Οι πληροφορίες που είναι διαθέσιμες για τη μεταφορά του αντιμονίου και για τις τυχόν μεταβολές που αυτό

υφίσταται στο περιβάλλον είναι ελάχιστες καθώς οι μηχανισμοί αυτοί ακόμα δεν έχουν διερευνηθεί. Η κινητικότητα που παρουσιάζει το αντιμόνιο στο έδαφος δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι το αντιμόνιο παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα, ενώ ορισμένες άλλες ότι απορροφάται σε υψηλό ποσοστό από το έδαφος. Στους υδατικούς πόρους συνήθως καταβυθίζεται και συγκεντρώνεται στο ίζημα.

Όταν απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, το αντιμόνιο μπορεί να προσκολληθεί σε μικρά σωματίδια και να παραμείνει κατά αυτό τον τρόπο αιωρούμενο στην ατμόσφαιρα για αρκετές ημέρες. Είναι δυνατό αυτά τα σωματίδια με τις κατάλληλες καιρικές συνθήκες να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις πριν τελικά πέσουν στο έδαφος. Στο έδαφος τώρα το αντιμόνιο δύναται να προσκολληθεί σε σωματίδια τα οποία εμπεριέχουν σίδηρο, μαγγάνιο ή αργίλιο. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του αντιμονίου είναι το pH, η οργανική ύλη και η οξειδωτική κατάσταση των αλάτων αυτών. Το αντιμόνιο επίσης απαντάται σε μικρές συγκεντρώσεις σε ποτάμια, λίμνες καθώς και σε ορισμένες πηγές. Τα όρια που έχουν καθιερωθεί διεθνώς για τη συγκέντρωση αντιμονίου στους φυσικούς υδάτινους πόρους και στο θαλάσσιο ύδωρ αντίστοιχα είναι 30 και 500 μg/L.

Το αντιμόνιο και αρκετά από τα σύμπλοκα του είναι τοξικά. Κλινικά, η δηλητηρίαση από αντιμόνιο εμφανίζει πολλές ομοιότητες με εκείνη από αρσενικό. Σε μικρές δόσεις μπορεί να προκαλέσει μυαλγίες, ίλιγγο και κατάθλιψη. Σε μεγαλύτερες μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στο θάνατο. Τα τελευταία χρόνια μία ακόμα πηγή μεταφοράς αντιμονίου στον ανθρώπινο οργανισμό ανακαλύφθηκε, και η οποία είναι τα μπουκάλια εμφιάλωσης επιτραπέζιου νερού από PET. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην παρασκευή του PET και έχει διαπιστωθεί ότι μικροποσότητες του παραμένουν στη φιάλη και στη συνέχεια μεταφέρονται στο υπό εμφιάλωση νερό, σε ποσότητες οι οποίες είναι κάτω από τα μέγιστα όρια κατανάλωσης αντιμονίου που έχουν επιβληθεί από τους διεθνείς οργανισμούς υγείας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Αρχές λειτουργίας της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη



## 6.1 Ιστορική αναδρομή

Η φασματοσκοπία γενικά θεωρείται ότι ξεκίνησε το 1666 με την ανακάλυψη του ηλιακού φάσματος από τον Νεύτωνα. Ο Wollaston επανέλαβε το πείραμα του Νεύτωνα το 1802 και ανέφερε ότι το ηλιακό φάσμα διακόπτονταν από έναν αριθμό σκοτεινών γραμμών. Στην συνέχεια ο Fraunhofer μελέτησε τις γραμμές αυτές (γραμμές Fraunhofer) και το 1823 μπόρεσε να προσδιορίσει τα μήκη κύματος τους.

Προγενέστερες μελέτες σημείωσαν τα χρώματα που παράγονται από τις φλόγες των αλκοολικών διαλυμάτων μεταλλικών αλάτων, αλλά λεπτομερής μελέτη αυτών των χρωμάτων έγιναν από τον Bunsen.

Το 1859, ο Kirchhoff έδειξε ότι τα χρώματα αυτά αποτελούν τις φασματικές γραμμές των στοιχείων και όχι των ενώσεων τους. Επίσης απέδειξε ότι τα μήκη κύματος αντιστοιχούν στις γραμμές Fraunhofer. Ο Kirchhoff και ο Fraunhofer παρατηρούσαν της ατομική εκπομπή και ατομική απορρόφηση αντίστοιχα.

Η κατασκευή του φασματοσκοπίου βασίζεται στην ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από το δείγμα, που πυρώνεται. Το λαμβανόμενο γραμμικό φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο, καθώς κάθε στοιχείο κατά τη διέγερση του με πύρωση εκπέμπει φάσμα ακτινοβολίας με γραμμές στο UV-Vis σε καθορισμένο μήκος κύματος. Κατ' αυτό τον τρόπο ανακαλύφθηκαν πολλά νέα στοιχεία όπως το Ήλιο (He), του οποίου η παρουσία διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια έκλειψης ηλίου το 1868.

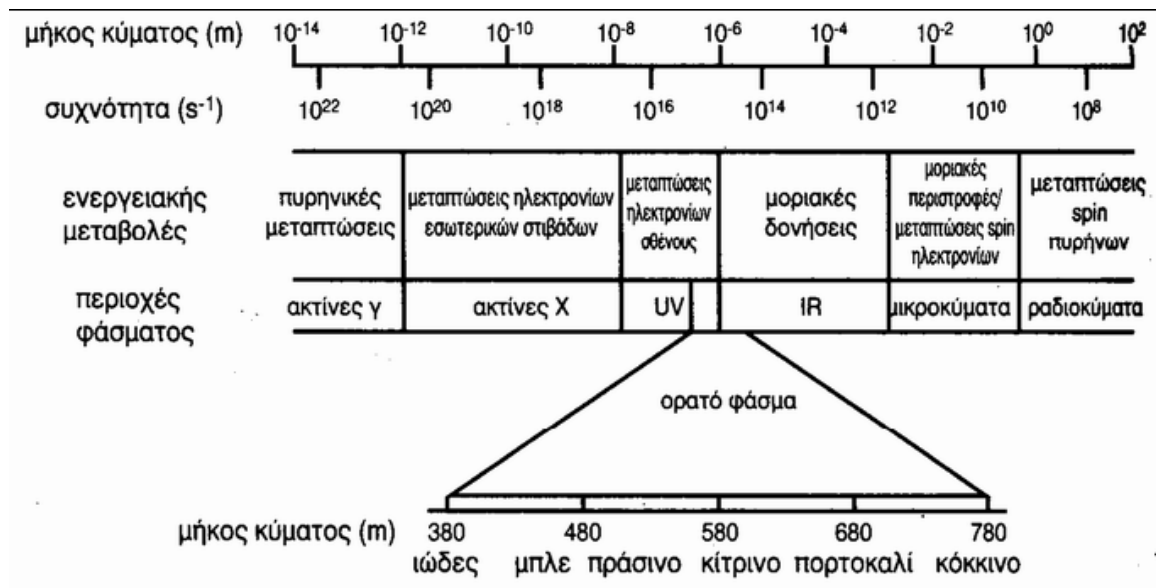
Με την ανάπτυξη των ανιχνευτών έντασης ακτινοβολίας, από το 1930, έγινε δυνατή η συσχέτιση της έντασης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας με την ποσότητα του δείγματος. Αυτό αποτέλεσε την αρχή των ποσοτικών προσδιορισμών και τη γέννηση διαφόρων οπτικών τεχνικών ανάλυσης όπως της φλογοφωτομετρίας και της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης στις οποίες μετράται η εκπομπή ή η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που πηγάζει από την ύλη (άτομα, μόρια ή ιόντα) ή αλληλεπιδρά με αυτή.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας που έχει ταυτόχρονα ιδιότητες σωματιδίου και κύματος. Σαν κύμα χαρακτηρίζεται από το μήκος κύματος,  $\lambda$ , που ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών κορυφών. Η συχνότητα,  $\nu$ , είναι ο

αριθμός των κυμάτων που διέρχονται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου. Η συχνότητα και το μήκος κύματος συνδέονται με τη σχέση:  $\nu=c/\lambda$  όπου,  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό ( $3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ).

Για την κατανόηση του φαινομένου απορρόφησης και εκπομπής της ακτινοβολίας, βασιζόμαστε στο σωματιδιακό χαρακτήρα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι κβαντισμένη και δίνεται από την εξίσωση του Planck:  $E=h\nu$  Όπου,  $E$  είναι η ενέργεια των φωτονίων και  $h$  η σταθερά του Planck που ισούται με  $6,626 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}^{-1}$ .

Απορρόφηση ακτινοβολίας έχουμε όταν μεταφέρεται ενέργεια από την δέσμη ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα (άτομο ή μόριο) μπορεί να απορροφήσει ορισμένης συχνότητας ακτινοβολία που η ενέργειά της προκαλεί την διέγερση από μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη. Οι διεγέρσεις αυτές είναι πολλών ειδών ανάλογα με την συχνότητα της ακτινοβολίας και ως ενεργειακές σταθερές των ατόμων ή των μορίων (Σχήμα 6.1). Εκπομπή ακτινοβολίας έχουμε όταν αποβάλλεται ενέργεια υπό μορφή φωτονίων από το δείγμα που είναι σε διεγερμένη κατάσταση, ώστε να επιστρέψει στη θεμελιώδη του κατάσταση.



**Σχήμα 6.1:** Είδη μεταπτώσεων ανάλογα με τη συχνότητα της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

Με τον όρο ατομική φασματοφωτομετρία χαρακτηρίζεται ένα σύνολο φασματοσκοπικών τεχνικών ανάλυσης, που βασίζονται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Οι τεχνικές αυτές βρίσκουν εφαρμογή στην στοιχειακή ανάλυση. Η τεχνική της ατομικής φασματοφωτομετρίας βασίζεται στην ατομοποίηση του δείγματος (υψηλές θερμοκρασίες) και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση είτε της απορρόφησης (*φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης*) ή της εκπομπής (*φασματοφωτομετρία εκπομπής*) ή του φθορισμού (*φασματοφωτομετρία ατομικού φθορισμού*) στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου (Λιοδάκης Σ., 2001). Έτσι, δημιουργούνται τρεις κλάδοι ατομικής φασματοφωτομετρίας:

- 1) Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης
- 2) Η φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής
- 3) Η φασματοφωτομετρία ατομικού φθορισμού.

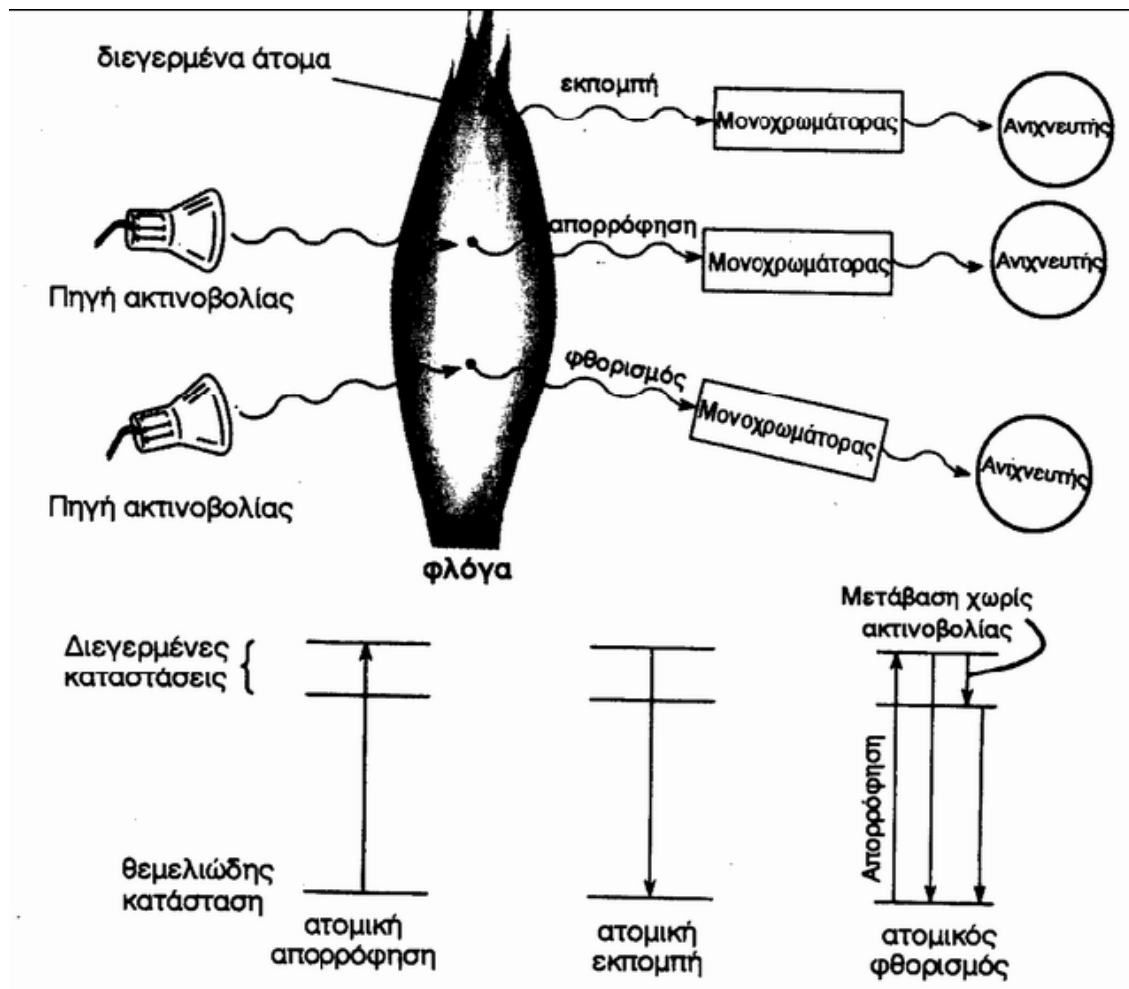
Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS), η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES) και αργότερα η φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού (AFS) συνδέθηκαν αργότερα με μια συναρπαστική περίοδο της αστρονομίας και της στοιχειώδους ατομικής φυσικής.

Η φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής ήταν η πρώτη τεχνική που εφαρμόστηκε στο πεδίο της αναλυτικής χημείας, αρχικά στην φασματογραφία σπινθήρα και βολταϊκού τόξου και στη συνέχεια μέσα από την εργασία του Lunegardh, ο οποίος το 1928 καθιέρωσε την φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής σε φλόγα αέρα-ακετυλενίου με την χρήση ενός ψεκαστήρα που λειτουργεί με πεπιεσμένο αέρα. Ωστόσο, η τεχνική αυτή αρχικά παραμελήθηκε, μέχρι την ανάπτυξη της τεχνικής ατομοποίησης του πλάσματος επαγωγικής σύζευξης, από τον Greenfield στη μεγάλη Βρετανία και τον Fassel στις Η.Π.Α., η οποία υπερνίκησε πολλά από τα προβλήματα που είχαν σχέση με φλόγες, σπινθήρες και βολταϊκά τόξα. Ο όρος φασματοφωτομετρία εκπομπής έχει σχέση με την μέτρηση του φωτός που εκπέμπεται από κάποια πηγή φωτεινής ακτινοβολίας, μετά την απορρόφηση της ενέργειας ως θερμότητα ή ως χημική ενέργεια. Αν συμβαίνει εκπομπή μόνο από άτομα χρησιμοποιείται ο όρος φασματοφωτομετρία ατομικής εκπομπής.

Η έννοια φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται όταν μετράται η απορροφούμενη ακτινοβολία από τα άτομα. Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας ατομικής



απορρόφησης σε αναλυτικά προβλήματα άργησε σχετικά λόγω δυσκολιών παραγωγής πηγών μονοχρωματικής ακτινοβολίας, ώστε να γίνουν ποσοτικές μετρήσεις. Το 1953, ο Walsh ξεπέρασε πανέξυπνα το εμπόδιο αυτό, με την χρήση μιας μονοχρωματικής πηγής ακτινοβολίας, μια ιδέα που εφάρμοσε και ο Alkemade στην εργασία του το 1955. Η εκπομπή ακτινοβολίας από άτομα τα οποία πριν είχαν απορροφήσει ακτινοβολία είναι ο ατομικός φθορισμός. Το 1962, ο Alkemade ήταν ο πρώτος που πρότεινε ότι ο ατομικός φθορισμός έχει αναλυτικές εφαρμογές, κάτι που αποδείχθηκε από τον Winefordner το 1964 (Ebdon *et al.*, 1998). Οι τρεις αυτοί τύποι φασματοσκοπίας φαίνονται στο (Σχήμα 6.2), όπου οι οριζόντιες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα σε ένα άτομο.

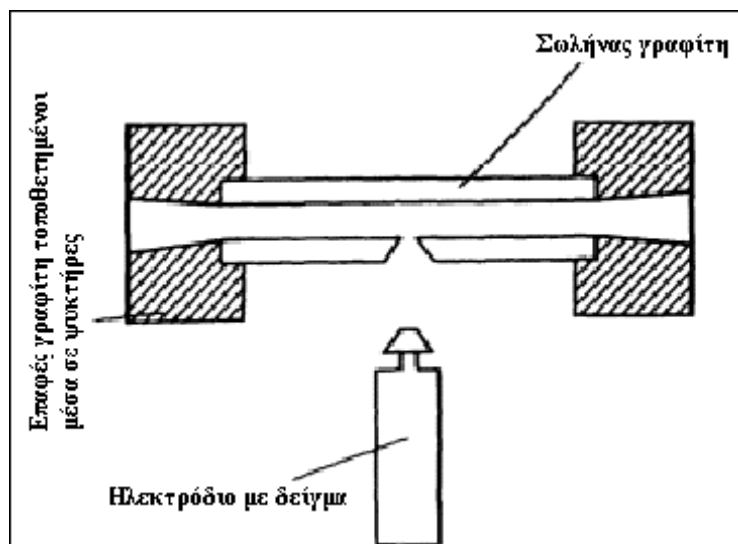


Σχήμα 6.2. Αρχή των μεθόδων φασματοσκοπίας

## 6.2 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φούρνο Γραφίτη

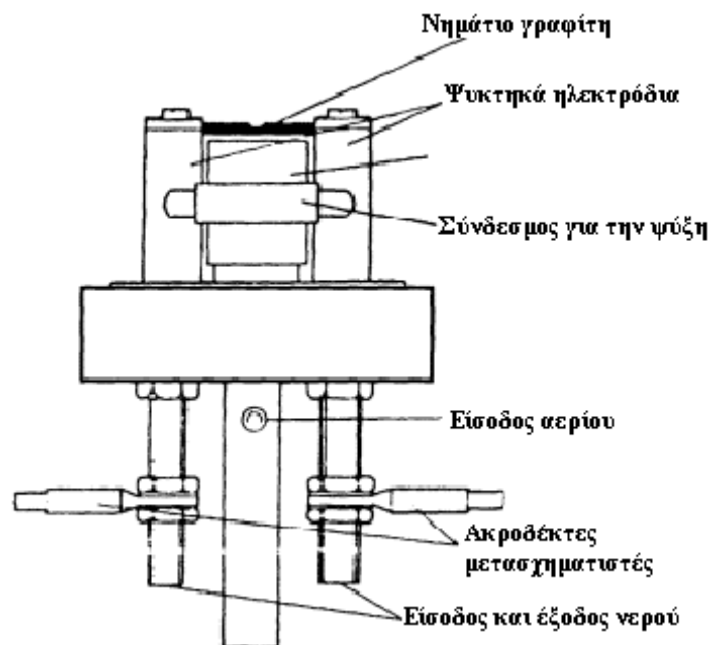
### 6.2.1. Ιστορική αναδρομή

Το 1905 και 1808 ο King ήταν ο πρώτος ερευνητής που δούλεψε σε αυτό το πεδίο σε θεμελιώδεις φασματοσκοπικές μελέτες χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο σωληνοειδή φούρνο. Η κλασική έρευνα στην αναλυτική χημεία έγινε από τον L'Von, που άρχισε να δημοσιεύει τα αποτελέσματά του το 1959. Στην μελέτη αυτή το δείγμα εφαρμόζονταν στην άκρη ενός ηλεκτροδίου άνθρακα που εισάγονταν σε έναν κυλινδρικό φούρνο μέσω μιας κάθετης οπής στο κέντρο του σωλήνα. Αρχικά, το δείγμα προθερμαίνονταν με ένα ισχυρό DC τόξο. Αργότερα, αντικαταστάθηκε από μια απλή θερμαντική αντίσταση του ηλεκτροδίου (σχήμα 6.3). Ο φούρνος γραφίτη είχε μήκος 30-50 mm, εσωτερική διάμετρο 2,5-5,0 mm και εξωτερική διάμετρο 6,0 mm. Στην αρχή, οι κύλινδροι είχαν επίστρωση από βολφράμιο ή ταντάλιο για να εμποδίσουν την διασπορά κατά την εξάτμιση, αλλά αργότερα αντικαταστάθηκαν από επίστρωση με πυρολυτικό γραφίτη. Ο κύλινδρος δεν δρούσε ως φούρνος ατομοποίησης, αλλά μόνο ως κυψελίδα ατόμων που εμπόδιζε την απώλεια των ατόμων. Το ηλεκτρόδιο του δείγματος ήταν υπεύθυνο για την ατομοποίηση. Τόσο το ηλεκτρόδιο, όσο και ο κύλινδρος θερμαίνονταν με μετασχηματιστές στα 1 kW και 4 kW, αντίστοιχα. Ο ατομοποιητής τοποθετούνταν σε έναν θάλαμο πλήρη με αργό ή άζωτο και η δέσμη φωτός διέρχονταν από τον σωλήνα. Το όργανο που έφτιαξε ο L'Von, προσφέρει μια από τις καλύτερες απόλυτες ευαισθησίες στην ατομική απορρόφηση που έχουν επιτευχθεί, αλλά είναι δυστυχώς πολύ δυσκίνητος (Ebdon *et al.*, 1998).



**Σχήμα 6.3.** Ο φούρνος γραφίτη του L'Vov.

Το 1967, ο Massmann περιέγραψε ένα θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη, στον οποίο δεν χρησιμοποιούνταν βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το δείγμα εγχύονταν με μικροπιπέτα άμεσα στον φούρνο γραφίτη από μια οπή μήκους 0,55 mm, εσωτερικής διαμέτρου 6,5 mm και 1,5 mm πάχους τοιχωμάτων. Ο φούρνος θερμαίνονταν στους 2600 °C μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Τυπικοί όγκοι δειγμάτων ήταν τα 5-200 mm<sup>3</sup>. Ένας άλλος τύπος ατομοποιητή ήταν η ράβδος West, ο οποίος πρώτο-χρησιμοποιήθηκε το 1969. Σε αυτόν δεν υπήρχε σωλήνας. Το δείγμα εφαρμόζονταν απ' ευθείας σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο γραφιτικό νημάτιο πυρακτώσεως. Μικρές ποσότητες υγρών δειγμάτων (1-5 μL) εγχύονταν σε μια κοιλότητα επάνω στην μεταλλική ράβδο. Η πειραματική οργάνωση φαίνεται στο (Σχήμα 6.4). Το όργανο αυτό ήταν επιρρεπές σε σοβαρές παρεμποδίσεις, είχε μεγάλη ευαισθησία και δεν επηρεάζονταν από επιδράσεις υποβάθρου.



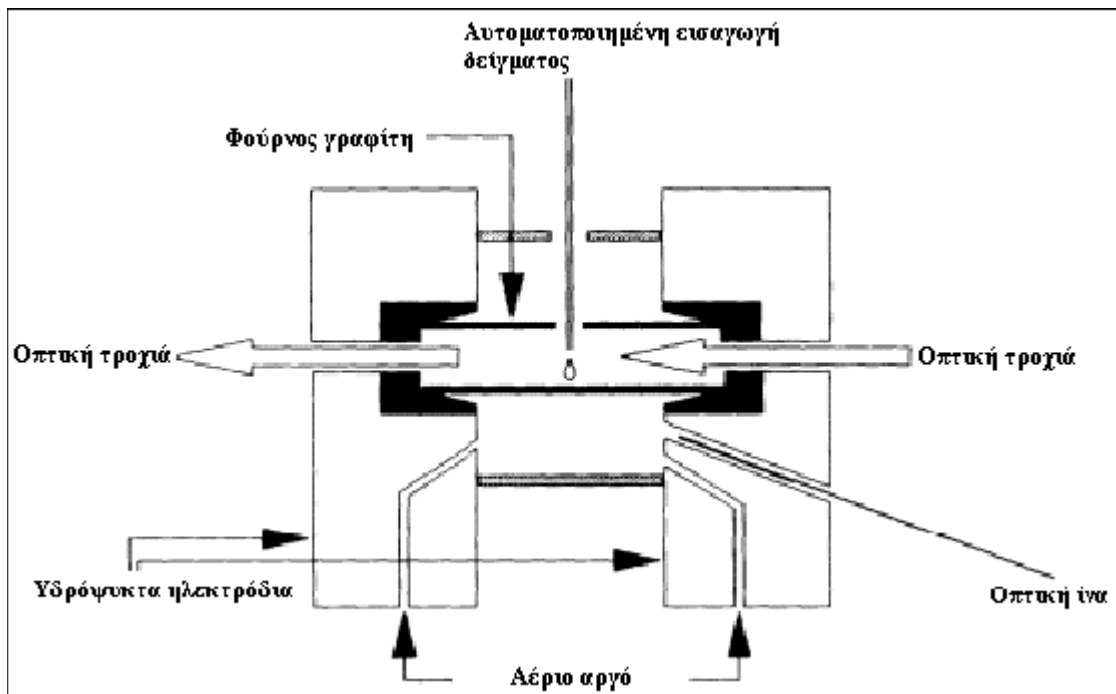
**Σχήμα 6.4.** Ατομοποιητής ράβδου West

### 6.2.2 Θερμαινόμενοι ατομοποιητές από γραφίτη

Τα πλεονεκτήματα του έναντι της φλόγας είναι το πολύ χαμηλό όριο ανίχνευσης και η άρση των παρεμποδίσεων (Dean J.A and Rains T.C., 1975, Cresser M.S., 1978). Οι σωλήνες έχουν συνήθως μήκος 20-30 mm και διάμετρο 5-10 mm στο σχέδιο του Massman. Σήμερα ο φούρνος γραφίτη κρατείται στη θέση του μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, γραμμικά με την φωτεινή πηγή όπως φαίνεται στο (Σχήμα 6.5). Τα δύο σημαντικότερα μειονεκτήματα του γραφίτη είναι το πορώδες του και η τάση να σχηματίζει καρβίδια. Αυτά μπορεί να εξαλειφθούν εν μέρει με επίστρωση του σωλήνα με πυρολυτικό γραφίτη, που έχει πολύ λιγότερους πόρους. Άλλοι κατασκευαστές παράγουν εξ ολοκλήρου σωλήνες από πυρολυτικό άνθρακα. Ορισμένοι ερευνητές έχουν εισαγάγει και άλλα υλικά επένδυσης του φούρνου όπως βολφράμιο και ταντάλιο ή έχουν χρησιμοποιήσει άλατα του λανθανίου στα εσωτερικά τοιχώματα. Ο φούρνος θερμαίνεται με χαμηλό δυναμικό (συνήθως 10 V) και με υψηλή ένταση μέχρι 500 A, από έναν σταθερό μετασχηματιστή. Σήμερα οι φούρνοι μπορούν να φθάσουν σε θερμοκρασίες μέχρι 3000 °C, ενώ θερμοκρασίες των 2500 °C μπορούν να πραγματοποιηθούν σε λιγότερο από 2

δευτερόλεπτα. Ο φούρνος καθαρίζεται με ένα αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο ή αργό. Υπάρχουν ορισμένες χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αζώτου και ορισμένων μετάλλων, όπως το τιτάνιο, το βανάδιο και το βάριο (σχηματίζονται νιτρίδια) ενώ η ταχύτητα διάχυσης του αργού είναι μικρότερη. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιείται κατά κόρον το αργό. Η τιμή της ταχύτητας της ροής του αερίου που εισέρχεται στον θάλαμο και στην κεντρική οπή έχει δείξει ότι μειώνει τα προβλήματα υποβάθρου (Ebdon *et al.*, 1998)

Η οπή του ατομοποιητή μπορεί επίσης να ψύχεται, για να βελτιωθεί η ακρίβεια και να αυξηθεί η ταχύτητα της ανάλυσης. Ο σωλήνας τοποθετείται στην θέση της κεφαλής σε ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης, ώστε η ακτινοβολία να περνά από μέσα του. Υγρά δείγματα (5-100 μl), τοποθετούνται στον φούρνο με ένεση στην οπή που βρίσκεται στο κέντρο, με την χρήση αυτόματου δειγματολήπτη. Αυτοί οι δειγματολήπτες είναι δύο τύπων: με αυτόματο εγχυτήρα ή με ψεκασμό του δείγματος στο φούρνο πριν την ατομοποίηση.



Σχήμα 6.5. Σύγχρονος φούρνος γραφίτη

Η παροχή ενέργειας που ελέγχει το φούρνο μπορεί να προγραμματιστεί για να ξηραίνει το δείγμα αμέσως μετά την έγχυση, να αποτεφρώνει το δείγμα σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία (400-1000 °C) και να το ατομοποιεί. Η θερμοκρασία και η χρονική διάρκεια αυτών των βημάτων μπορεί να ελεγχθεί μέσα σε μια ευρεία κλίμακα. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών χειρισμού του φούρνου ή αλλιώς ο προγραμματισμός του, είναι σημαντικό βήμα στην βελτίωση των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Κατά την ξήρανση οργανικών διαλυτών υπάρχουν συγκεκριμένα προβλήματα και η συνθήκες τεφροποίησης είναι βαρύνουσας σημασίας. Είναι σημαντικό να απομακρυνθεί το οργανικό φορτίο με την πυρόλυση, χωρίς να υπάρχουν απώλειες του αναλύτη, είτε με την μορφή μετάλλου, είτε με την μορφή πτητικού άλατος. Η θερμοκρασία ατομοποίησης συνήθως επιλέγεται για να δώσει οξεία κορυφή. Δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη ώστε να καταστρέψει τον σωλήνα, ούτε μικρή ώστε να χαθεί η ευαισθησία και να παραμείνουν μη ατομοποιημένα μόρια. Συνήθως για μεγαλύτερη ακρίβεια μετράται το εμβαδόν της κορυφής του σήματος της απορρόφησης (Ebdon *et al.*, 1998). Ωστόσο μπορεί να μετρηθεί και το ύψος της κορυφής, αλλά μπορεί να ληφθούν λανθασμένα αποτελέσματα αν ο αναλύτης έχει διαφορετική χημική μορφή στα πρότυπα διαλύματα και τα άγνωστα δείγματα.

Συνήθως η ατομοποίηση σε φούρνο γραφίτη περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Ξήρανση του δείγματος (120-150 °C)
2. Απανθράκωση του υποστρώματος (230-350 °C)
3. Ατομοποίηση (2200-2600 °C)
4. Καθαρισμός του γραφίτη (100 °C πάνω από τη θερμοκρασία ατομοποίησης)

### 6.3 Παρεμποδίσεις

Οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στις παρεμποδίσεις από την φλόγα, αν και η φύση και το μέγεθος των παρεμποδίσεων αυτών ποικίλλει για διαφορετικούς τύπους ατομοποιητή. Οι παρεμποδίσεις στον φούρνο γραφίτη αναφέρονται κατωτέρω:

### 6.3.1 Φυσικές παρεμποδίσεις

Η απότομη θέρμανση κατά μήκος του σωλήνα σημαίνει ότι οποιαδήποτε μεταβολή στην τοποθέτηση του δείγματος (λάθος έγχυση, διασπορά του δείγματος και επιδράσεις ιξώδους), επιδρούν στο σχήμα και το μέγεθος της κορυφής της απορρόφησης γιατί επηρεάζεται ο τρόπος ατομοποίησης του δείγματος. Η μέτρηση της επιφάνειας της κορυφής, η χρήση αυτόματου δειγματολήπτη, καθώς και η βαθμωτή θέρμανση και ο ισόθερμος χειρισμός του οργάνου ελαχιστοποιούν αυτού του είδους τις παρεμποδίσεις.

### 6.3.2 Απορρόφηση υποβάθρου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επίδραση της απορρόφησης υποβάθρου είναι πολύ εκτεταμένη. Μεγάλα ποσά του μητρικού υγρού εξατμίζονται σε ένα περιορισμένο χώρο. Μπορεί να υπάρχουν μόρια που παρουσιάζουν φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του ενδιαφέροντος μας. Η εκπομπή φωτός από τα πυρακτωμένα τοιχώματα του φούρνου συμβάλει στην παραμόρφωση της baseline (Ebdon *et al.*, 1998).

### 6.3.3. Επίδραση μνήμης

Μη ολοκληρωμένη ατομοποίηση των μη πτητικών στοιχείων μπορεί ορισμένες φορές να προκαλέσει προβλήματα. Συχνά αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την χρήση ενός πολύ έντονου κύκλου θέρμανσης του φούρνου (Ebdon *et al.*, 1998).

### 6.3.4 Απώλειες του αναλυόμενου στοιχείου με την μορφή πτητικού άλατος

Αυτό συμβαίνει συχνά όταν υπάρχουν αλογόνα στο δείγμα, οπότε στα στάδια της τροφοποίησης και ατομοποίησης σε θερμοκρασίες χαμηλές οδηγούν σε απώλειες των μετάλλων όπως για παράδειγμα  $\text{CaCl}_2$  ή  $\text{PbCl}_2$ . Η χρήση υδροχλωρικού οξέος για την διαλυτοποίηση του δείγματος πρέπει να αποφεύγεται. Αν υπάρχουν χλωριούχα στο διάλυμα, η περίσσεια νιτρικού οξέος μπορεί να τα εκδιώξει με την μορφή χλωριούχων κατά την ατομοποίηση. Οι ενώσεις των στοιχείων της πέμπτης ομάδας του περιοδικού

πίνακα είναι συχνά πτητικές και οι απώλειες του αρσενικού, του σεληνίου και του τελλουρίου κατά την τεφροποίηση του δείγματος μειώνονται με την προσθήκη νικελίου. Αυτού του είδους οι διαδικασίες σταθεροποίησης ονομάζονται μέθοδοι τροποποίησης υποστρώματος.

#### *6.3.5 Παρεμποδίσεις λόγω ύπαρξης ανιόντων και κατιόντων*

Η ύπαρξη ιόντων στο ατομοποιημένο δείγμα συνήθως μειώνουν το σήμα απορρόφησης προκαλώντας αρνητικά σφάλματα κατά την ανάλυση. Για την άρση αυτού του είδους των παρεμποδίσεων, χρησιμοποιείται η τεχνική της παρασκευής των προτύπων και των αγνώστων δειγμάτων στο ίδιο υπόστρωμα ή η μέθοδος της σταθερής προσθήκης (Ebdon *et al.*, 1998).

#### *6.3.6 Ο σχηματισμός καρβιδίων*

Η εμφανής αργή ατομοποίηση ορισμένων στοιχείων προκαλείται από τον σχηματισμό καρβιδίων. Η ελαχιστοποίηση αυτού του προβλήματος μπορεί να γίνει με απότομη θέρμανση του δείγματος, σε πυρολυτική γραφίτικη επιφάνεια του φούρνου, ή σε επίστρωμένο σωλήνα ατομοποίησης ή τέλος με την χρήση μεταλλικών σωλήνων.

#### *6.3.7 Συμπύκνωση*

Ορισμένες παρεμποδίσεις εμφανίζονται στο στάδιο της εξάτμισης και οφείλονται κυρίως λόγω έγκλεισης της αναλυομένης σε σωματίδια του υποστρώματος. Η χρήση πλατφόρμας στους φούρνους, η χρήση χημικά ενεργών αερίων (π.χ. υδρογόνο) και η διασπορά του υποστρώματος, με τη χρήση ενός οργανικού οξέος, όπως το ασκορβικό οξύ, βοηθούν σε ορισμένες περιπτώσεις τη μείωση αυτών των παρεμποδίσεων.

### **6.4 Μέθοδοι για την άρση των παρεμποδίσεων**

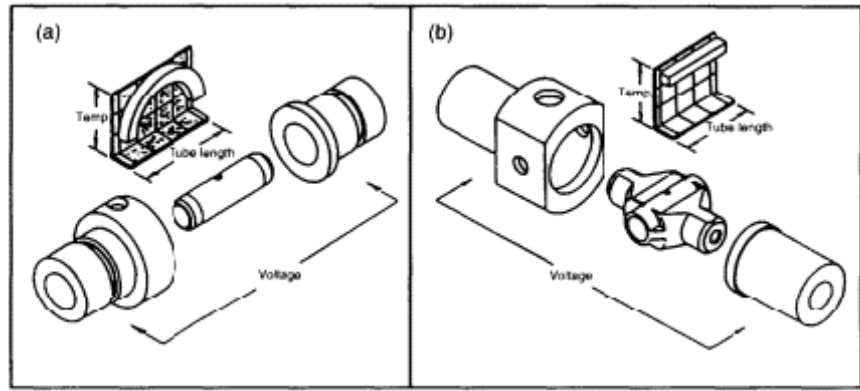
#### *6.4.1 Έλεγχος της θερμοκρασίας του φούρνου*



Όσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ατόμων που θα σχηματιστούν στο βραχύ ατομικό νέφος. Αυτό οδηγεί σε καλύτερη αναλυτική ευαισθησία, με τον όρο ότι τα ηλεκτρονικά συστήματα μπορούν να παρακολουθήσουν τα γρήγορα σήματα. Για να πετύχουμε καλή επαναληψιμότητα, είναι απαραίτητο να ελέγχεται η θερμοκρασία που πραγματικά αναπτύσσεται στον σωλήνα. Ενώ είναι σχετικά εύκολο να σταθεροποιηθεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό, μεταβολές στην αντίσταση των σωλήνων και καταστροφή του σωλήνα δηλώνουν ότι πρέπει να ελέγχεται η θερμοκρασία. Έτσι το δυναμικό που εφαρμόζεται πρέπει να ελέγχεται μέσω ενός τροφοδοτικού κυκλώματος, που είναι συνδεδεμένο με μια διάταξη που καταγράφει την θερμοκρασία του φούρνου (Ebdon *et al.*, 1998).

#### 6.4.2 Η επίδραση του τρόπου θέρμανσης του φούρνου

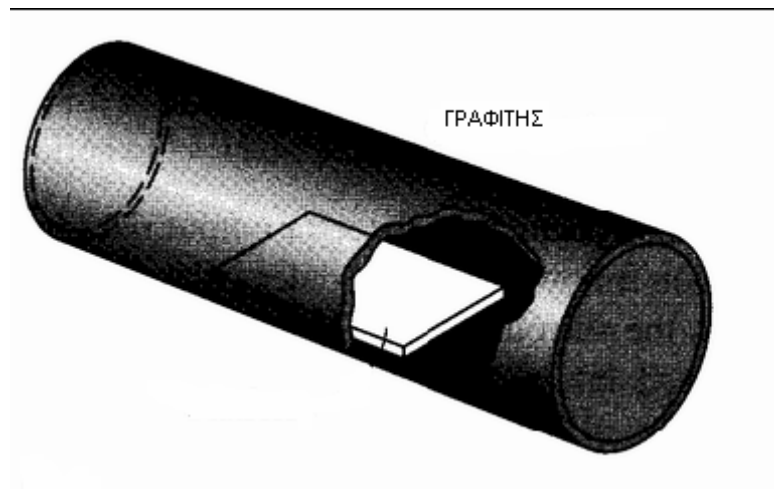
Αρχικά υπήρχε η σκέψη ότι η μέγιστη ευαισθησία μπορεί να επιτευχθεί σε μεγαλύτερους σωλήνες, καθώς αυτοί μπορούσαν να διατηρήσουν το ατομικό νέφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Μεγάλοι σωλήνες, ωστόσο, απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια, για να επιτευχθεί επιθυμητή θερμοκρασία, ενώ οι μικρότεροι σωλήνες μπορούν να θερμανθούν πιο απότομα. Για τον λόγο αυτό, (απότομη θέρμανση και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας), χρησιμοποιούνται γενικά μικροί σωλήνες, μήκους 20-30 mm. Οι περισσότεροι ατομοποιητές θερμαίνονται κατά μήκος. Αυτό οδηγεί σε βαθμωτή άνοδο της θερμοκρασίας κατά μήκος του σωλήνα, με το κεντρικό τμήμα να είναι εκατοντάδες βαθμούς θερμότερο από τα άκρα του. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση του αναλύτη ή επανένωση με άλλες ενώσεις στα ψυχρότερα άκρα του σωλήνα. Ορισμένα σύγχρονα όργανα θερμαίνουν τον σωλήνα εγκάρσια. Με την μέθοδο αυτή δεν υπάρχει βαθμιδωτή θερμοκρασία κατά μήκος του φούρνου. Έτσι, η αποτελεσματικότητα της ατομοποίησης αυξάνεται, υπάρχει πλέον μικρότερο πλάτιασμα (ουρά) της κορυφής του σήματος απορρόφησης και μείωση της επίδρασης μνήμης ενώ οι ανθεκτικοί στην θερμότητα αναλύτες προσδιορίζονται πιο εύκολα. Οι επιδράσεις των διαφορετικών μεθόδων θέρμανσης φαίνονται στο (Σχήμα 6.6).



**Σχήμα 6.6.** Κατανομή θερμοκρασίας σε α) διαμήκη και β) εγκάρσια θερμαινόμενους φούρνους γραφίτη

#### 6.4.3 Ισόθερμος χειρισμός

Το αρχικό σχέδιο του L'Von είχε το πλεονέκτημα ότι το δείγμα θερμαίνονταν σε ομοιόμορφα θερμό περιβάλλον (ισόθερμη διαδικασία). Στο φούρνο Massmann, τα άτομα σχηματίζονται καθώς η θερμοκρασία των τοιχωμάτων του σωλήνα φθάνει τη θερμοκρασία ατομοποίησης. Το αέριο μέσα στον σωλήνα έχει λίγο μικρότερη θερμοκρασία, οπότε όταν τα άτομα αφήνουν το τοίχωμα, ψύχονται αυτόματα και μπορεί στην συνέχεια να συμπυκνωθούν ή να συνδυαστούν με το υπόστρωμα και να υπάρχουν απώλειες στον αναλυτικό προσδιορισμό τους. Αυτό οδηγεί σε πολλές πιθανές παρεμποδίσεις που για πολλά χρόνια προκαλούσαν σοβαρά προβλήματα. Ο L'Von στην συνέχεια πρότεινε μια απλή προσθήκη που δίνει πολλά από τα πλεονεκτήματα της ισόθερμης ατομοποίησης, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί την απλότητα της διάταξης Massmann. Το δείγμα εγχύεται σε μια μικροσκοπική πλατφόρμα από γραφίτη, η οποία είναι συνδεδεμένη με τα τοιχώματα του σωλήνα (Σχήμα 6.7). Η πλατφόρμα στην συνέχεια θερμαίνεται και γίνεται ατομοποίηση όταν το περιβάλλον αέριο είναι σχετικά θερμό. Η συσκευή αυτή συχνά αναφέρεται ως πλατφόρμα L'Von και για τον σκοπό αυτό κατασκευάζονται μικροσκοπικές πλατφόρμες (Ebdon *et al.*, 1998).



**Σχήμα 6.7.** Μορφή του φούρνου γραφίτη και ισόθερμος χειρισμός με πλατφόρμα

#### 6.4.4 Τροποποίηση υποστρώματος

Η τροποποίηση υποστρώματος αναφέρθηκε σαν όρος για πρώτη φορά από τον Ediger το 1975 (Ediger R.D., 1975). Είναι μια διαδικασία στην οποία μια χημική ουσία ή ένας συνδυασμός χημικών ουσιών προστίθεται στο δείγμα, ώστε η αναλυόμενη ουσία να μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από το υπόστρωμα και ο προσδιορισμός του να γίνει χωρίς την δράση των παρεμποδίσεων. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Σύμφωνα με τον πρώτο, επιταχύνεται η απομάκρυνση του υποστρώματος με τη προσθήκη μιας χημικής ουσίας που κάνει πιο πτητικό το υπόστρωμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παραδείγματα τέτοιων αντιδραστηρίων περιλαμβάνουν το νιτρικό αμμώνιο, το νιτρικό οξύ και το οξυγόνο. Το νιτρικό αμμώνιο και το νιτρικό οξύ βοηθούν στην απομάκρυνση των χλωριούχων ιόντων χωρίς να επηρεάζουν τον αναλύτη. Το οξυγόνο ή ο αέρας χρησιμοποιούνται συχνά σε βιολογικά δείγματα. Τέτοιου είδους αερίων καίνε κυριολεκτικά το οργανικό περιεχόμενο και δεν επιδρούν στην αναλυόμενη. Σύμφωνα με τον δεύτερο τρόπο, ένας μεγάλος αριθμός τροποποιητών υποστρώματος έχουν αναπτυχθεί για να σταθεροποιήσουν θερμικά την αναλυόμενη, επιτρέποντας μεγαλύτερες θερμοκρασίες τροφοποίησης, χωρίς απώλεια αναλυομένης. Τα σπουδαιότερα παραδείγματα αυτού του τύπου μετατροπέα υποστρώματος είναι τα ιόντα των μεταβατικών μετάλλων (π.χ. Ni και Pd, που σχηματίζουν θερμικά σταθερές ένδο-μεταλλικές ενώσεις με με τις παρεμποδίσεις). Οργανικά οξέα, όπως το ασκορβικό, το κιτρικό και το οξαλικό οξύ, χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά αντιδραστήρια για

αναλύτες όπως ο μόλυβδος. Συχνά χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός μετατροπέων. Ένας από τους πιο συνηθισμένους συνδυασμούς είναι το νιτρικό μαγνήσιο και το νιτρικό παλλάδιο.

## 6.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης

### 6.5.1 Πλεονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης

i) Αυξημένη ευαισθησία: η θεωρητική βελτίωση που αποκτάται με την ηλεκτροθερμική ατομοποίηση σε σχέση με την ατομοποίηση σε φλόγα έχει υπολογιστεί από πολλούς ερευνητές. Αυτοί οι υπολογισμοί βασίζονται στην φτωχή ικανότητα αεριοποίησης στην φλόγα (10%), η ταχεία διάσπαση στη φλόγα και ο μικρός χρόνος παραμονής (Prichard *et al.*, 1996). Βελτιώσεις στα όρια ανίχνευσης στους φούρνους σε σύγκριση με την φλόγα φθάνουν μέχρι τις 4000 φορές για τον ψευδάργυρο και συνήθως κυμαίνονται από 100-1000 φορές.

ii) Μικρός όγκος δείγματος: το μικρότερο ποσό δείγματος για την φλόγα είναι 500 μλ. Στην ηλεκτροθερμική ατομοποίηση το μέγεθος των δειγμάτων είναι συνήθως 20-30 μλ. Αυτό σημαίνει ότι, επιτυγχάνονται δραματικές βελτιώσεις στις απόλυτες ευαισθησίες και είναι πλέον δυνατές οι μετρήσεις ποσοτήτων του αναλύτη της τάξεως των pg. Στον πίνακα 6.3. φαίνονται χαρακτηριστικές μάζες που αναλύονται με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση. Παράλληλα είναι γνωστό ότι στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (ETAAS) ένα μέρος του δείγματος (π.χ. ο διαλύτης και οργανικά μόρια) απομακρύνεται πριν την ατομοποίηση του μετάλλου οπότε και αναιρούνται οι παρεμποδίσεις που προκαλούνται από το υπόστρωμα του δείγματος. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η εισαγωγή του δείγματος γίνεται άμεσα οπότε και ελαχιστοποιείται η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του δείγματος (π.χ. ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα κ.α.), οι οποίες επηρεάζουν την διεργασία της εκνέφωσης κατά την ανάλυση με φλόγα.

iii) Άμεση ανάλυση των στερεών δειγμάτων: τα στερεά δείγματα μπορούν να τοποθετηθούν άμεσα μέσα ή πάνω στον ηλεκτροθερμικό ατομοποιητή.

iv) Μικρό κόστος χειρισμού: το κόστος λειτουργίας του οργάνου είναι χαμηλό γιατί υπάρχει μικρή κατανάλωση σε αργό, θερμαινόμενους ατομοποιητές γραφίτη και ηλεκτρική ενέργεια σε σύγκριση με την κατανάλωση αερίων που υπάρχει στη φλόγα και τα όργανα πλάσματος.

v) Ασφάλεια κατά το χειρισμό: αποφεύγονται εκρηκτικά αέρια και φλόγες, παράγονται λιγότερα τοξικά καυσαέρια και χρησιμοποιούνται μικρότερα δείγματα.

vi) Καταλληλότητα για εργασία στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος: το αργό δεν απορροφά στην υπεριώδη περιοχή, πράγμα που γίνεται με τα αέρια της φλόγας.

vii) Χειρισμός: η χρήση αυτόματου δειγματολήπτη καθιστά το όργανο ικανό να πραγματοποιήσει μετρήσεις υψηλής επαναληψιμότητας.

viii) Αδρανής ατμόσφαιρα: Τέλος, η αδρανής ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται η ατομοποίηση ευνοεί την ατομοποίηση μειώνοντας την πιθανότητα απώλειας δείγματος (ατόμων) λόγω σχηματισμού παρεμποδιστικών ενώσεων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση χρήσης φλόγας.

#### *6.5.2 Μειονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης*

i) Χρόνος: ένας συνήθης κύκλος θερμοκρασιακού προγράμματος του φούρνου γραφίτη διαρκεί 2 λεπτά, ενώ στην φλόγα και το πλάσμα 10 δευτερόλεπτα. Έχουν γίνει μελέτες που προσπάθησαν να μειώσουν τον χρόνο ανάλυσης, με θερμή ένεση και με πολύ μικρούς χρόνους τεφροποίησης.

ii) Μικρή ακρίβεια: εξαρτάται από την εισαγωγή του δείγματος στον φούρνο γραφίτη, ειδικά όταν αυτό γίνεται χωρίς αυτόματο δειγματολήπτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ακρίβεια στον φούρνο γραφίτη είναι συνήθως 5% ενώ στην φλόγα και τα όργανα πλάσματος 2-3%.

iii) Παρεμποδίσεις: οι ηλεκτροθερμικοί ατομοποιητές υφίστανται πολλές παρεμποδίσεις από τα συστατικά του δείγματος. Αυτές οι παρεμποδίσεις ωστόσο έχουν μειωθεί τα τελευταία δέκα χρόνια.

iv) Κόστος: ένας καλός ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής με αυτόματο δειγματολήπτη είναι ακριβό όργανο που κοστίζει 50.000-70.000 ευρώ, ενώ ένα απλό φασματόμετρο

φλόγας μπορεί να κοστίζει μόλις 15.000-20.000 ευρώ. Είναι όμως πολύ πιο φθηνό από ένα ICP-MS που κοστίζει από 150.000-300.000 ευρώ.

v) Μικρά δείγματα: παρουσιάζουν προβλήματα κατά τον χειρισμό του δείγματος και κατά την ομογενοποίηση.

vii) Μέτρηση ενός μόνο στοιχείου: μπορεί να προσδιοριστεί μόνο ένα στοιχείο την κάθε φορά, ενώ οι τεχνικές ICP –AES και ICP-MS είναι πολύ-στοιχειακές τεχνικές.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΟΡΑΤΗΣ/ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ



## 7. Εισαγωγή

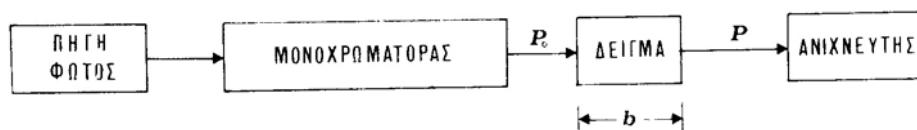
Η φασματοφωτομετρία απορρόφησης αποτελεί αναμφίβολα μια από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές. Πάρα πολλές ενώσεις απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, ιδιαίτερα στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος, και με τη χρησιμοποίηση του κατάλληλου οργάνου και τεχνικής είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός μίας χημικής ένωσης σε ένα σκεύασμα, σε ένα αντιδρών μίγμα ή σε ένα βιολογικό σύστημα.

Το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καλείται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορρόφησης των διαφόρων χρωμοφόρων ομάδων σε ένα φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο. Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (~200-800 nm) χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση (ποσοτική φασματοφωτομετρία).

### 7.1 Αρχές ποσοτικής φασματοφωτομετρίας

#### 7.1.1 Νόμος του Beer

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα, που περιέχει την ουσία X, η οποία απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορρόφησης της από την ουσία X. (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1. Σχηματικό διάγραμμα ποσοτικής φασματοφωτομετρίας



Η ελάττωση της ισχύος ( $P < P_0$ ) εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας X και από την απόσταση που διάνυσε η ακτίνα μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με το νόμο των Lambert-Beer, που συνήθως αναφέρεται ως νόμος του Beer και διατυπώνεται με τη μορφή:  $A = \log(P_0/P) = -\log T = \log(100/\%T) = abc_{g/L} = \epsilon bc_{mol/L}$  όπου  $A =$  απορρόφηση (absorbance) ή απόσβεση (extinction, E). Είναι καθαρός αριθμός αφού εξαρτάται από το λόγο ομοίων μεγεθών.

$P_0 =$  ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$P =$  ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά τη διέλευση από το διάλυμα

$T =$  διαπερατότητα (transmittance), ίση με  $P/P_0$  που εκφράζεται και στα εκατό (%T).

Είναι καθαρός αριθμός

$a =$  σταθερά αναλογίας, όταν η  $c$  εκφράζεται σε  $g/L$ , που καλείται απορροφητικότητα (absorptivity) (παλιότερα αναφερόταν και ως συντελεστής αποσβέσεως). Έχει μονάδες  $g^{-1} L cm^{-1}$ .

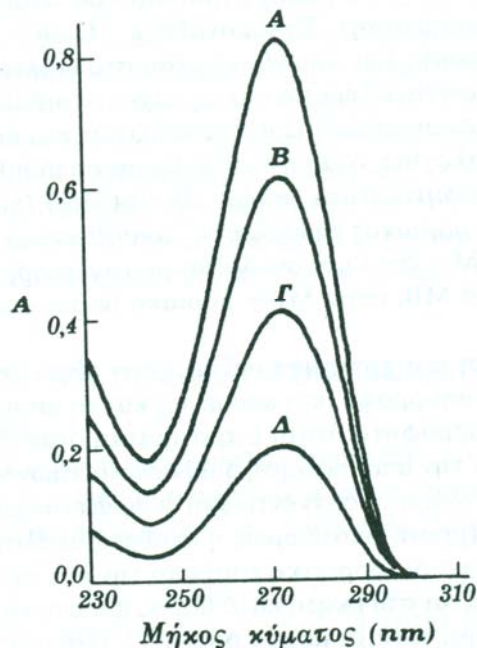
$b =$  μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα σε διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε  $cm$  (αναφέρεται και ως πάχος στοιβάδας ή εσωτερικό πάχος κυψελίδας και παλιότερα συμβολιζόταν και με  $l$  ή  $d$ ).

$\epsilon =$  σταθερά αναλογίας, όταν η  $c$  εκφράζεται σε  $mol/L$ , που καλείται μοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity) (παλιότερα αναφερόταν και ως μοριακός συντελεστής αποσβέσεως). Έχει μονάδες  $mol^{-1} L cm^{-1}$  ή  $M^{-1} cm^{-1}$  και συνδέεται με την απορροφητικότητα  $a$  με τη σχέση  $\epsilon = a MB$ , όπου  $MB =$  μοριακό βάρος ουσίας που απορροφά.

Η απορροφητικότητα χρησιμοποιείται, όταν είναι άγνωστη φύση της ουσίας X, που απορροφά, και επομένως και το μοριακό της βάρος, ενώ η μοριακή απορροφητικότητα ε προτιμάται, όταν θέλουμε να συγκρίνουμε ποσοτικά την απορρόφηση διαφόρων ουσιών γνωστού μοριακού βάρους. Στην πράξη, η συγκέντρωση εκφράζεται και σε άλλες μονάδες, π.χ.  $mg/mL$  (ppm), οπότε η σταθερά αναλογίας στον τύπο του Beer έχει διαφορετική τιμή από την  $a$  ή και την  $\epsilon$ . Όταν η συγκέντρωση εκφράζεται στα εκατό κατά βάρος προς όγκο, % w/v, η σταθερά αναλογίας παριστάνεται με τον όρο  $A^{1\%}_{1cm}$ , ο οποίος καλείται ειδικός συντελεστής απορροφήσεως (ή ειδική απορρόφηση) και ισούται με την απορρόφηση διαλύματος 1% (w/v) της ουσίας X σε κυψελίδα 1 cm. Ο συντελεστής  $A^{1\%}_{1cm}$  χρησιμοποιείται κυρίως όταν το μοριακό βάρος της ενώσεως δεν είναι γνωστό ή

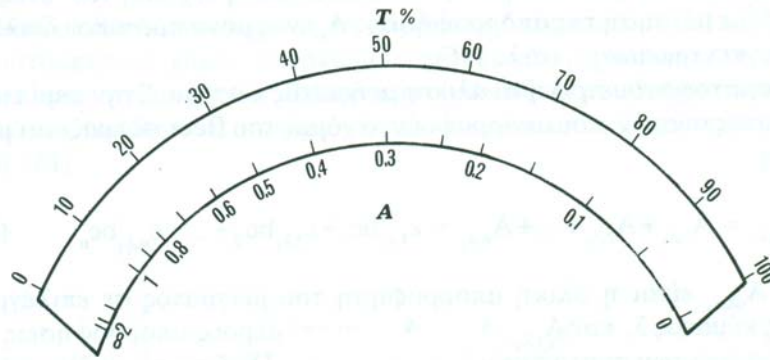
όταν πρόκειται περί μίγματος. Η σταθερά αναλογίας  $a$  ή  $\epsilon$  εξαρτάται από το μήκος κύματος, το διαλύτη, τη μοριακή δομή της ουσίας  $X$  και σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία.

Απεικόνιση της  $A$  ή της  $Ta$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$  ή του κυματάρθιμου  $\nu$  παρέχει το φάσμα απορρόφησης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαπίστωση της υπάρξεως χαρακτηριστικών ομάδων, για τη διευκρίνιση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίηση της. Τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος είναι το  $\lambda_{\text{μεγ}}$  και το αντίστοιχο  $\epsilon_{\text{μεγ}}$ . Από την απορρόφηση  $A$  μπορεί να προσδιορισθεί η συγκέντρωση  $c$  της ουσίας που απορροφά με βάση την εξίσωση του Beer. Στο (Σχήμα 9.2) δίνεται ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες του φαρμακευτικού παρασκευάσματος θεοφυλλίνη, σε υδατικό διάλυμα, για τέσσερις συγκεντρώσεις. Το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση, 272 nm στην περίπτωση της θεοφυλλίνης, συμβολίζεται ως  $\lambda_{\text{μεγ}}$ , ενώ στην ελάχιστη απορρόφηση αντιστοιχεί το  $\lambda_{\text{ελ}}$  (243 nm).



**Σχήμα 7.2.** Φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων θεοφυλλίνης

Από τον ορισμό της απορροφήσεως,  $A = \log(I_0/I)$ , καταφαίνεται, ότι μείωση της ισχύος της εξερχόμενης από το διάλυμα του δείγματος ακτινοβολίας  $P$  αντιστοιχεί σε αναλογική μείωση της διαπερατότητας και λογαριθμική αύξηση της απορροφήσεως. Έτσι, όταν  $T=1,00$ ,  $A=0,000$ , όταν  $T=0,500$ ,  $A=0,301$ , όταν  $T=0,100$ ,  $A=1,000$  κλπ. Τα όργανα μετρήσεως (αναγνώσεως) του φασματοφωτόμετρου είναι βαθμονομημένα έτσι ώστε να παρέχουν όχι μόνο τη διαπερατότητα, αλλά και την απορρόφηση, παρόλο που αυτά στην πραγματικότητα μετρούν την ισχύ της διερχόμενης ακτινοβολίας. (Σχήμα 7.3)



**Σχήμα 7.3.** Κλίμακες φασματοφωτόμετρου

Επειδή πρακτικός είναι αδύνατη η μέτρηση των  $P$  και  $P_0$  για τη μέτρηση της απορροφήσεως  $A$ , όπως δίνεται από το νόμο του Beer, στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της ακτινοβολίας που διέρχεται από το διάλυμα του δείγματος με την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό, οπότε

$$A = \epsilon bc = \log P_0 / P \approx \log P_{\text{τυφλό}} / P_{\text{δείγμα}}$$

Θεωρητικώς είναι δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης  $c$  με βάση τα  $A$  και  $b$  που μετρήθηκαν και την τιμή της  $\epsilon$  από τη βιβλιογραφία, αυτό όμως είναι πρακτικά ανεφάρμοστο (διαφορά στην τιμή της  $\epsilon$  με διάφορα φασματοφωτόμετρα) και γι αυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς,  $A$  ως συνάρτηση της  $c$ , που λαμβάνεται με σειρά πρότυπων διαλυμάτων. Όλες οι μετρήσεις της απορροφήσεως γίνονται με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες.

Η κλίση της καμπύλης αναφοράς, που αναφέρεται και ως διάγραμμα του νόμου το Beer, ισούται με  $\epsilon b$  ή  $a b$ , και από αυτήν μπορεί να υπολογισθεί η τιμή της  $\epsilon$  ή  $a$ , αφού το  $b$  είναι γνωστό.

Η μέτρηση της απορροφήσεως γίνεται στο  $\lambda_{\text{μεγ}}$  για 2 λόγους: 1) την επίτευξη της μέγιστης ευαισθησίας, αφού δεδομένη συγκέντρωση θα δώσει τη μέγιστη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος και 2) την ελαχιστοποίηση της μεταβολής της απορροφήσεως, λόγω μικρών μεταβολών του μήκους κύματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, αφού στο  $\lambda_{\text{μεγ}}$  υπάρχει συνήθως πλατό του φάσματος απορροφήσεως.

Όταν δεν χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης άγνωστου διαλύματος  $c_u$ , στην περιοχή ισχύος του νόμου Beer, μπορεί να γίνει και με την απλουστευμένη τεχνική του ενός σημείου, με μέτρηση δηλαδή της απορροφήσεως  $A_s$  ενός μόνο προτύπου διαλύματος συγκέντρωσης  $c_s$ .

### 7.1.2 Φασματοφωμετρική ανάλυση μείγματος ουσιών

Στην περίπτωση μείγματος ουσιών που απορροφούν, ο νόμος του Beer εκφράζεται με τη σχέση:

$$A_{\text{ολ},\lambda_1} = A_{1,\lambda_1} + A_{2,\lambda_2} + \dots + A_{n,\lambda_1} = \epsilon_{1,\lambda_1} b c_1 + \epsilon_{2,\lambda_2} b c_2 + \dots + \epsilon_{n,\lambda_1} b c_n$$

Όπου  $A_{\text{ολ},\lambda_1}$  είναι η ολική απορρόφηση του μίγματος σε επιλεγμένο μήκος κύματος  $\lambda_1$  και  $A_{1,\lambda_1}$ ,  $A_{2,\lambda_2}$ ,  $A_{n,\lambda_1}$  οι επί μέρους απορροφήσεις των απορροφούντων συστατικών 1,2...n στο  $\lambda_1$ . Η εξίσωση αυτή αποτελεί τη βάση για την ποσοτική ανάλυση μείγματος ουσιών, των οποίων τα φάσματα αλληλεπικαλύπτονται μερικά, με απαραίτητη προϋπόθεση ότι ισχύει η αρχή της προσθετικότητας των απορροφήσεων. Για το σκοπό αυτό μετρείται η απορρόφηση του μίγματος σε  $n$  μήκη κύματος, οπότε έχουμε σύστημα  $n$  εξισώσεων με  $n$  αγνώστους, με επίλυση του οποίου υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των  $n$  συστατικών. Οι τιμές των  $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_n$  σε μήκη κύματος  $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_n$  υπολογίζονται από τα φάσματα απορροφήσεως προτύπων διαλυμάτων των συστατικών 1,2...n.

Η ακρίβεια κατά την ανάλυση ενός μίγματος δύο ουσιών είναι κατά κανόνα χειρότερη από την ακρίβεια κατά την ανάλυση δείγματος μίας ουσίας και χειροτερεύει ακόμα περισσότερο με παραπέρα αύξηση των συστατικών του δείγματος. Γι αυτό και η

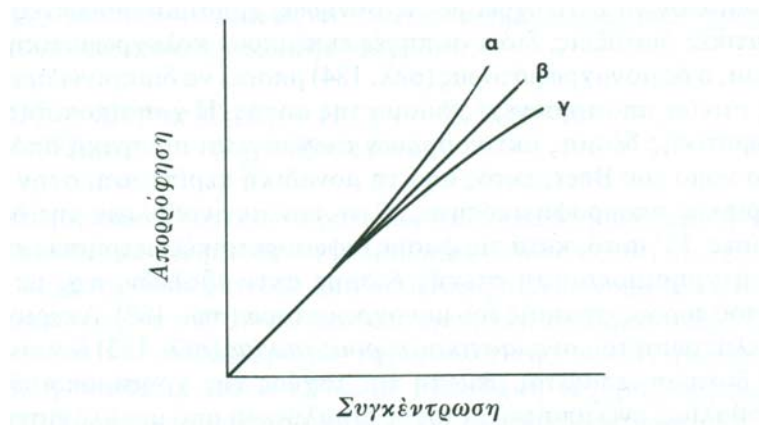
φασματοφωτομετρία δε χρησιμοποιείται για την ανάλυση μειγμάτων που περιέχουν πάνω από τρία ή το πολύ τέσσερα συστατικά.

### 7.1.3 Αποκλίσεις από το νόμο του Beer

Ο νόμος του Beer προϋποθέτει ότι:

- 1) ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της διαλυμένης ουσίας είναι απορρόφηση
- 2) η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική
- 3) η απορρόφηση γίνεται σε ένα όγκο διαλύματος ομοιόμορφης κατανομής
- 4) τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και άσχετα προς τον αριθμό και το είδος τους

Η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης  $A$  και μήκους διαδρομής  $b$  για δεδομένη συγκέντρωση  $c$  αποτελεί κανόνα χωρίς εξαιρέσεις (νόμος Lambert). Αντίθετα σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμική σχέση μεταξύ  $A$  και  $c$  στις υψηλές συγκεντρώσεις. Οι αποκλίσεις μπορεί να είναι θετικές ή αρνητικές (Σχήμα 7.4) και περιορίζουν τη δυναμική περιοχή συγκεντρώσεων για την οποία και ισχύει ο νόμος του Beer.



**Σχήμα 7.4.** Καμπύλες αναφοράς. Α) θετική απόκλιση από το νόμο Beer. Β) μη απόκλιση. Γ) αρνητική απόκλιση.

Μερικές από τις αποκλίσεις αυτές είναι πραγματικές και καθορίζουν τους πραγματικούς περιορισμούς κατά τη χρησιμοποίησης του νόμου του Beer, ενώ άλλες είναι φαινομενικές και οφείλονται είτε στα χρησιμοποιούμενα όργανα και τον τρόπο διεξαγωγής των μετρήσεων απορροφήσεως (ενόργανες αποκλίσεις) είτε σε χημικούς παράγοντες (χημικές αποκλίσεις).

#### *7.1.4 Πραγματικές αποκλίσεις από το νόμο του Beer*

Ο νόμος του Beer δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα ( $c > 0,01M$ ), διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές, ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια και συνεπώς και την ικανότητα τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Σε πυκνά διαλύματα δεν παραμένει σταθερή η μοριακή απορροφητικότητα  $\epsilon$ , αλλά ο όρος  $\epsilon n / (n^2 + 2)^2$ , όπου  $n$  είναι ο δείκτης διαθλάσεως του διαλύματος. Στην πράξη, το είδος αυτό της αποκλίσεως από το νόμο του Beer σπανίως δημιουργεί πρόβλημα, διότι συνήθως μετρείται η απορρόφηση αραιών διαλυμάτων.

#### *7.1.5 Αποκλίσεις των οργάνων (ενόργανες αποκλίσεις)*

Μη γραμμική απόκριση του συστήματος ανιχνευτής-ενισχυτής, δηλαδή μη γραμμική σχέση μεταξύ λαμβανόμενου σήματος και ισχύος ακτινοβολίας, συνεπάγεται απόκλιση από το νόμο του Beer που ελαχιστοποιείται με τη χρησιμοποίηση φασματοφώτομετρου διπλής δέσμης. Επιπλέον αποκλίσεις είναι δυνατόν να προκύψουν και από τους εξής παράγοντες:

1. πολυχρωματική ακτινοβολία. Ο νόμος του Beer ισχύει αυστηρά μόνο για μονοχρωματική ακτινοβολία. Τέτοια όμως ακτινοβολία δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τις συνήθως χρησιμοποιούμενες μονοχρωματικές διατάξεις, διότι οι πηγές εκπέμπουν πολυχρωματική ακτινοβολία, ο δε μονοχρωμάτορας μπορεί να διακρίνει ορισμένο εύρος ταινίας από το συνεχές φάσμα της πηγής. Η χρησιμοποίηση πολυχρωματικής δέσμης ακτινοβολιών συνεπάγεται αρνητική απόκλιση από το νόμο του Beer, εκτός από τη μοναδική περίπτωση, στην οποία

οι μοριακές απορροφητικότητες όλων των ακτινοβολιών της δέσμης είναι ίσες. Γι αυτό, κατά τις φασματοφωτομετρικές μετρήσεις επιδιώκεται η χρησιμοποίηση στενής δέσμης ακτινοβολιών, π.χ. με ελάττωση του εύρους σχισμής του μονοχρωμάτωρα. Απεριόριστη όμως ελάττωση του ονομαστικού εύρους ταινίας δεν είναι δυνατή, διότι συνεπάγεται μείωση της ισχύος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, ενώ απαιτείται ισχύς μεγαλύτερη από μία ελάχιστη τιμή για να αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Επιπλέον, οι μετρήσεις εκτελούνται στο  $\lambda_{\text{μεγ}}$  όπου παρατηρείται πλατώ στο φάσμα απορρόφησης και η  $\epsilon$  για την περιοχή αυτή είναι σχετικώς σταθερή.

2. παράσιτη ακτινοβολία. Ως παράσιτη ακτινοβολία (stray light) χαρακτηρίζεται το ανεπιθύμητο σύνολο των ακτινοβολιών, που φθάνουν στον ανιχνευτή, χωρίς να ανήκουν στην επιλεγμένη από το μονοχρωμάτωρα δέσμη. Εάν  $P^o$ ,  $P$  και  $P_s$  είναι οι ισχύεις της προσπίπτουσας, της διερχόμενης και της παράσιτης ακτινοβολίας αντίστοιχα, η πραγματική απορρόφηση είναι  $A_{\text{πρ}} = \log(P^o/P)$  ενώ η πειραματικά μετρούμενη απορρόφηση είναι  $A_{\text{πειρ}} = \log[(P^o + P_s)/(P + P_s)]$ . Επειδή  $A_{\text{πειρ}} < A_{\text{πρ}}$ , παρατηρείται αρνητική απόκλιση από το νόμο του Beer. Φαινομενικές αποκλίσεις μπορεί να προκαλέσει και η ανακλώμενη ακτινοβολία, που διέρχεται από το διάλυμα πολλές φορές και συνεπώς απορροφάται ισχυρότερα, καθώς και ακτινοβολία σκεδαζόμενη από θολά διαλύματα ή εκπεμπόμενη από φθορίζοντα διαλύματα.

#### 7.1.6 Χημικές αποκλίσεις

Η καμπύλη αναφοράς είναι ευθεία γραμμή, όταν το σύνολο της ουσίας που απορροφά βρίσκεται με την ίδια χημική μορφή, ή όταν η σχετική αναλογία δύο ή περισσότερων χημικών σωματιδίων της δε μεταβάλλεται με την αναλυτική συγκέντρωση της ουσίας. Στην εξίσωση του νόμου του Beer η συγκέντρωση  $c$  παριστάνει την αληθινή συγκέντρωση των σωματιδίων που απορροφούν, η οποία συμπίπτει με την αναλυτική συγκέντρωση της διαλυόμενης ουσίας, μόνο όταν τα σωματίδια που απορροφούν δεν συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες. Εάν όμως αυτά συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες, όπως π.χ. ισορροπίες διαστάσεως αραιών οξέων ή βάσεων, πολυμερισμού, σχηματισμού

συμπλόκων κλπ., οποιαδήποτε μετατόπιση στη θέση ισορροπίας κατά τη μεταβολή της αναλυτικής συγκεντρώσεως συνεπάγεται φαινομενική απόκλιση από τον νόμο του Beer.

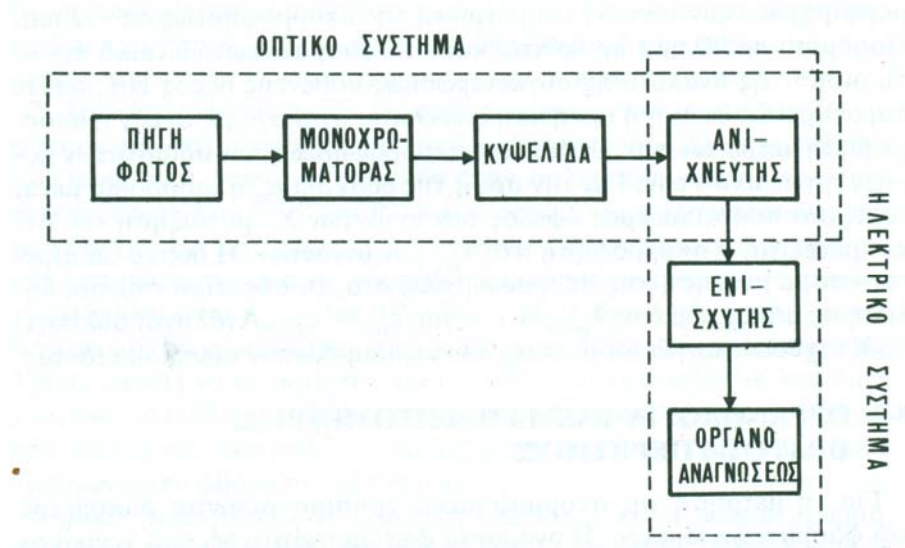
## 7.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας ορατού/υπεριώδους

Για τη μέτρηση της απορροφήσεως χρησιμοποιούνται φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα. Η ονομασία φωτόμετρο αναφέρεται γενικά σε οποιοδήποτε όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ισχύος (εντάσεως) της ακτινοβολίας, στην προκειμένη όμως περίπτωση περιορίζεται σε όργανο που χρησιμοποιεί φίλτρο για την απομόνωση στενής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ο όρος φασματοφωτόμετρο αναφέρεται σε πολυπλοκότερο και πιο ευέλικτο όργανο, στο οποίο η απομόνωση της μονοχρωματικής δέσμης γίνεται με μονοχρωμάτορα. Ένα φασματοφωτόμετρο παρέχει το λόγο, ή μία συνάρτηση του λόγου, της ισχύος δύο δεσμών ακτινοβολίας, οι οποίες είναι δυνατόν να διαχωρίζονται, είτε χρονικά είτε στο χώρο, είτε στο χώρο και στο χρόνο.

Τα φασματοφωτόμετρα ταξινομούνται ποικιλότροπα, όπως π.χ. σε καταγραφικά (αυτοκαταγραφικά) ή μη, σε φασματοφωτόμετρα υπεριώδους ή ορατού ή υπεριώδους-ορατού ή υπερύθρου, σε φασματοφωτόμετρα απλής (μονής) ή διπλής δέσμης κλπ. Πάντως ανεξάρτητα από τις επιμέρους διαφορές, όλα τα φασματοφωτόμετρα περιέχουν τις ίδιες βασικές δομικές μονάδες, δηλαδή 1) μία πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος, που αναφέρεται και ως πηγή φωτός ή απλώς πηγή, 2) ένα επιλογέα μήκους κύματος για την απομόνωση της επιθυμητής ακτινοβολίας, 3) μια κυψελίδα για την τοποθέτηση του δείγματος, 4) ένα ανιχνευτή ακτινοβολίας, που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό (μεταλλάκτης) και 5) ένα σύστημα μετρήσεως το οποίο συνήθως περιλαμβάνει ενισχυτή του σήματος και όργανο αναγνώσεως.

Στο (Σχήμα 7.5) παρέχεται σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου απλής δέσμης, που δείχνει τις βασικές μονάδες του.





**Σχήμα 7.5.** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου απλής δέσμης

Παρά τη βασική ομοιότητα των φασματοφωτομέτρων, δεν υπάρχει ένα φασματοφωτόμετρο, το οποίο να καλύπτει ολόκληρο το υπεριώδες, το ορατό και το υπέρυθρο. Συνήθως έχουμε φασματοφωτόμετρο ορατού (~ 340-800nm), φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (~190-800nm) και φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου (2-15 μm). Η περιοχή λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου καθορίζεται από την περιοχή μηκών κύματος της ακτινοβολίας που παρέχεται από την πηγή, από τη διαπερατότητα των οπτικών τμημάτων του (μονοχρωμάτορας, κυψελίδα) και από τη φασματική απόκριση του ανιχνευτή.

Στον πίνακα 7.1 συνοψίζονται για σύγκριση οι βασικές μονάδες των φασματοφωτομετρικών οργάνων για το υπεριώδες (UV), ορατό (Vis) και υπέρυθρο (IR).

	Υπεριώδες (UV)	Ορατό (Vis)	Υπέρυθρο (IR)
Πηγές ακτινοβολίας	Λυχνία H <sub>2</sub> ή D <sub>2</sub> ή Xe	Λυχνία W ή Xe Λέιζερ (Laser)	Λυχνία W (εγγύς IR) Λυχνία(πυρακτωτής) Nernst(ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Λυχνία (πυρακτωτής) Globar (SiC) Λέιζερ (Laser)
Επιλογείς μήκους κύματος			
Ασυνεχείς		Φίλτρο υάλου ή συμβολής	Φίλτρο συμβολής
Συνεχείς	Φράγμα Πρίσμα χαλαζία	Φράγμα Πρίσμα υάλου	Φράγμα Πρίσμα NaCl
Κυψελίδες	Χαλαζίας Vycor	Ύαλος	NaCl Αλογονίδια αλκαλίων
Ανιχνευτές	Φωτοβολταϊκό κύτταρο (φωτο- δίοδος) Φωτολυχνία Φωτοπολλα- πλασιαστής	Φωτοβολταϊκό κύτταρο Φωτολυχνία Φωτοπολλα- πλασιαστής Οφθαλμός	Θερμοζεύγος ή Θερμοηλεκτρική στήλη Βολόμετρο Αερικό κύτταρο Golay

**Πίνακας 7.1.** Βασικές μονάδες φασματοφωτομετρικών οργάνων

Παρακάτω περιγράφονται οι βασικές μονάδες των φασματοφωτομετρικών οργάνων.

### 7.2.1 Πηγές ακτινοβολίας

Στην υπεριώδη περιοχή χρησιμοποιείται η λυχνία εκκενώσεως υδρογόνου (ή δευτερίου), η οποία παράλληλα με τη συνεχή ακτινοβολία (160-365 nm) εκπέμπει και γραμμική ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση της κλίμακας μηκών κύματος ενός μονοχρωμάτορα. Το περίβλημα της λυχνίας αποτελείται από χαλαζία ή από ύαλο με παράθυρο από χαλαζία, διότι η ύαλος δεν επιτρέπει τη δίοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας. Μία πολύ ισχυρότερη πηγή είναι η λυχνία ξένου, υψηλής πίεσεως (~10 ατμόσφαιρες), που χρησιμοποιείται και στην ορατή περιοχή.

Στην ορατή περιοχή χρησιμοποιείται λυχνία πυρακτώσεως βολφραμίου, στην οποία σπείραμα από σύρμα βολφραμίου ευρισκόμενο μέσα σε υάλινο περίβλημα, πυρακτώνεται με ηλεκτρικό ρεύμα και φωτοβολεί. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι επαρκούς ισχύος στην περιοχή 340nm με 3 μm. Επειδή η κατανομή της ενέργειας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του σπειράματος και η θερμοκρασία εξαρτάται από την τάση τροφοδοτήσεως της λυχνίας, η τάση πρέπει να είναι σταθερή σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με σταθεροποιητές τάσεως ή ειδικά κυκλώματα

οπτικής επανατροφοδοτήσεως (αναδράσεως). Για να αποφευχθεί η απόθεση του βολφραμίου στα τοιχώματα της λυχνίας και επομένως ελάττωση της διαπερατότητας του περιβλήματος και του χρόνου ζωής της λυχνίας, προστίθεται μικρή ποσότητα ιωδίου υπό χαμηλή πίεση, οπότε το σχηματιζόμενο πτητικό  $WI_4$  διασπάται κατά την επαφή του με το πυρακτωμένο σπείραμα και τα άτομα W επαναποτίθενται σε αυτό.

### 7.2.2 Επιλογείς μήκους κύματος

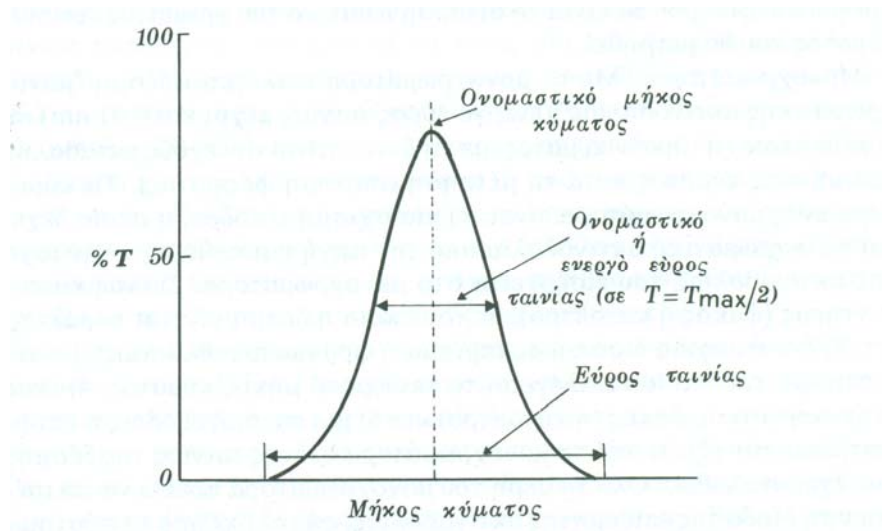
Στην ποσοτική φασματοφωτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κατά κανόνα στενή περιοχή μηκών κύματος, διότι με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η εκλεκτικότητα, η ευαισθησία και η περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία ισχύει ο νόμος του Beer.

Πριν περιγραφούν οι τρόποι επιλογής μήκους κύματος, πρέπει να αναφερθεί ότι μπορούν να γίνουν μετρήσεις απορροφήσεως με πηγή συνεχούς ορατής ακτινοβολίας χωρίς επιλογή μήκους κύματος. Στην τεχνική αυτή, που λέγεται χρωματομετρία, συγκρίνεται με το μάτι η ένταση του χρώματος ενός διαλύματος του δείγματος προς την ένταση του χρώματος ενός πρότυπου διαλύματος της προσδιοριζόμενης ουσίας, χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως ως πηγή. Η μέθοδος αυτή δεν είναι πολύ ακριβής, είναι όμως πολύ χρήσιμη για τις δοκιμασίες ορίων (limit tests) διαφόρων οργανικών και ανόργανων προσμίξεων σε φαρμακευτικές πρώτες ύλες, που απαιτούνται από τη Φαρμακοποιία. Επειδή το μάτι αδυνατεί να εκτιμήσει τη διαφορά χρωματικής εντάσεως διαλυμάτων της ίδιας ουσίας, οι χρωματογραφικές μέθοδοι βασίζονται στη σύγκριση ίσων εντάσεων με τη βοήθεια χρωματομέτρου (όπως το χρωματόμετρο Duboscq), με χρησιμοποίηση ενός ή περισσοτέρων πρότυπων διαλυμάτων. Τη βάση της χρωματομετρίας αποτελεί η σχέση  $b_s c_s = b_u c_u$ , όπου  $c_s$  και  $c_u$  είναι οι συγκεντρώσεις ενός πρότυπου και του άγνωστου διαλύματος αντίστοιχα που βρίσκονται σε κυψελίδες με οπτική διαδρομή  $b_s$  και  $b_u$ . Ευρεία χρησιμοποίηση της χρωματομετρίας γίνεται για τον γρήγορο προσδιορισμό μολυντών σε περιβαλλοντικά δείγματα στο χώρο εργασίας, όπου το χρώμα του δείγματος συγκρίνεται με μια σειρά έτοιμων χρωμάτων προτύπων τοποθετημένων σε ειδικό πλαίσιο συγκρίσεως.

Η απομόνωση της επιθυμητής στενής περιοχής πετυχαίνεται με (οπτικό) φίλτρο ή με μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή φράγμα περιθλάσεως).

### 7.2.3 Φίλτρα

Κατά κανόνα, τα φίλτρα είναι οι φθηνότεροι επιλογείς μήκους κύματος. Τα κύρια χαρακτηριστικά ποιότητας ενός φίλτρου είναι το ονομαστικό μήκος κύματος. Η διαπερατότητα στο ονομαστικό μήκος κύματος και το ονομαστικό ή ενεργό εύρος της ταινίας, δηλαδή το εύρος ταινίας σε διαπερατότητα ίση με το μισό της μέγιστης διαπερατότητας (Σχήμα 7.6). Όσο οξύτερη είναι η κορυφή και στενότερη η βάση της διερχόμενης ταινίας, τόσο καλύτερο είναι το φίλτρο.



**Σχήμα 7.6.** Κατανομή μήκων κύματος που διέρχονται από το φίλτρο

Υπάρχουν πολλά είδη φίλτρων, από τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται τα φίλτρα υάλου και τα φίλτρα συμβολής. Τα φίλτρα υάλου αποτελούνται από υάλινα πλακίδια, τα οποία εμπεριέχουν έγχρωμες ουσίες, συνήθως οξειδία διαφόρων μετάλλων, και χρησιμοποιούνται στην ορατή περιοχή. Αυτά διακρίνονται σε: α) φίλτρα διελεύσεως ζώνης (ταινίας) (band-pass filters), τα οποία απομονώνουν και επιτρέπουν τη διόδο μιας στενής ταινίας από το συνεχές φάσμα μιας πηγής, και β) σε φίλτρα αποκοπής (cut off filters), τα οποία αποκόπτουν ολόκληρο τμήμα του συνεχούς φάσματος και δεν επιτρέπουν τη διόδο του. Με συνδυασμό δύο ή περισσότερων φίλτρων υάλου λαμβάνονται τα φίλτρα απορροφήσεως (absorption filters), τα οποία χαρακτηρίζονται

από στενότερο ενεργό εύρος ταινίας, αλλά συγχρόνως και μειωμένη διαπερατότητα. Το ενεργό εύρος ταινίας των φίλτρων υάλου είναι 20-50 nm.

Τα φίλτρα συμβολής (interference filters), που η λειτουργία τους βασίζεται σε φαινόμενα συμβολής του φωτός αποτελούνται από λεπτότατο στρώμα διηλεκτρικού, συνήθως από  $MgF_2$ , μεταξύ δύο ημιπερατών μεταλλικών επιφανειών, συνήθως από Ag, επιστρωμένων σε υάλινα πλακίδια. Υπάρχουν και φίλτρα συμβολής πολλών στρωμάτων. Το ενεργό εύρος ταινίας των φίλτρων συμβολής είναι 5-15 nm, με μεγαλύτερη διαπερατότητα αλλά και κόστος από τα φίλτρα απορροφήσεως.

Όταν επιλέγουμε ένα οπτικό φίλτρο, πρέπει να έχουμε υπόψη ότι το χρώμα του φίλτρου θα είναι το συμπληρωματικό του χρώματος του διαλύματος που θα μετρηθεί.

#### 7.2.4 Μονοχρωμάτορες

Με το μονοχρωμάτορα επιλέγεται δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ευρεία περιοχή μηκών κύματος, με τη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής του μήκους κύματος κατά τη μέτρηση (σάρωση) του φάσματος. Τα κύρια μέρη ενός μονοχρωμάτορα είναι: 1) μία σχισμή εισόδου, η οποία δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία από την πηγή και καθορίζει την ισχύ της ακτινοβολίας που εισέρχεται στο μονοχρωμάτορα, 2) ένας κατευθυντήρας (φακός ή κάτοπτρο), με τον οποίο η δέσμη γίνεται παράλληλη, 3) ένα στοιχείο διασποράς (πρίσμα ή φράγμα περιθλάσεως), με περιστροφή του οποίου επιλέγεται το κατάλληλο μήκος κύματος, 4) ένας συγκεντρωτικός φακός (ή κάτοπτρο) και 5) μία σχισμή εξόδου, η οποία επιτρέπει την έξοδο από το μονοχρωμάτορα στενής ταινίας της δέσμης που έχει αναλυθεί. Όλα τα μέρη του μονοχρωμάτορα πρέπει να επιτρέπουν τη διόδο της επιθυμητής ακτινοβολίας, ενώ ολόκληρο το σύστημα τοποθετείται σε φωτοστεγανό θάλαμο. Το ενεργό εύρος της ταινίας, επομένως και η μονοχρωματικότητα και η ισχύς της εξερχόμενης από το μονοχρωμάτορα ακτινοβολίας, εξαρτώνται κυρίως από το στοιχείο διασποράς και το εύρος των σχισμών. Το ελάχιστο επιτρεπόμενο εύρος σχισμής καθορίζεται από την ευαισθησία του ανιχνευτή.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ποιότητας ενός μονοχρωμάτορα (M) είναι: 1) η διαχωριστικότητα (resolution),  $\Delta\lambda$  (nm), δηλαδή η διαφορά  $\Delta\lambda$  δύο μηκών κύματος που μόλις διαχωρίζονται πλήρως, 2) η διαχωριστική ικανότητα ή δύναμη (resolving power),

$R=\lambda/\Delta\lambda$ , που χαρακτηρίζει την ικανότητα του M να διακρίνει δύο σχεδόν πανομοιότυπα μήκη κύματος, μέσου όρου  $\lambda$ , 3) το ονομαστικό ή ενεργό εύρος ταινίας και 4) η ισχύς της παράσιτης ακτινοβολίας, η οποία ελαττώνεται όσο αυξάνεται η διαχωριστικότητα του M.

#### 7.2.4.1 Μονοχρωμάτορες πρίσματος

Το πρίσμα αναλύει μία πολυχρωματική ακτινοβολία στα συστατικά της, επειδή ο δείκτης διαθλάσεως του  $n$  μεταβάλλεται με το μήκος κύματος. Τα πρίσματα είναι κατασκευασμένα από χαλαζία για την υπεριώδη περιοχή, επειδή η ύαλος απορροφά ακτινοβολίες που έχουν μήκος κύματος μικρότερο από 330 nm. Για την ορατή περιοχή προτιμούνται τα υάλινα πρίσματα. Επειδή η προκαλούμενη διασπορά είναι μεγαλύτερη από αυτήν που πετυχαίνεται με το χαλαζία. Τα φασματοφωτόμετρα πρίσματος έχουν σχισμές ρυθμιζόμενου εύρους, ώστε το ενεργό εύρος ταινίας να μπορεί να είναι το ίδιο σε όλη τη χρησιμοποιούμενη περιοχή μηκών κύματος.

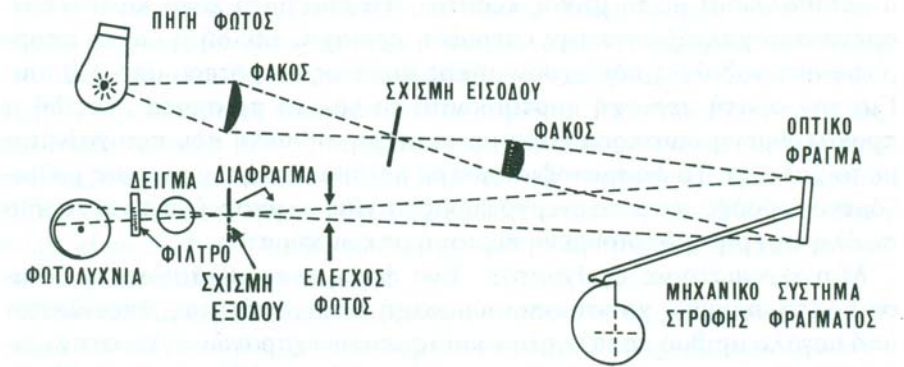
#### 7.2.4.2 Μονοχρωμάτορες φράγματος

Ένα φράγμα περιθλάσεως, ανακλαστικό ή διαπερατότητας, αποτελείται από μεγάλο αριθμό παράλληλων και ισοπαχών χαραγών πάνω στην επιφάνεια κατόπτρου, που μπορεί να είναι μια στιλβωμένη μεταλλική πλάκα ή μια υάλινη πλάκα, στην οποία έχει αποθεθεί λεπτό στρώμα μετάλλου, συνήθως αργιλίου. Ο αριθμός των χαραγών συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 600-3600/nm για τις περιοχές υπεριώδους και ορατού. Η ανάλυση μια πολυχρωματικής ακτινοβολίας βασίζεται στα φαινόμενα περιθλάσεως και συμβολής των ακτινών της.

Βασικά πλεονεκτήματα των ανακλαστικών φραγμάτων έναντι των πρισμάτων είναι: 1) για δεδομένο εύρος σχισμής, ο βαθμός μονοχρωματικότητας της παρεχόμενης ακτινοβολίας είναι ο ίδιος σε όλη την έκταση του φάσματος. 2) η διαχωριστική ικανότητα των φραγμάτων είναι μεγαλύτερη. 3) η ισχύς της ακτινοβολίας δεν επηρεάζεται από το υλικό κατασκευής του φράγματος, 4) τα φράγματα είναι φθηνότερα, διότι συνήθως χρησιμοποιούνται πλαστικά αντίγραφα του πρωτότυπου και 5) τα φράγματα επηρεάζονται λιγότερο από ατμούς ύδατος. Μειονεκτήματα των φραγμάτων είναι η

μεγαλύτερη παράσιτη ακτινοβολία και η ανάμειξη φασμάτων διαφορετικής τάξεως στην ακτινοβολία που εξέρχεται από το φράγμα, δηλαδή στην ίδια γωνία παρατηρείται ακτινοβολία πρώτης, δεύτερης, κλπ. τάξεως. Το τελευταίο αποφεύγεται με τη χρησιμοποίηση ειδικών φίλτρων αποκοπής.

Στο (Σχήμα 7.7) δείχνεται η οπτική διαδρομή σε ένα φασματοφωτόμετρο φράγματος απλής δέσμης.



Σχήμα 7.7. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου φράγματος απλής δέσμης

### 7.3 Κυψελίδες

Το υλικό κατασκευής των κυψελίδων ποικίλει ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Πίνακας 7.1), διότι πρέπει να επιτρέπει τη διόδο της αντίστοιχης ακτινοβολίας. Έτσι χρησιμοποιείται χαλαζίας για το υπεριώδες (και το ορατό) και ύαλος για το ορατό. Οι καλύτερες κυψελίδες είναι ορθογώνιες, συνήθως πάχους 1,000 cm, χρησιμοποιούνται όμως και ειδικοί σωληνίσκοι. Οι κυψελίδες γεμίζονται τόσο, ώστε ο μηνίσκος του διαλύματος να βρίσκεται πάνω από τη δέσμη της ακτινοβολίας και τοποθετούνται στον υποδοχέα κυψελίδων κατά αναπαραγωγικό τρόπο και ακριβώς κάθετα, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες λόγω ανακλάσεως. Εκτός από τις κλασσικές κυψελίδες, υπάρχουν μικροκυψελίδες, κυψελίδες ροής για την παρακολούθηση της απορροφήσεως σε συστήματα συνεχούς ροής και θερμοστατούμενες κυψελίδες για κινητικές μελέτες.

## 7.4 Ανιχνευτές

Τα κύρια χαρακτηριστικά ποιότητας ενός ανιχνευτή ακτινοβολίας είναι: 1) απόκριση σε ευρεία περιοχή του φάσματος, 2) υψηλή ευαισθησία ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση των ασθενών ακτινοβολιών, 3) μικρός χρόνος αποκρίσεως, ιδίως όταν η ισχύς της ακτινοβολίας μεταβάλλεται γρήγορα, 4) παραγωγή ηλεκτρικού σήματος που επιδέχεται εύκολα ενίσχυση, 5) μικρό και σταθερό σήμα θορύβου και 6) μεγάλη περιοχή γραμμικότητας μεταξύ παραγόμενου σήματος και ισχύος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον ανιχνευτή. Πολλοί ανιχνευτές εμφανίζουν ένα σταθερό σήμα απουσία ακτινοβολίας, το σκοτεινό ρεύμα, το οποίο μηδενίζεται με τη βοήθεια αντισταθμιστικού κυκλώματος.

Ως ανιχνευτές για τα φασματοφωτόμετρα ορατού-υπεριώδους χρησιμοποιούνται κυρίως φωτοβολταικά κύτταρα, φωτολυχνίες και φωτοπολλαπλασιαστές.

## 7.5 Ενισχυτής και όργανο αναγνώσεως (μετρήσεως)

Το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του ανιχνευτή ενισχύεται και η ανάγνωση του μετρητή (διαπερατότητα στα εκατό ή απορρόφηση) δείχνεται στο φασματοφωτόμετρο ως ένδειξη μιας κλίμακας ή υπό ψηφιακή μορφή.

## 7.6 Τύποι φασματοφωτομέτρων

Αν και όλα τα φασματοφωτόμετρα αποτελούνται από τις ίδιες βασικές μονάδες (Σχήμα 7.5), υπάρχουν πολλές διαφορές μεταξύ τους, ανάλογα με την περιοχή χρησιμοποίησεως ενός οργάνου, τον κατασκευαστή, την απαιτούμενη διαχωριστικότητα και ακρίβεια κλπ. Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε απλής ή διπλής δέσμης.

### 7.6.1 Φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης

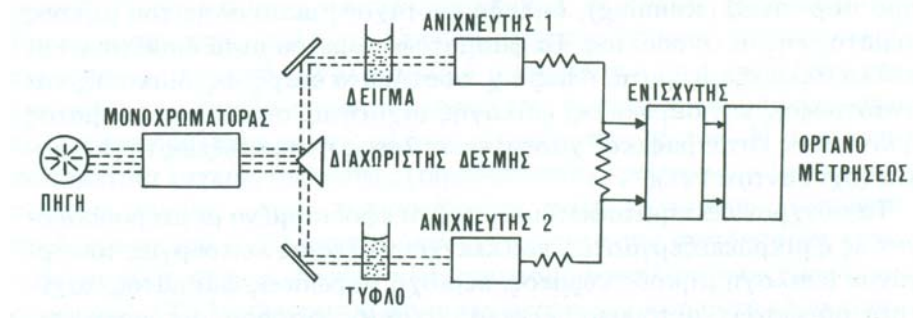
Σε αυτά τα φασματοφωτόμετρα η δέσμη της ακτινοβολίας ακολουθεί μία και μόνη διαδρομή δια μέσου του δείγματος σε κάθε στιγμή. Τα φασματοφωτόμετρα απλής



δέσμης δεν είναι κατάλληλα για συνεχή μέτρηση της απορρόφσεως, όπως π.χ. για κινητικές μελέτες, γιατί τόσο η πηγή όσο και ο ανιχνευτής παρουσιάζουν ολίσθηση. Συνήθως χρησιμοποιούνται στην ποσοτική ανάλυση, όπου απαιτείται η μέτρηση απορρόφσεως σε σταθερό μήκος κύματος.

### 7.6.2 Φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης

Στα φασματοφωτόμετρα αυτά η ακτινοβολία από την πηγή, μετά τη δίοδο μέσα από τον μονοχρωμάτορα διχάζεται σε δύο δέσμες, μία για το διάλυμα του δείγματος και μία για το τυφλό ή διάλυμα αναφοράς. Ο διχασμός της αρχικής δέσμης μπορεί να γίνει είτε στο χώρο (Σχήμα 7.8), είτε χρονικά (Σχήμα 7.9).



**Σχήμα 7.8.** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης-άμεσης αναγνώσεως



**Σχήμα 7.9.** Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης-μηδενισμού

## 7.7 Έλεγχος και βαθμονόμηση των φασματοφωτομέτρων

Απαιτείται περιοδικός έλεγχος των κλιμάκων ενός φασματοφωτόμετρου. Ο έλεγχος και η βαθμονόμηση της κλίμακας μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της γραμμικής ακτινοβολίας λυχνίας Hg ή H<sub>2</sub>, ή τις οξείες κορυφές απορροφήσεως ειδικών υάλινων φίλτρων. Ο έλεγχος και η βαθμονόμηση της κλίμακας απορροφήσεως γίνεται με τη βοήθεια ειδικών φίλτρων ή προτύπων διαλυμάτων.

## 7.8 Μεθοδολογία

### 7.8.1 Γραφική παράσταση φασματοφωμετρικών δεδομένων

Το φάσμα απορροφήσεως μιας ουσίας εξαρτάται από πολλές μεταβλητές, που αφορούν το όργανο ή το χημικό σύστημα. Γι αυτό και κάθε φάσμα πρέπει να συνοδεύεται και από τα εξής δεδομένα: 1) τον τύπο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε, 2) την ταχύτητα σαρώσεως, 3) το πάχος της κυψελίδας, 4) το ενεργό εύρος ταινίας του μονοχρωμάτορα και 5) όλα τα σχετικά χημικά δεδομένα.

### 7.8.2 Πορεία φασματοφωτομετρικής ποσοτικής αναλύσεως

Τα σπουδαιότερα στάδια μιας φασματοφωτομετρικής αναλύσεως είναι:

- 1) η επιλογή της απορροφούσας ουσίας και η λήψη του φάσματος απορροφήσεως της (εάν δεν είναι ήδη γνωστό), 2) η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος, 3) η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και 4) η μέτρηση της απορροφήσεως του διαλύματος του αγνώστου και ο υπολογισμός της συγκεντρώσεως του από την καμπύλη αναφοράς. Είναι πρόδηλο ότι προηγούνται τα συνηθισμένα στάδια οποιασδήποτε αναλύσεως (λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος, ζύγιση, διαλυτοποίηση κλπ.)

### 7.8.3 Προετοιμασία δείγματος

Στη φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατού χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα του δείγματος. Στον πίνακα 7.2 δίνονται οι συνήθως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες στις περιοχές αυτές, ως και τα κατώτερα όρια διαπερατότητας τους, κάτω από τα οποία δε χρησιμοποιούνται, γιατί απορροφούν ισχυρά. Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης για την παρασκευή του δείγματος δεν πρέπει να απορροφά στην περιοχή του φάσματος, όπου και μετρείται η απορρόφηση του δείγματος. Ο διαλύτης είναι δυνατό να επιδράσει στη διαλυμένη ουσία και να μεταβάλει το φάσμα απορροφήσεως της. Οι πολικοί διαλύτες αυξάνουν το εύρος των κορυφών απορροφήσεως και μετατοπίζουν τη θέση του  $\lambda_{\text{μεγ}}$ . Η οξύτητα επίσης του διαλύτη (που ρυθμίζεται με τη προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσεως) επηρεάζει δραστικά το φάσμα απορροφήσεως πολλών ουσιών.

Διαλύτης	Σημείο αποκοπής, nm <sup>a</sup>	Διαλύτης	Σημείο αποκοπής, nm <sup>a</sup>
Υδωρ	205	Διχλωρομεθάνιο	235
Αιθανόλη	210	Χλωροφόρμιο	245
Ακετονιτρίλιο	210	Τετραχλωράνθρακας	265
Διαιθυλαιθέρας	210	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο	270
Εξάνιο	210	Βενζόλιο	280
Κυκλοεξάνιο	210	Τολουόλιο	285
Μεθανόλη	210	Πυριδίνη	305
Πεντάνιο	210	Ακετόνη	330
Διοξάνιο	220	Διθειάνθρακας	380

<sup>a</sup>Μήκος κύματος στο οποίο ο διαλύτης παρουσιάζει απορρόφηση περίπου ίση με 1 σε κυψελίδα πάχους 1 cm.

**Πίνακας 7.2.** Κατώτερα όρια διαπερατότητας διαλυτών στην υπεριώδη και ορατή περιοχή

### 7.8.4 Σφάλματα φασματοφωτομετρίας

Οι συνηθέστερες πηγές σφαλμάτων στη φασματοφωτομετρία είναι:

- 1) Όργανα
- 2) Προσωπικά σφάλματα

- 3) Ακαθαρσίες (προσμείξεις)
- 4) Απορροφούσες παρεμποδίζουσες ουσίες
- 5) Χημικές παρεμποδίσεις

### **7.9 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φασματοσκοπικών μεθόδων**

Το κύριο πλεονέκτημα των φασματοφωμετρικών μεθόδων είναι η μεγάλη ευαισθησία τους, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό ουσιών σε συγκεντρώσεις  $10^{-7}$  με  $10^{-6}$  M. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τον προσδιορισμό, είτε ιχνοστοιχείων, τα οποία απαντούν στο δείγμα σε συγκεντρώσεις της τάξεως των mg/L, είτε κύριων συστατικών του δείγματος σε εξαιρετικά μικρή ποσότητα αυτού. Κύρια πλεονεκτήματα των φασματοφωμετρικών μεθόδων. Σε σύγκριση προς τις σταθμικές και τις ογκομετρικές μεθόδους αναλύσεως, είναι η ταχύτητα, η εκλεκτικότητα και η δυνατότητα αυτοματοποιήσεως της αναλύσεως, συχνά από το πρώτο στάδιο της εισαγωγής του δείγματος μέχρι τον τελικό υπολογισμό των συγκεντρώσεων πολλών συστατικών ενός δείγματος. Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι όμως μειονεκτούν κατά κανόνα (εκτός από τη διαφορική φασματοφωτομετρία) έναντι των κλασικών μεθόδων, ως προς την ακρίβεια και κατά το ότι συνήθως απαιτούνται πρότυπα διαλύματα για τη βαθμονόμηση των οργάνων. Πάντως πρέπει να τονιστεί η χρησιμότητα των φασματοφωτομετρικών μεθόδων όχι μόνο στην ποσοτική ανάλυση, αλλά και για τη λήψη βασικών πληροφοριών που αφορούν στη δομή του μορίου.

### **7.10 Εφαρμογές φασματοφωτομετρίας ορατού/υπεριώδους**

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (Uv-vis) χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο για τη διερεύνηση της δομής (συντάξεως) μιας ενώσεως και την ποιοτική ανάλυση (ταυτοποίηση ουσιών), όσο και για (κυρίως) την ποσοτική ανάλυση. Παρακάτω δίνονται οι κυριότερες εφαρμογές της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους-ορατού στην Αναλυτική Χημεία.

- 1) Προσδιορισμός δομής και ποιοτική ανάλυση
- 2) Ποσοτική ανάλυση

- 3) Κινητική μελέτη αντιδράσεων
- 4) Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του τύπου ενός συμπλόκου ιόντος και της σταθεράς αστάθειας του
- 5) Προσδιορισμός σταθερών ισορροπίας
- 6) Φασματοφωτομετρικές ογκομετρήσεις

## Σκοπός της διατριβής

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από μελέτες οι οποίες και αποσκοπούσαν στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την εκλεκτική απομόνωση και το διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων με τη χρήση υπερμοριακών επιφανειοδραστικών συστημάτων από πολυμερισμένα κυστίδια.

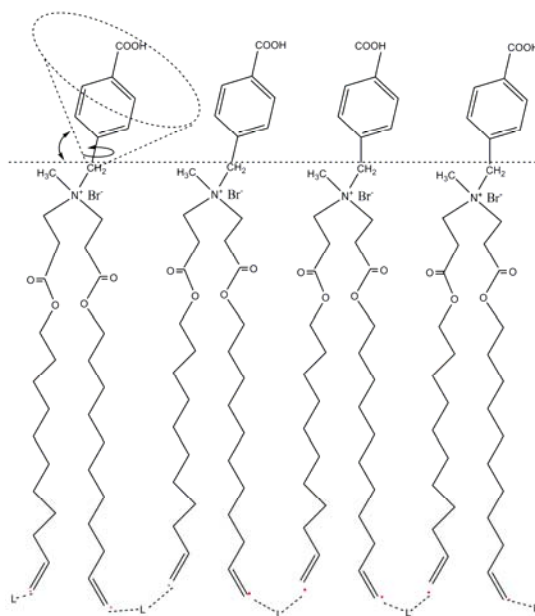
Στην πρώτη πειραματική προσπάθεια, εξετάστηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα της χρήσης συσσωματωμάτων πολυμερισμένων κυστιδίων από επιφανειοδραστικά βρωμιούχου αμμωνίου για το ποσοτικό διαχωρισμό και απομόνωση μεταλλικών ιόντων από φυσικά ύδατα. Ο διαχωρισμός χωρίς τη χρήση διαλυτών, αποτέλεσε ένα από τα ζητούμενα αποτελέσματα, διότι αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά πεδία για τη χημική ανάλυση. Ένα ακόμα ζητούμενο αποτέλεσε η αποφυγή χρήσης μέσω συγκαταβύθισης η οποία και κυριαρχεί στις εφαρμογές διαχωρισμού στο χώρο της αναλυτικής χημείας

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος για την οπτική ανίχνευση ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  σε υδατικά διαλύματα στηριζόμενη στις μορφολογικές αλλαγές που παρουσιάζουν νανοσωματίδια χρυσού τροποποιημένα με πολυμερισμένα κυστίδια. Τα νανοσωματίδια χρυσού (GNPs) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών οπτικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες μπορούν να μετρηθούν στην περιοχή του ορατού και του κοντινού υπερύθρου φάσματος, ενώ μπορούν να μεταβληθούν μέσω μίας σειράς παραμέτρων όπως είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, το σχήμα, ο βαθμός συσσωμάτωσης και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζονται. Η τιμή της απορροφήσεως τους είναι ευαίσθητη ως προς την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και γι αυτό το χρώμα των διαλυμάτων τους μεταβάλλεται ανάλογα με το βαθμό συσσωμάτωσης των GNPs.

Στο τελευταίο μέρος της παρούσας διατριβής, εξετάστηκε η έλξη που παρουσιάζουν οι επιφανειακές μεμβράνες των πολυμερισμένων κυστιδίων για μεταλλικά ιόντα και η αξιοποίηση της ιδιότητας τους αυτής ως μέσο για τη ταυτόχρονη απομόνωση και προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Έτσι επετεύχθη η απομόνωση και ο διαχωρισμός ιόντων αντιμονίου από περιβαλλοντικά δείγματα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

## ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ(III) ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΕΝΩΝ ΚΥΣΤΙΔΙΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ



## 8. Εισαγωγή

Ο διαχωρισμός χωρίς τη χρήση διαλυτών αποτελεί σήμερα ένα από τα πιο σημαντικά πεδία για τη χημική ανάλυση με ένα συνεχώς αυξανόμενο αριθμό δημοσιεύσεων αφιερωμένων στην ανάπτυξη, διαφοροποίηση και βελτιστοποίηση τεχνικών και συστημάτων που ελαχιστοποιούν ή και εξαλείφουν την ανάγκη για χρήση οργανικών διαλυτών για την απομόνωση και διαχωρισμό διαφόρων στοιχείων και ενώσεων. Ανάμεσα στις πιο δημοφιλείς μεθόδους, ο μικροδιαχωρισμός στην υγρή φάση και ο μικροδιαχωρισμός μονής σταγόνας, μόλις πρόσφατα προσέλκυσαν το ενδιαφέρον των ερευνητών ως πιθανές μέθοδοι για την επίτευξη αυτού του είδους των διαχωρισμών. (Lee *et al.* 2008, Xu *et al.* 2007) Μέχρι σήμερα, παρά τη πληθώρα μορίων που μπορούν να οδηγήσουν σε φάσεις συγκαταβύθισης, (λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, συνθετικά πολυμερή και άλλα) (Ishii *et al.* 1995, Langmuir, Ringsdorf *et al.* 1998, Saegusa and Ishii 2002, Gander *et al.* 2002), η χρήση ενός αφυδατικού μέσου (άλας, pH, θερμοκρασία) που ευνοεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων ή φορτισμένων μακρομορίων, κυριαρχεί στις εφαρμογές της συγκαταβύθισης στο χώρο της αναλυτικής χημείας. Μία πιθανή εξήγηση μπορεί να αναζητηθεί στη δυσκολία η οποία υπάρχει στο να υπάρξουν λειτουργικές φάσεις συγκαταβύθισης οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν διακριτό διαχωρισμό των φάσεων και παράλληλα ικανοποιητικό διαχωρισμό των αναλυτών. Πάνω στο αντικείμενο αυτό, η χρήση μέσων συγκαταβύθισης όπως τα μικκύλια από αλκυλοτριμέθυλαμμώνιο με παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ηλεκτρολυτών (όπως  $400 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ ) (Jin *et al.* 1999), η παρακινούμενη από οξέα συγκαταβύθιση άλκυλο θεικών και θειούχων ενώσεων (Casero *et al.* 1999), ο σχηματισμός μεμβρανωδών φάσεων μεταξύ ανιονικών επιφανειοδραστικών και αλκαλικών μεταλλικών γαιών, (Giokas *et al.* 2004) άλκυλοκαρβοξυλικά οξέα με τη προσθήκη αλάτων του τέτραβούτυλοαμμωνίου, (Ruiz *et al.* 2006) συγκαταβυθίσεις υπό τη παρουσία αντιστρεπτών μικκυλίων και τέτραύδροφουράνιου, (Ruiz *et al.* 2007) έχουν αναφερθεί ως μέσα για την επίτευξη διαχωρισμού χωρίς τη χρήση διαλύτη. Σε εξάρτηση με το χρησιμοποιούμενο σύστημα, ο καταμερισμός του αναλύτη ελέγχεται είτε μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων στο μη πολικό πυρήνα του κυστιδίου, είτε με



ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με την υδρόφιλη ομάδα στο μόριο, είτε λόγω και των δύο φαινομένων.

Παρόλη τη πληθώρα που υπάρχει στη βιβλιογραφία σχετικά με τα μέσα καταβύθισης και τα κυστίδια, η χημεία των πολυμερισμένων κυστιδίων σε συνάρτηση με τις αναλυτικές μεθόδους διαχωρισμού και απομόνωσης έχει σε μεγάλο βαθμό παραβλεφθεί. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι αρκετά επιφανειοδραστικά έχουν μη κορεσμένα σημεία στην ανθρακική τους αλυσίδα και μπορούν να πολυμεριστούν με μια ποικιλία μεθόδων, τοποθετώντας τα ακόρεστα κέντρα τους σε κατάλληλα σημεία ώστε να είναι δυνατό να επιτευχθεί πολυμερισμός. (Guo *et al.* 1992) Η έναρξη του πολυμερισμού με τη χρήση ελεύθερων ριζών προκαλεί μία αλυσιδωτή αντίδραση η οποία καταλήγει στη σύνδεση των επιφανειοδραστικών μορίων στα σημεία που είναι ακόρεστα. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, η μακροσκοπική διάταξη του συστήματος δεν επηρεάζεται από τον πολυμερισμό, ο οποίος καταλήγει στο σχηματισμό μιας μικροσκοπικής ‘πλαστικής σακούλας’ (Guo *et al.* 1992). Αυτές οι μοριακές σακούλες έχουν τρία βασικά χαρακτηριστικά που τις κάνουν ιδιαίτερα ελκυστικές για αναλυτικές εφαρμογές σε συστήματα διαχωρισμών. Το πρώτο είναι το ότι οι πολυμερισμένες μεμβράνες είναι λιγότερο διαβλητές από ιόντα σε σχέση με τις μη πολυμερισμένες, έτσι διαχεόμενη εισχώρηση ή απώλεια ιόντων είναι δυνατό να περιοριστεί στο ελάχιστο. Το δεύτερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι η επιφάνεια ενός πολυμερισμένου κυστιδίου μπορεί να τροποποιηθεί χημικά, για να ευνοηθούν οι δεσμεύσεις συγκεκριμένων συμπλόκων, ενώ το τρίτο είναι ότι το επιφανειακό φορτίο των κυστιδίων μπορεί εύκολα να ελεγχθεί μεταβάλλοντας είτε τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση, είτε μεταβάλλοντας τις αναλογίες των τριών τύπων των μονομερών (θετικά, αρνητικά ή ουδέτερα φορτισμένα) τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό του πολυμερούς συστήματος, επιτρέποντας κατά αυτό τον τρόπο έναν καλύτερο έλεγχο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του αναλύτη και του πολυμερισμένου κυστιδίου.

Παρόλη την υψηλή ευελιξία που παρουσιάζουν, υπάρχει έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τις αναλυτικές εφαρμογές των πολυμερισμένων κυστιδίων. Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει τη δυνατότητα κυστιδίων που απορροφούν μέταλλα (MSVs, metal sorbing vesicles), τα οποία μιμούνται σε ικανοποιητικό βαθμό τις δομικές και λειτουργικές ιδιότητες των κυτταρικών μεμβρανών, για τη δέσμευση μετάλλων χάρη στη

χημική διαφοροποίηση πολυμερισμένων κυστιδίων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός λιπόφιλου μεταφορέα των μεταλλικών ιόντων κατά μήκος του διπλού στρώματος του κυστιδίου, ο οποίος εξυπηρετεί ως φορέας του μεταλλικού ιόντος διαμέσου του διπλού λιπιδιακού στρώματος. (Shamsai *et al.* 1997, Stanish and Monbouquette, 2000) Ωστόσο τα MSVs περιορίζονται από το γεγονός ότι δε μπορούν να δεσμεύσουν μεταλλικά ιόντα για τα οποία ο φορέας δε παρουσιάζει έλξη ενώ δεν έχουν χώρο για μεταλλικά ιόντα που ο χηλικός παράγοντας δε μπορεί να δεσμεύσει. Εντέλει, παρόλο που ορισμένα συστήματα φαίνεται ότι πληρούν και τις δύο προϋποθέσεις, δεν υπάρχουν στοιχεία που να αποδεικνύουν μέχρι στιγμής τη χρήση τους σε αναλυτικές εφαρμογές.

Λαμβάνοντας υπόψη την έλλειψη εργασιών με αναλυτικές εφαρμογές των πολυμερισμένων κυστιδίων, η μελέτη αυτή περιγράφει τη πρώτη αναλυτική εφαρμογή των πολυμερισμένων κυστιδιακών φάσεων. Όλες οι παράμετροι οι οποίες σχετίζονται με τη σύνθεση των πολυμερισμένων κυστιδιακών συστημάτων και η ικανότητα τους να εξάγουν μεταλλικά ιόντα από περιβαλλοντικά δείγματα ερευνήθηκαν ενδελεχώς. Αποδείχθηκε ότι η περιορισμένη διαπερατότητα που παρουσιάζει η επιφανειακή μεμβράνη η οποία σχηματίζεται από τα πολυμερισμένα κυστίδια έναντι μεταλλικών ιόντων με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη από το μέγεθος του κενού χώρου που υπάρχει στο εσωτερικό των κυστιδίων, προσφέρει ένα μοναδικό και σταθερό μικρο-περιβάλλον το οποίο είναι κατάλληλο για τον εκλεκτικό και άνευ χρήσεως ειδικού αντιδραστηρίου προσδιορισμό του χρωμίου(III). Η αλληλεπίδραση της μεμβράνης του πολυμερούς με υδατοδιαλυτά και μη χηλικά συστήματα επίσης αποτέλεσε μία από τις παραμέτρους που ερευνήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Από καθαρά αναλυτική σκοπιά, αυτή είναι η πρώτη εργασία η οποία αναφέρει την εφαρμογή πολυμερισμένων κυστιδίων για την απομόνωση και τον εκλεκτικό διαχωρισμό με τη χρήση της συγκαταβύθισης από υδατικά διαλύματα.

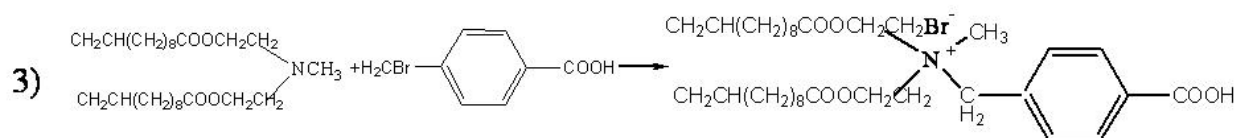
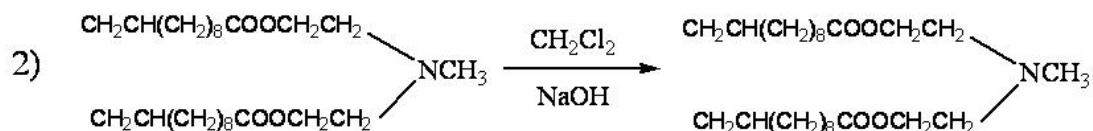
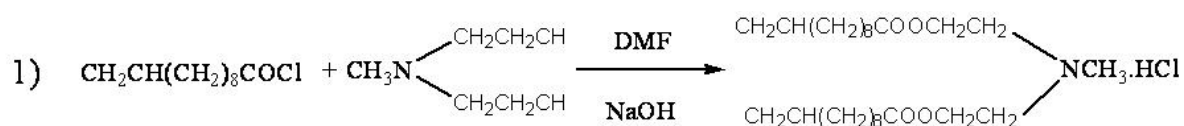
## 8.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία εκτός και εάν αυτό δηλώνεται. Υδατικά διαλύματα σταθερής συγκέντρωσης παρασκευάστηκαν με κατάλληλες ποσότητες από τα αντιδραστήρια  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, Αθήνα, Ελλάδα, 99.99%) και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Sigma-Aldrich, min 99.5%) σε διπλά αποσταγμένο νερό. Τα αντιδραστήρια 10-Undecenoyl chloride (Sigma-Aldrich) *N*-methyliminobis(ethanol) (Fluka Chemie AG, Switzerland), dimethylformamide (Merck, Darmstadt, Germany), ethyl acetate (Merck), diethyl ether (Merck), NaOH (Merck),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Merck), και *R*-bromo-*p*-toluic acid (Fluka) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του (4-carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammonium bromide μονομερούς, χωρίς περαιτέρω διεργασίες καθαρισμού από τυχόν προσμίξεις. Διάλυμα Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) Sigma (99.0%) παρασκευάστηκε με διπλά αποσταγμένο νερό (10%, w/v) ενώ το διάλυμα της 8-hydroxyquinoline (8-HQ) παρασκευάστηκε σε μεθανόλη καθαρότητας 99.8% (Carlo Erba) λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας του σε νερό. Το χουμικό οξύ αγοράστηκε από Fluka και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

## 8.2 Σύνθεση του μονομερούς (4-Carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammonium Bromide (4-CBUAB) ( Διάγραμμα 8.1)

Τα πολυμερισμένα κυστίδια συντέθηκαν ακολουθώντας την μέθοδο η οποία αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Guo (Guo *et al.* 1992). Συγκεκριμένα ποσότητα του 10-undecenoyl chloride (44.7g, 0.22 mol) προστίθεται σε διάλυμα 80 ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) στο οποίο προηγουμένως έχουν διαλυθεί 11.9g αιθανολικού διαλύματος *N*-methyliminobis. Το διάλυμα αφήνεται στο περιβάλλον για μία ώρα και το προϊόν κρυσταλλώνεται απότομα. Στη συνέχεια προστίθενται 250 ml διεθλαιθέρα, το μίγμα ψύχεται στους  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  και διηθείται. Το στερεό προϊόν ανακρυσταλλώνεται με τη χρήση οξικού αιθυλεστέρα δίνοντας 43.8g (90% απόδοση) του άλατος bis[2-(10-undecenoyloxycarbonyl)ethyl]methylamine hydrochloride (7HCl).

Ποσότητα 2.44g (5 mmol) του υδροχλωρικού άλατος διαλυτοποιείται σε μίγμα 30 ml καυστικού νατρίου 1N και 40 ml διχλωρομεθάνιου. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, στην υγρή αμίνη που προκύπτει προστίθεται ποσότητα του οξέος R-bromo-*p*-toluic σε αναλογία 1.00/1.25 mol. Το αντιδρών μίγμα στη συνέχεια υφίσταται reflux για 12 ώρες σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (συνεχής παροχή αργού στο αντιδρών σύστημα). Το στερεό προϊόν ανακρυσταλλώνεται με διχλωρομεθάνιο, με τελικό προϊόν ένα κολλώδες κίτρινου χρώματος στερεό με σημείο τήξεως ανάμεσα τους 55 και 62 °C και απόδοση αντιδράσεως της τάξεως του ~55%.



**Διάγραμμα 8.1.** Συνθετική πορεία του (4-CBUAB).

### **8.3 Σχηματισμός των κυστιδίων**

Ο σχηματισμός των κυστιδίων (διαδικασία πολυμερισμού) πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη των 20 ml χρησιμοποιώντας σύστημα υπερήχων σε διάταξη συνεχούς λειτουργίας. Η χρήση των υπερήχων διήρκεσε 15 λεπτά, ώστε να μετασχηματίσει το ετερογενές διάλυμα του μονομερούς σε ένα ομογενές κολλοειδές διάλυμα χρώματος πολύ ανοιχτού γαλάζιου. Μετά τους υπέρηχους το διάλυμα του μονομερούς μεταφέρεται σε σωλήνα quartz και υφίσταται πολυμερισμό με ακτινοβολία από λάμπα Uv η οποία λειτουργεί στα 450 Watt για χρονική διάρκεια της τάξεως των 8-10 ωρών.

### **8.4 Οργανολογία**

Για τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη ατομικής απορρόφησης (GFAAS) της εταιρείας Shimadzu και συγκεκριμένα το μοντέλο AA-6800 με λυχνία κοίλης καθόδου η οποία λειτουργεί στα 10 mA, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.90 nm. Η ατμοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιούνται σε φούρνο γραφίτη Shimadzu GFA-6500 με τη χρήση πυρολυτικών σωληνίσκων από γραφίτη. Επίσης πάρθηκαν φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας του πολυμερισμένου κυστιδίου σε παστίλιες KBr ενώ η μέτρηση του IR πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου ακτινοβολίας τύπου Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR. Οι μετρήσεις υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση κυψελίδων quartz διαδρομής 1 cm, σε φασματοφωτόμετρο τύπου Jenway 6405 UV/vis. Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε pHμέτρο τύπου WTW 552, με υάλινο ηλεκτρόδιο.

### **8.5 Δειγματοληψία**

Τα περιβαλλοντικά δείγματα συλλέχθηκαν σε υάλινες φιάλες από τέσσερα ποτάμια της κεντρικής Μακεδονίας, και συγκεκριμένα από το Λουδία, τον Αλιάκμονα, τον Αξιό και τον Εδεσσαίο. Τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρο τύπου Whatman No. 40 (0.45

μm) για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και στη συνέχεια αποθηκεύθηκαν στους 4 °C σε σκούρου χρώματος φιάλες.

### **8.6 Προκατεργασία των δειγμάτων πριν τη λήψη μετρήσεων**

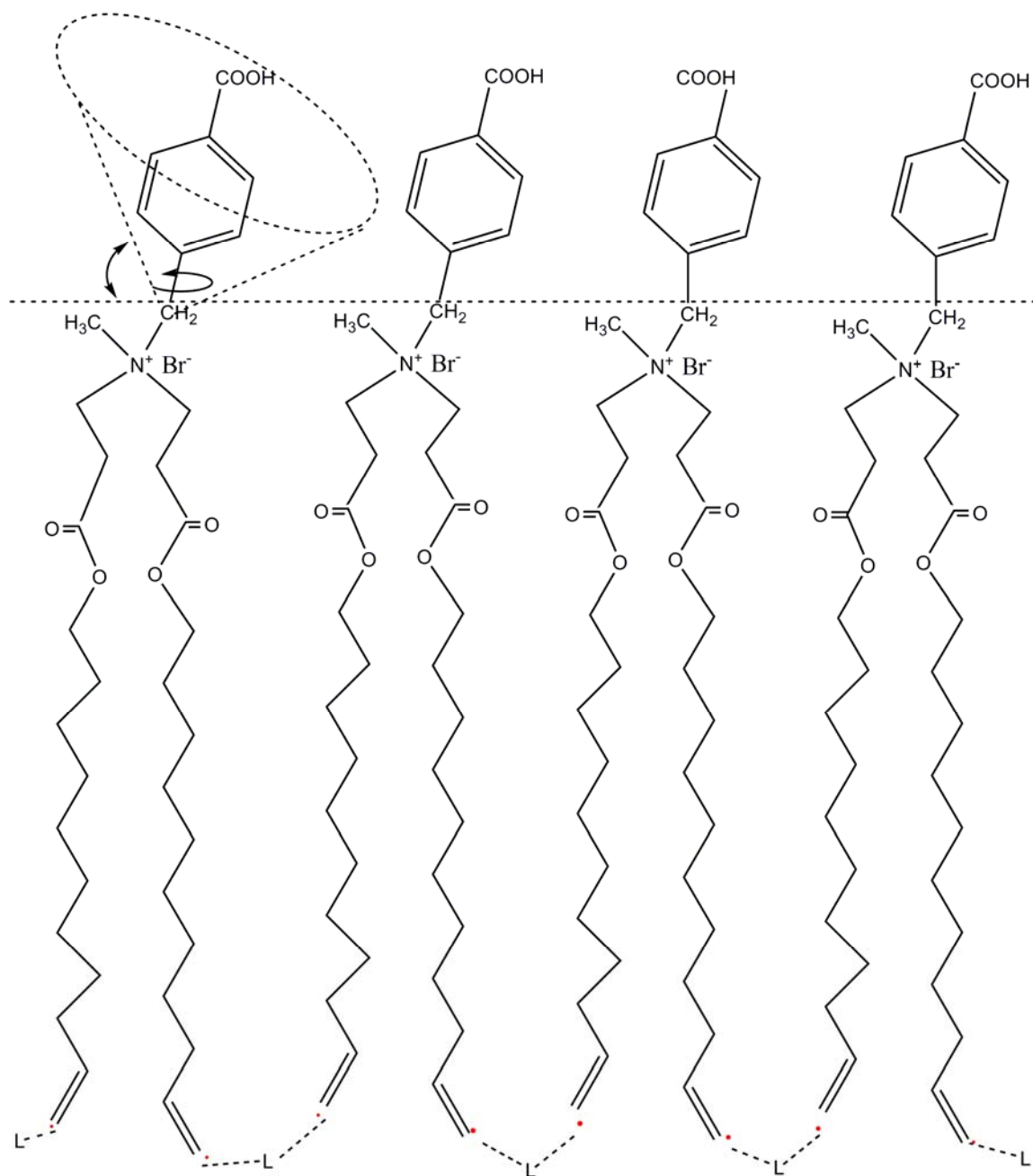
Η τυπική πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων πριν από τις μετρήσεις ήταν η εξής: Πάρθηκαν 10 mL υδατικού δείγματος τα οποία περιείχαν χρώμιο με τη μορφή  $\text{Cr}^{3+}$  και/ή  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) σε ένα εύρος 1-50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Στα δείγματα αυτά αρχικά προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα KCl για τη ρύθμιση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Ακολούθησε η προσθήκη ποσότητας του πολυμερισμένου κυστιδίου 4-CBUAB και 50  $\mu\text{L}$  HCl για τη ρύθμιση της τιμής του pH στη βέλτιστη τιμή του 4. Το μείγμα αναδεύθηκε και αφέθηκε για 15 λεπτά προκειμένου να περατωθεί η αντίδραση σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στη θερμοκρασία των 50°C. Ο διαχωρισμός των φάσεων επιτεύχθηκε στη συνέχεια με φυγοκέντρηση των δειγμάτων για 20 λεπτά στις 4000 στροφές/λεπτό. Η υδατική φάση απορρίφθηκε, ενώ στο στερεό υπόλειμμα προστέθηκε μεθανολικό διάλυμα νιτρικού οξέος 1 M για τη διάσπαση της κυστιδιακής δομής. Είκοσι μικρόλιτρα του προκύπτοντος διαλύματος εισέρχονταν στον ατμοποιητή της ατομικής απορρόφησης για τη πραγματοποίηση των μετρήσεων.

### **8.7 Χαρακτηρισμός του πολυμερισμένου κυστιδίου**

Ο πολυμερισμός του επιφανειοδραστικού μπορεί να πραγματοποιηθεί όταν οι ακόρεστοι δεσμοί που υπάρχουν στην ανθρακική αλυσίδα μπορούν να ενωθούν στα σημεία της παρουσίας τους. Επίσης ο τρόπος με τον οποίο τα μόρια μπορούν να συνδεθούν στις πολυμερισμένες αλυσίδες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό και τη θέση των αντιδρώντων ομάδων του κάθε μονομερούς όπως και από τη διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να ξεκινήσει ο πολυμερισμός. Στην προκειμένη περίπτωση, τα επιφανειοδραστικά μονομερή διεγείρονται φωτοχημικά κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας UV, προκαλώντας κατά αυτό τον τρόπο το σχηματισμό μίας ενεργοποιημένης ομάδας  $\text{CH}_2=\text{CH}_2^*$  (ρίζας), η οποία και συμμετέχει στη διαδικασία του πολυμερισμού. (Σχήμα 8.1). Από τη στιγμή που τα εξεταζόμενα μονομερή έχουν τις

ενεργές τους ομάδες στο υδρόφοβο άκρο της αμφίφυλης αλυσίδας, το γεγονός αυτό καθιστά τη διαδικασία της διασταυρούμενης σύνδεσης των μονομερών αδύνατη, οπότε υποθέσαμε ότι ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με γραμμική σύνδεση των μονομερών. Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα μονομερή στη πολυμερή αλυσίδα είναι ιδιαίτερα σημαντικός, λόγω του ότι η γραμμική σύνδεση οδηγεί σε μικρές αλλαγές στις ιδιότητες του διπλού στρώματος του πολυμερούς, ενώ αντίθετα η διασταυρούμενη σύνδεση των μονομερών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές διαφοροποιήσεις και να μειώσει σε μεγάλο βαθμό τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα της μεμβράνης του διπλού στρώματος του πολυμερισμένου κυστιδίου (O'Brien *et al.* 1998). Η προκαλούμενη από τον πολυμερισμό μείωση της διαπερατότητας σχετίζεται με μία παράλληλη αύξηση της χημικής σταθερότητας των κυστιδίων, η οποία παρατηρείται μέσω της αυξανόμενης αντοχής που παρουσιάζουν τα κυστίδια στην αποσύνθεση τους λόγω της παρουσίας άλλων επιφανειοδραστικών ουσιών ή οργανικών διαλυτών. (Sisson *et al.* 1996)

Πειραματικά, η γραμμική σύνδεση των μονομερών στο πολυμερές μας αποδείχθηκε με την προσθήκη Triton X-114 (0-2.5%, w/v) και μεθανόλης (0-50%, v/v), σε υδατικό διάλυμα του πολυμερισμένου κυστιδίου (0.6%, w/v). Η απορρόφηση των διαλυμάτων αυτών μετρήθηκε στα 525 nm. Συγκεκριμένα, η παρουσία μεθανόλης σε ποσότητες της τάξεως του <20% (v/v), προκάλεσε έντονη μείωση στο σήμα της απορρόφησης, η οποία υπερέβαινε το 50%. Με παρόμοιο τρόπο, η προσθήκη μόνο 0.5% (w/v) Triton X-114, ήταν επαρκής να μειώσει το σήμα της απορρόφησης του διαλύματος σε ποσοστό της τάξεως του 88.7%. Τα δεδομένα αυτά αποδεικνύουν ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια είναι επιρρεπή στην αποσύνθεση παρουσία διαλυμάτων μικρής συγκεντρώσεως αλκοόλης και μη ιοντικών επιφανειοδραστικών, αποδεικνύοντας κατά αυτό τον τρόπο την απουσία διασταυρούμενων συνδέσεων μεταξύ των μονομερών. (Guo *et al.* 1992)



**Σχήμα 8.1.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του πολυμερούς το οποίο σχηματίζεται από τα μονομερή 4-CBUAB, με το σχηματισμό δεσμών μεταξύ των ενεργών ομάδων (ριζών) που υπάρχουν στο τέλος της ανθρακικής αλυσίδας.

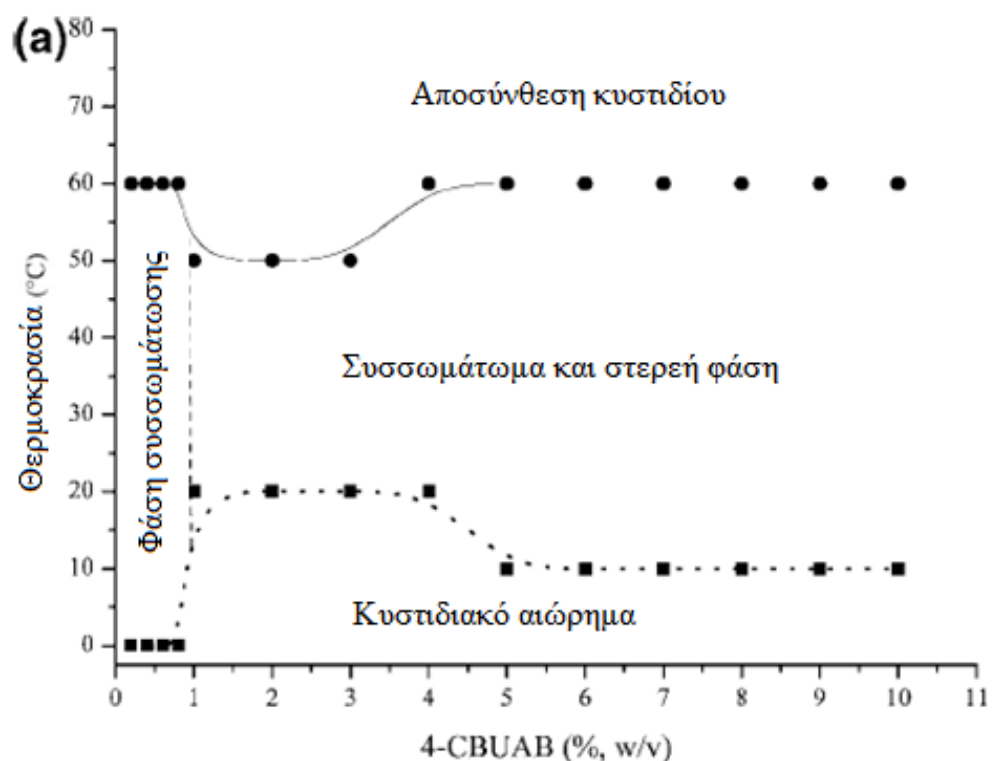


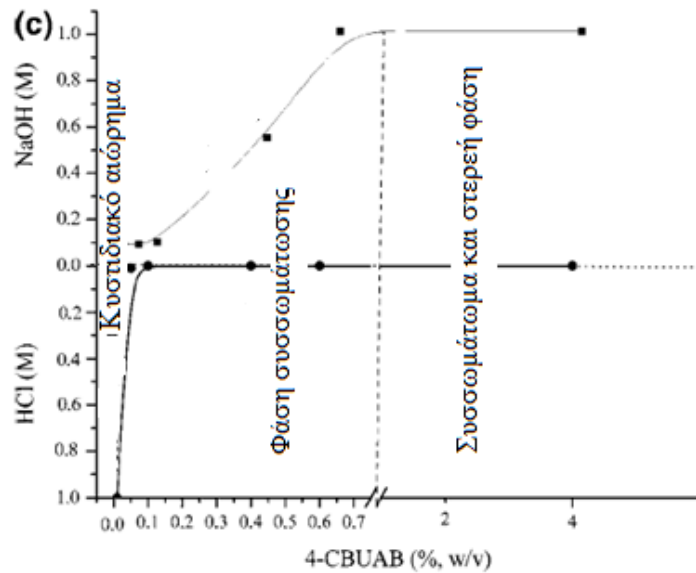
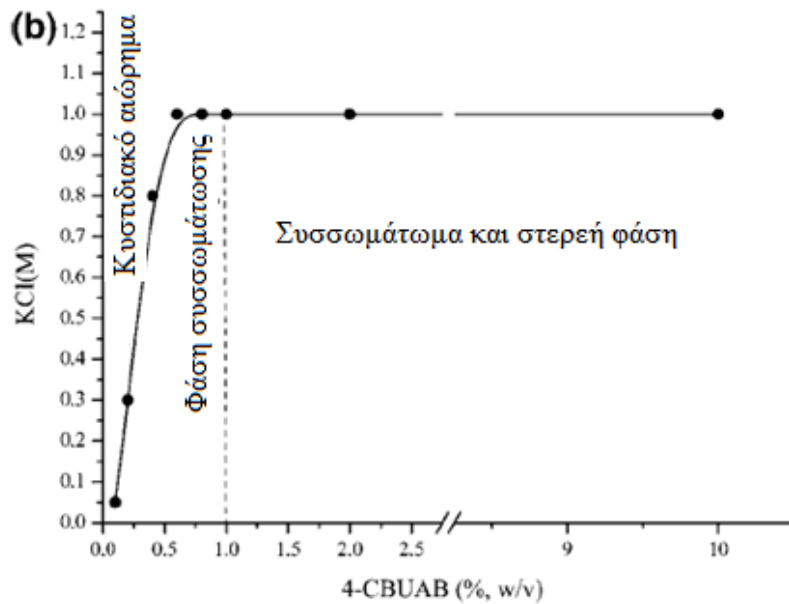
## 8.8 Διερεύνηση της διεργασίας συσσωμάτωσης των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB

Η συσσωμάτωση των πολυμερισμένων κυστιδίων πραγματοποιείται στιγμιαία όταν αυτά προστίθενται στο υδατικό διάλυμα, σχηματίζοντας ένα θολό διάλυμα. Για τη πλήρη διερεύνηση της συμπεριφοράς των συσσωματωμάτων του πολυμερισμού κυστιδίου μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικές παράμετροι: η συγκέντρωση του κυστιδίου, η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς και καταγράφηκαν και τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεως. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η ιοντική ισχύς διαπιστώθηκε ότι παίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για τον προσανατολισμό των πολυμερισμένων ομάδων που υπάρχουν στην κεφαλή του κυστιδίου. (Makino *et al.* 1991) Το (Σχήμα 8.2α) δίνει το διάγραμμα φάσεως της συγκέντρωσης του πολυμερισμένου κυστιδίου σε σχέση με τη θερμοκρασία απουσία ρυθμιστών του pH και της ιοντικής ισχύος. Παρατηρούνται τρεις διαφορετικές περιοχές, οι οποίες αναφέρονται σε μία περιοχή κυστιδιακού αιωρήματος, συσσωματώματος και μίας φάσης όπου υπάρχει συνύπαρξη συσσωματώματος και στερεής φάσης. Όπως φαίνεται από το (Σχήμα 8.2α) σε συγκεντρώσεις κυστιδίου της τάξεως του 1% (w/v) και κάτω, η φάση του συσσωματώματος διατηρείται για ένα σχετικά μεγάλο εύρος θερμοκρασιακών τιμών (0-60 °C). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60 °C, τα κυστίδια αρχίζουν και αποσυντίθενται λόγω του ότι το σημείο τήξεώς τους είναι μικρότερο των 62 °C ( Guo *et al.* 1992). Αυτά τα δεδομένα αποδεικνύουν ότι η περιοχή στην οποία τα πολυμερισμένα κυστίδια υπάρχουν με τη μορφή συσσωματωμάτων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μπορεί να βρει αναλυτικές εφαρμογές. Η συμπεριφορά του διαλύματος του πολυμερισμένου κυστιδίου σε αυξανόμενες τιμές ιοντικής ισχύος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζεται στο (Σχήμα 8.2β). Είναι προφανές ότι η περιοχή η οποία αντιστοιχεί σε συσσωματωμένη μορφή των πολυμερισμένων κυστιδίων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μπορούν να υπάρξουν αναλυτικές εφαρμογές, αποδεικνύοντας κατά αυτό τον τρόπο ότι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη διαχωρισμού μπορεί να επιτευχθεί για ένα μεγάλο εύρος τιμών αλατότητας, οι οποίες εξαρτώνται από τις ιδιότητες του επιλεγόμενου αναλύτη.

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκεντρώσεως των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου στο διαχωρισμό φάσεων, αραιά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και

καυστικού νατρίου προστέθηκαν σε υδατικά διαλύματα πολυμερισμένου 4-CBUAB. (Σχήμα 8.2γ) Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη HCl οδηγεί σε μία σταδιακή αύξηση στην απορρόφηση του διαλύματος, πιθανώς λόγω της μείωσης της διαλυτότητας των συσσωματωμάτων, γεγονός που ενισχύει το διαχωρισμό των φάσεων. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη διαλύματος NaOH οδήγησε σε μία σταδιακή μείωση στις τιμές απορρόφησης του διαλύματος (σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα του πολυμερούς), καθιστώντας κατά αυτό τον τρόπο το διαχωρισμό φάσεων αρκετά δύσκολο. Παρόλα αυτά η περιοχή που αντιστοιχούσε σε συσσωματώματα των πολυμερισμένων κυστιδίων παρουσία υδροχλωρίου και καυστικού νατρίου ήταν αρκετά μεγάλη προκειμένου να βρει αναλυτικές εφαρμογές, δείχνοντας κατά αυτό τον τρόπο ότι τόσο όξινης όσο και βασικές μορφές αναλυόμενων ουσιών μπορούσαν να διαχωριστούν με τη προτεινόμενη μέθοδο.





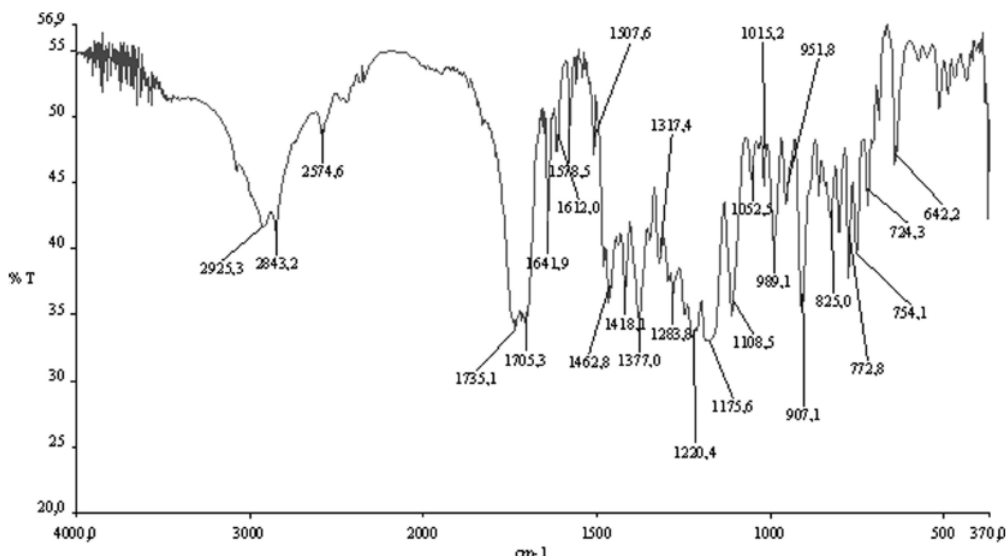
**Σχήμα 8.2.** Διαγράμματα φάσεως υδατικών διαλυμάτων των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB σε συνάρτηση με α) θερμοκρασία, β) ιοντική ισχύ και γ) pH. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα όρια διαχωρισμού αναμεσα στις περιοχές όπου υπάρχουν μόνο συσσωμάτωματα και στις περιοχές όπου τα συσσωμάτωματα συνυπάρχουν με στερεά σωματίδια.

## 8.9 Αντικείμενο και επεξήγηση του μηχανισμού διαχωρισμού των συσσωματωμένων πολυμερισμένων κυστιδίων

Οι αναλυτικές εφαρμογές της συσσωματωμένης φάσης αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας στην ανάλυση οργανικών συμπλόκων και σε πολύ μικρότερο βαθμό μεταλλικών ιόντων κατά το παρελθόν (Casero *et al.* 1999, Giokas *et al.* 2004, Ruiz *et al.* 2006, Ruiz *et al.* 2007). Σε παλαιότερες μελέτες του εργαστηρίου μας παρουσιάστηκε η δυνατότητα της χρήσης ανιονικών πολυμερών για το διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα εκμεταλλευόμενοι είτε τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται, είτε τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, είτε και τα δύο αυτά φαινόμενα (Giokas *et al.* 2004, Tsogas *et al.* 2004). Για την αξιολόγηση της δυνατότητας του παρόντος πολυμερούς να διαχωρίζει μέταλλα από υδατικά διαλύματα, μελετήθηκε αρχικά μια πληθώρα μεταλλικών κατιόντων, όπως τα  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , και  $\text{Al}^{3+}$ . Για το σκοπό αυτό ετοιμάστηκαν μία σειρά από υδατικά διαλύματα των μετάλλων αυτών με συγκεντρώσεις της τάξεως του  $1\text{-}20 \mu\text{g L}^{-1}$  και κατεργάσθησαν με την αναλυτική πορεία η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως. Η προκύπτουσα κυστιδιακή φάση επαναδιαλύθηκε σε διάλυμα μεθανόλης/ $\text{HNO}_3$  1M και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη. Από τις μετρήσεις αυτές εν τέλει διαπιστώθηκε η απουσία όλων των μεταλλικών ειδών, με εξαίρεση το  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , όπου τα ποσοστά επανάκτησης ήταν της τάξεως του 79 και 12.5% αντίστοιχα.

Αρχικά θεωρήθηκε ότι η αιτία για τη παρατηρούμενη εκλεκτικότητα ως προς τα δύο αυτά μεταλλικά κατιόντα αποτελούσαν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονταν μεταξύ των θετικά φορτισμένων μεταλλικών ιόντων και των αρνητικά φορτισμένων καρβοξυλικών οξέων που βρίσκονταν στο άκρο του ενεργού κέντρου των πολυμερισμένων μονομερών του κυστιδίου. Σε μία προσπάθεια περαιτέρω μελέτης και απόδειξης του προτεινόμενου μηχανισμού, πάρθηκαν φάσματα IR του πολυμερούς τόσο πριν όσο και μετά τη διεργασία διαχωρισμού του μετάλλου. Από τη σύγκριση των φασμάτων υπερόθρου που προέκυψαν, διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρξαν διαφοροποιήσεις μεταξύ των τιμών του μήκους κύματος των καρβόξυλο-υδροξυλομάδων ( $2582$  και  $2447 \text{ cm}^{-1}$ ) όπως και για την ομάδα  $\text{RCH}_3\text{N}^+$  ( $1317$ ,  $1276$ ,  $1227$ , και  $1171 \text{ cm}^{-1}$ ). Επιπλέον οι

χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο δεσμό Cr-O ( $832.9\text{ cm}^{-1}$ ) και Cr-N ( $1247\text{ cm}^{-1}$ ) απουσιάζουν παντελώς, (Σχήμα 8.3) γεγονός που αποδεικνύει ότι αλληλεπιδράσεις αυτού του είδους εντέλει απουσιάζουν. Χρησιμοποιώντας ως βάση τα ευρήματα αυτά, η σύμπλεξη των κατιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  με το πολυμερισμένο κυστιδίο ως επεξηγηματικός μηχανισμός απορρίφθηκε.

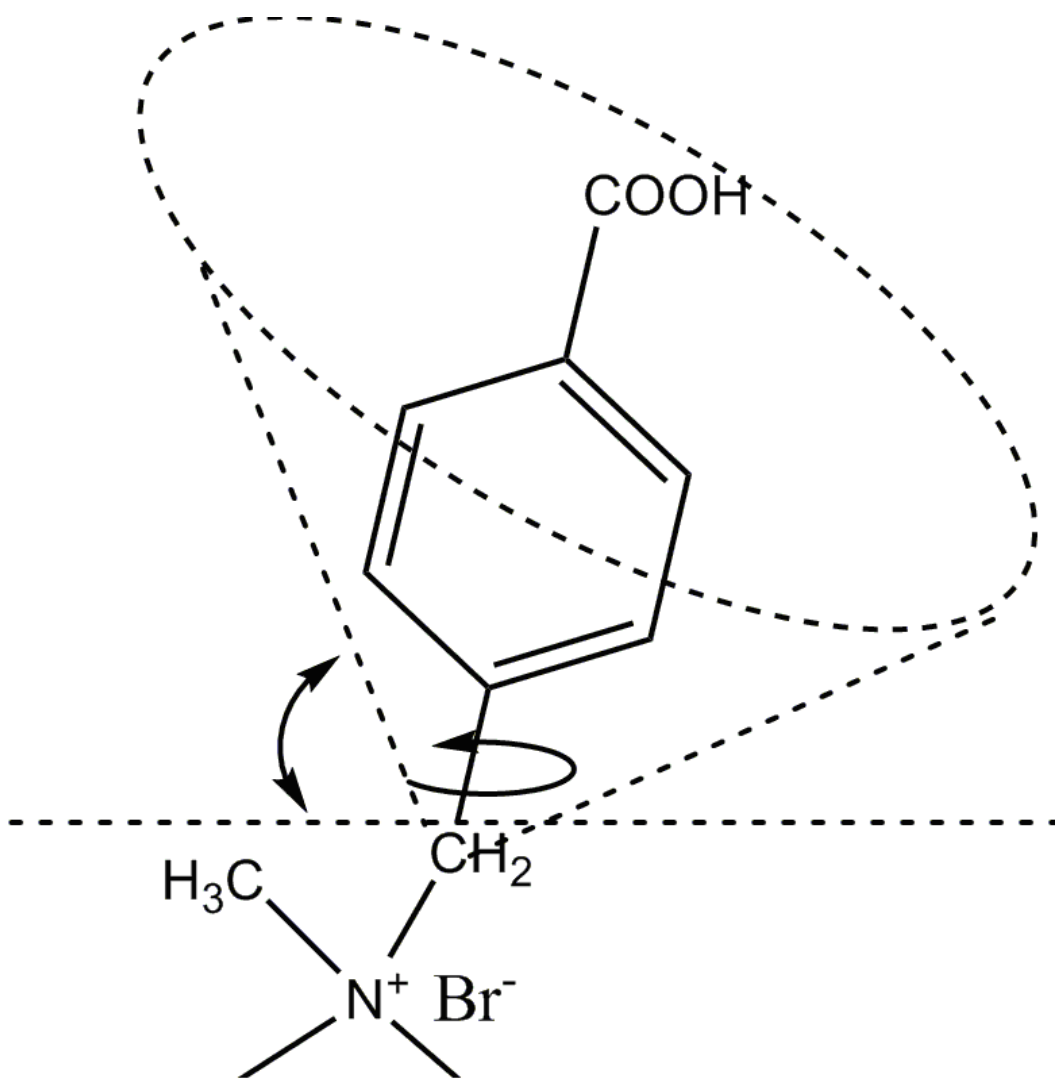


**Σχήμα 8.3.** Φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας του πολυμερισμένου κυστιδίου 4-CBUAB μετά τη δέσμευση  $5\ \mu\text{g L}^{-1}\ \text{Cr}^{3+}$ .

Δύο ήταν τα σημαντικά στοιχεία τα οποία οδήγησαν στην ερμηνεία του μηχανισμού αλληλεπίδρασης του χρωμίου(III) με το πολυμερισμένο κυστιδίο. Το πρώτο ήταν η δυνατότητα των πολυμερισμένων σωματιδίων να διαχωρίζουν τρισθενή μεταλλικά ιόντα με μικρή ιοντική ακτίνα και το δεύτερο η εκλεκτικότητα προς το  $\text{Cr}^{3+}$  και όχι το  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα διπλοστρωματικά σωματίδια έχουν επαρκή χαμηλή διαπερατότητα ώστε τα μεταφορικά συστήματα στη μεμβράνη τους να μπορούν να διατηρούν ικανοποιητικό αριθμό ιόντων ή πολωμένων διαλυτοποιημένων σωματιδίων έναντι μιας σημαντικής διαρροής. Η χαμηλή διαπερατότητα αντικατοπτρίζει τον νόμο της ενέργειας του Born για τη διαλυτοποίηση ενός ιόντος ή ενός δίπολου στο εσωτερικό του χαμηλής διηλεκτρικής ισχύος υδρογονάνθρακα, ενός ενεργειακού όρου τόσο ισχυρού που ουσιαστικά αντιπροσωπεύει ένα αδιαπέραστο ενεργειακό φράγμα. (Tsogas *et al.* 2004) Παρόλα αυτά αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ότι διακυμάνσεις στις δομή του

διπλού στρώματος οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες όπως είναι μεταβολές στη θερμοκρασία, μπορούν να δημιουργήσουν προσωρινά φαινόμενα που μπορούν να διαπεράσουν τα ηλεκτροστατικά και διαλυτόφοβα ενεργειακά εμπόδια. (Parsegian 1969) Πιο συγκεκριμένα, λεπτότερα διπλά στρώματα παρουσιάζουν πολλά φαινόμενα άρσης των ενεργειακών παρεμποδίσεων, τα οποία και επιτρέπουν την εύκολη διαπερατότητα τους από μικρά σε μέγεθος ιόντα, σε αντίθεση με παχύτερα διπλά στρώματα όπου τα φαινόμενα αυτά απαντούν σε τόσο μικρό αριθμό που καθιστούν τους μηχανισμούς διαχωρισμού να κυριαρχούν επί της ιοντικής ροής. (Volkov *et al.* 1997) Υποθέσαμε ότι η σταδιακή ενυδάτωση των κυστιδιακών διπλών στρωμάτων οδηγεί στη πλήρωση με νερό των ιδιαίτερα πολωμένων κενών που υπάρχουν στο εσωτερικό της δομής του κυστιδίου (Suwalskya *et al.* 2008). Έτσι όταν είναι πλήρως ενυδατωμένο και σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της κύριας μετάβασης, υπάρχει αύξηση στην επαναληπτικότητα του διπλού στρώματος. Αυτή η κατάσταση ευνοεί την ενσωμάτωση μεταλλικών ιόντων με μικρή ιοντική ακτίνα (σε εξάρτηση βέβαια με την ακτίνα των ενυδατωμένων μορφών τους), μέσω του ισχυρά φορτισμένου ενδιάμεσου των στρωμάτων χώρου, στα σημεία όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μετάβασης. Στις συνθήκες όπου πραγματοποιήθηκαν οι αναφερόμενες αναλύσεις, το  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  είναι κατά πάσα πιθανότητα το κυρίαρχο είδος του Cr ( $\approx 0.75 \text{ \AA}$ ), ενώ ο σίδηρος ( $\approx 0.74 \text{ \AA}$ ) παρουσιάζεται με τη μορφή  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  και σε μικρότερο βαθμό ως  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Με παρόμοιο τρόπο, παρόλο που το  $\text{Al}^{3+}$  παρουσιάζει τη μικρότερη ιοντική ακτίνα από όλα τα τρισθενή μεταλλικά ιόντα που εξετάστηκαν, ( $\approx 0.67 \text{ \AA}$ ), η διάμετρος των ενυδατωμένων ιόντων του είναι παρεμφερή με αυτά του χρωμίου και του σιδήρου, ενώ το πιο πιθανό είναι ότι στις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις να απαντάται με τη μορφή των πιο ογκωδών ύδροξο συμπλόκων του, όπως είναι το  $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ . Ακόμα πιο ογκώδη ιόντα όπως τα Cu ( $\approx 0.87 \text{ \AA}$ ), Zn ( $0.88 \text{ \AA}$ ), Sb ( $\approx 0.90 \text{ \AA}$ ) Cd ( $1.09 \text{ \AA}$ ), Co ( $1.10 \text{ \AA}$ ), Pb ( $1.33 \text{ \AA}$ ), και το τετραεδρικό  $\text{CrO}_4^{2-}$  ανιόν ( $2.40 \text{ \AA}$ ) με δυσκολία μπορούν να διαπεράσουν στο εσωτερικό του πολυμερισμένου κυστιδίου. Προκειμένου η υπόθεση αυτή να ισχύει, θα πρέπει το φορτίο του κυστιδίου να είναι το ελάχιστο δυνατό, λόγω του ότι τα κυστίδια του 4-CBUAB είναι θετικά φορτισμένα λόγω της ομάδας  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . Η απαίτηση για ελάχιστο δυνατό επιφανειακό φορτίο υπάρχει λόγω του δραστικού φορτίου των μεταλλικών ιόντων. Την ίδια στιγμή, αυτό το ελάχιστο

δυνατό θετικό φορτίο λειτουργεί συνεργιστικά ως προς τη χαμηλή διαπερατότητα του ογκώδους ανιόντος του  $\text{CrO}_4^{2-}$ , μέσω της ελαχιστοποίησης της ηλεκτροστατικής έλξης με τη θετικά φορτισμένη ομάδα του  $\text{CH}_3\text{N}^+$ . Όπως αναφέρεται και παρακάτω με περισσότερες λεπτομέρειες, τα πειραματικά δεδομένα για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών έρχονται σε καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις που έγιναν όσον αφορά τον προσανατολισμό των ομάδων που υπάρχουν στην κεφαλή της αλυσίδας του πολυμερούς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ. (Sisson *et al.* 1996) Παρόλο που οι λόγοι για τους οποίους η ομάδα που υπάρχει στο άκρο της δομής του μονομερούς που απαρτίζει την πολυμερή αλυσίδα μπορεί και περιστρέφεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ δεν είναι πλήρως κατανοητοί, αποδείχθηκε ότι σε συγκεκριμένες συνθήκες ιοντικής ισχύος και θερμοκρασίας, η ομάδα αυτή μπορεί και «λυγίζει», μεταβάλλοντας έτσι το συνολικό εξωτερικό φορτίο. (Σχήμα 8.4). Κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, το επιφανειακό φορτίο ελαχιστοποιείται, μία διαδικασία που θα συζητηθεί εκτενέστερα στη συνέχεια.



**Σχήμα 8.4.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του πολυμερούς, η οποία απεικονίζει τη γραμμική σύνδεση μεταξύ των μονομερών του 4-CBUAB.



## 8.10 Αποτελέσματα και Συζήτηση

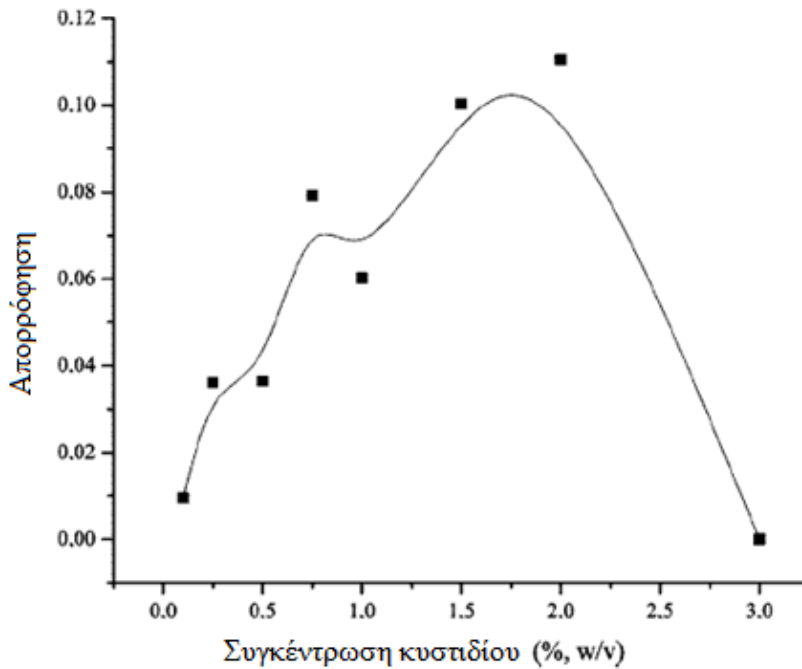
### 8.10.1 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων στον προσδιορισμό του χρωμίου

Στα πλαίσια του εκλεκτικού προσδιορισμού του χρωμίου(III) από το πολυμερισμένο κυστιδίο, μελετήθηκαν όλες οι παράμετροι οι οποίες και ενδέχεται να επηρεάζουν το προσδιορισμό αυτό. Παράμετροι όπως ο τύπος του άλατος και η συγκέντρωση του (0-1M), η θερμοκρασία (0-70 °C), η συγκέντρωση του κυστιδίου (0-3%, w/v), η τιμή του pH (Lee *et al.* 2008, Xu *et al.* 2007, Ishii *et al.* 1995, Ringsdorf *et al.* 1998, Saegusa and Ishii 2002, Gander *et al.* 2002, Jin *et al.* 1999, Casero *et al.* 1999, Giokas *et al.* 2004), και η χρονική διάρκεια της αντίδρασης μελετήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση τους στην αναλυτική πορεία.

#### 8.10.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερούς

Η απόδοση της αντίδρασης διαχωρισμού των ιόντων χρωμίου(III) επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του πολυμερισμένου κυστιδίου. Από το (Σχήμα 8.5) φαίνεται μία αύξηση στο σήμα της απορρόφησης μέχρι τη συγκέντρωση των 2% (w/v), με μία ενδιάμεση κορυφή στα 0.75% (w/v). Εντούτοις η αύξηση της συγκεντρώσεως σε τιμές μεγαλύτερες του 0.75% (w/v), η συσσωματωμένη φάση παρουσιάζει δυσκολίες στην καταβύθιση, λόγω των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των θετικά φορτισμένων πολυμερισμένων κυστιδίων, τα οποία και διογκώνονται και δεν καταβυθίζονται. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε προηγούμενες μελέτες μας με τη χρήση ανιονικών πολυμερών.(Giokas *et al.* 2004) Για να επιτευχθεί ικανοποιητική καταβύθιση, είναι απαραίτητο να υπάρξουν πολλαπλές φυγοκεντρήσεις, η για μεγάλο χρονικό διάστημα, της τάξεως τουλάχιστον της 1.5 ώρας, όταν η συγκέντρωση του κυστιδίου ξεπερνά το 1% (w/v). Λόγω του φαινομένου αυτού, αποφασίστηκε η χρήση της ενδιάμεσης τιμής του 0.6% (w/v) ως βέλτιστη τιμή για το διαχωρισμό του χρωμίου(III). Παρόλο που η μερική απώλεια ευαισθησίας με τον ορισμό της τιμής αυτής ως βέλτιστης είναι αναπόφευκτη, η καταβύθιση του πολυμερούς γίνεται

πολύ πιο εύκολα, με μία μόνο φυγοκέντρωση, γεγονός που απλοποιεί και επιταχύνει την πειραματική πορεία σε σημαντικό βαθμό.

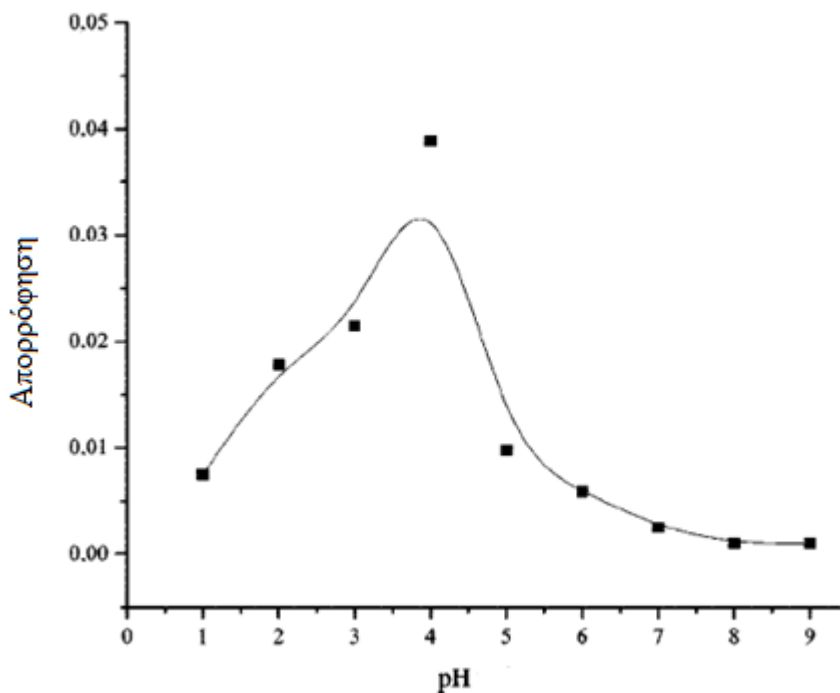


**Σχήμα 8.5.** Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερισμένου κυστιδίου κατά την απομόνωση  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ : pH 5,  $[\text{KCl}] = 0.25\text{M}$ , θερμοκρασία δωματίου.

#### 8.10.1.2 Επίδραση pH

Η επόμενη παράμετρος η οποία διερευνήθηκε ήταν η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου στο αντιδρών μίγμα. Παρόλο που δεν υπάρχουν φαινόμενα σύμπλεξης, το pH είναι πιθανόν να επηρεάζει τη δομή του κυστιδίου μέσω πρωτονίωσης ή αποπρωτονίωσης της καρβοξυλικής ομάδας που υπάρχει στον αρωματικό δακτύλιο. Επιπλέον το pH καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ενυδατωμένη μορφή των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  και κατά συνέπεια καθορίζει την ακτίνα της ιοντικής σφαίρας. (Sperling *et al.* 1992, Rai *et al.* 1987). Έτσι είναι απαραίτητο να επιτευχθεί ένας συμβιβασμός ανάμεσα στην ιοντική ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων χρωμίου(III) και στην ακεραιότητα της δομής

του πολυμερισμένου κυστιδίου. Έχοντας υπόψη τις παρατηρήσεις αυτές, μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH στην απομόνωση του  $\text{Cr}^{3+}$  και τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν παρουσιάζονται στο (Σχήμα 8.6). Είναι προφανές ότι η αύξηση της τιμής του pH μέχρι 4 βελτιστοποιεί την απομόνωση του χρωμίου, ενώ σε υψηλότερες τιμές η απόδοση της μεθόδου επιδεινώνεται ραγδαία. Οι λόγοι για τους οποίους η πρωτονίωση και η αποπρωτονίωση της ομάδας  $\text{COOH}$  που υπάρχει στο άκρο του βενζολικού δακτυλίου επηρεάζει σε τόσο σημαντικό βαθμό την απόδοση της μεθόδου είναι αρκετά ενδιαφέροντες. Το pH του υδατικού διαλύματος του πολυμερισμένου κυστιδίου (0.6%, w/v) έχει τιμή  $3.1 \pm 0.1$  και το  $\text{pK}_a$  of της καρβοξυλικής ομάδας του βενζολικού δακτυλίου είναι 4.19. Παρόλα αυτά το  $\text{pK}_a$  του καρβοξυλίου των μονομερών που αποτελούν μέρος του πολυμερούς ( $\text{pK}_a \text{ aggr}$ ) παρουσιάζει υψηλότερη τιμή από το  $\text{pK}_a$  του καρβοξυλίου στο ελεύθερο μονομερές ( $\text{pK}_a \text{ mono}$ ) και η αύξηση στην τιμή αυτή εξαρτάται από τη δομή του μονομερούς. (Monnard and Deamer 2002) Σε τιμές pH μικρότερες από το  $\text{pK}_a \text{ aggr}$ , αυτές οι καρβοξυλομάδες αποπρωτονιούνται πρώτες, αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις, ενώ υπάρχει και η πιθανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου ανάμεσα σε γειτονικά μόρια. Όταν τώρα το pH παίρνει τιμές μεγαλύτερες του  $\text{pK}_a \text{ aggr}$ , οι καρβοξυλικές ομάδες αποπρωτονιούνται γεγονός που αλλάζει το ολικό φορτίο του πολυμερισμένου κυστιδίου. Επιπλέον μία ενδεχόμενη αλληλεπίδραση μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων  $\text{COO}^-$  and  $\text{CH}_3\text{N}^+$  γειτονικών μορίων μέσα στο κυστίδιο δεν μπορεί να αποκλειστεί, παρόλο που το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας ανάμεσα στον αρωματικό δακτύλιο και την ομάδα  $\text{CH}_3\text{N}^+$  είναι αρκετά μικρό. Όλες αυτές οι αλλαγές μεταβάλλουν το επιφανειακό φορτίο και επηρεάζουν τη δομή του κυστιδίου, γεγονός που επηρεάζει το πάχος της μεμβράνης και κατά συνέπεια την ιονική διαπερατότητα. Επιπλέον η μεταβολή του pH επηρεάζει και την ενυδατική μορφή των ιόντων του χρωμίου(III). Όταν το pH παίρνει τιμές άνω του 5, το  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  μετατρέπεται σε  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  και  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , και σε  $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$  σε ακόμα πιο αλκαλικά διαλύματα, ενυδατικές μορφές οι οποίες είναι πιο ογκώδεις και δε μπορούν να διαπεράσουν την επιφανειακή μεμβράνη. (Sperling *et al.* 1992, Rai *et al.* 1987)

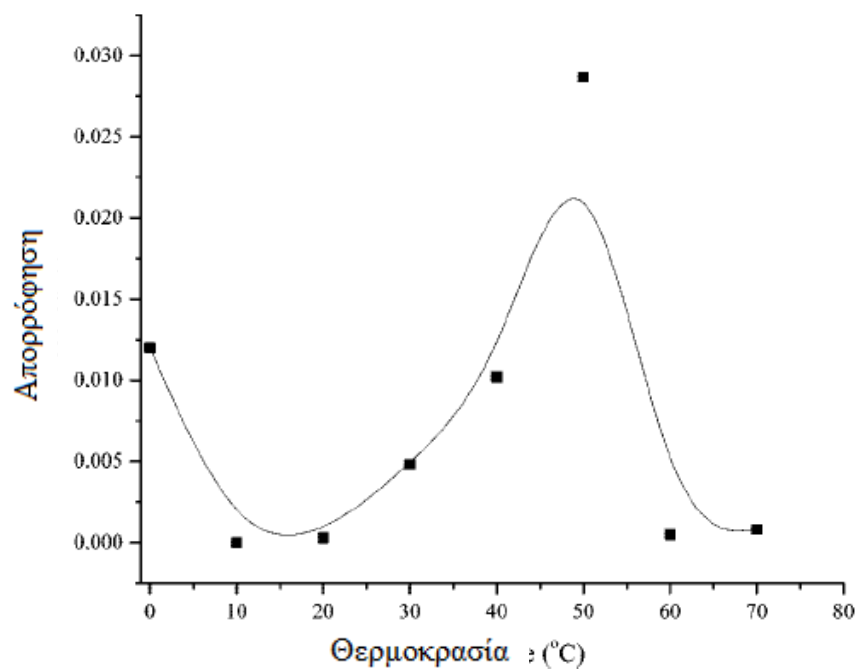


**Σχήμα 8.6.** Επίδραση του pH κατά την απομόνωση  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ :  $[4\text{-CBUAB}] = 0.6\%$  (w/v),  $[\text{KCl}] = 0.25\text{M}$ , θερμοκρασία δωματίου.

#### 8.10.1.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για τα κυστιδιακά διαλύματα, λόγω του ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των συσσωματωμάτων και στη δομή τους. Στη περίπτωση των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη, η βέλτιστη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η απομόνωση και ο διαχωρισμός του χρωμίου(III) βρέθηκε στους  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (Σχήμα 8.7). Η τιμή αυτή έρχεται σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, οι οποίες αναφέρουν ότι όταν η ιοντική ισχύς είναι μεγαλύτερη του 0.06, η κατεύθυνση των πολικών ομάδων που υπάρχουν στην κεφαλή του πολυμερούς είναι θετική ανάμεσα στους  $45$  και  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  και φτάνει στο ελάχιστο της στους  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Makino *et al.* 1991) Οι συνθήκες αυτές ευνοούν την εισαγωγή των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ , λόγω της ελαχιστοποίησης των ηλεκτροστατικών απωθήσεων ανάμεσα στο πολικό

διάστημα μεταξύ των δύο στοιβάδων και το μεγάλο δραστικό φορτίο των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ . Την ίδια στιγμή, η ηλεκτροστατική έλξη με τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα όπως το  $\text{CrO}_4^{2-}$  ελαχιστοποιείται, αυξάνοντας έτσι την εκλεκτικότητα του πολυμερούς. Μετά από αυτή την παρατήρηση πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από περαιτέρω πειράματα με άλλα μεταλλικά ιόντα προκειμένου να χυθεί άπλετο φως στο μηχανισμό απομόνωσης και διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων. Εντέλει δε παρατηρήθηκε καμία αλλαγή όσον αφορά την εκλεκτικότητα της μεθόδου προς τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$ . Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το γεγονός ότι η διείσδυση των ιόντων ελέγχεται από το διπλοστρωματικό κενό, το οποίο λειτουργεί ως φράγμα ως προς τα μεταλλικά ιόντα με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα. Έτσι αποδείχθηκε ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία, ωστόσο τα μεγάλα σε μέγεθος ιόντα δεν μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη του πολυμερισμένου κυστιδίου, ανεξάρτητα από το επιφανειακό του φορτίο.



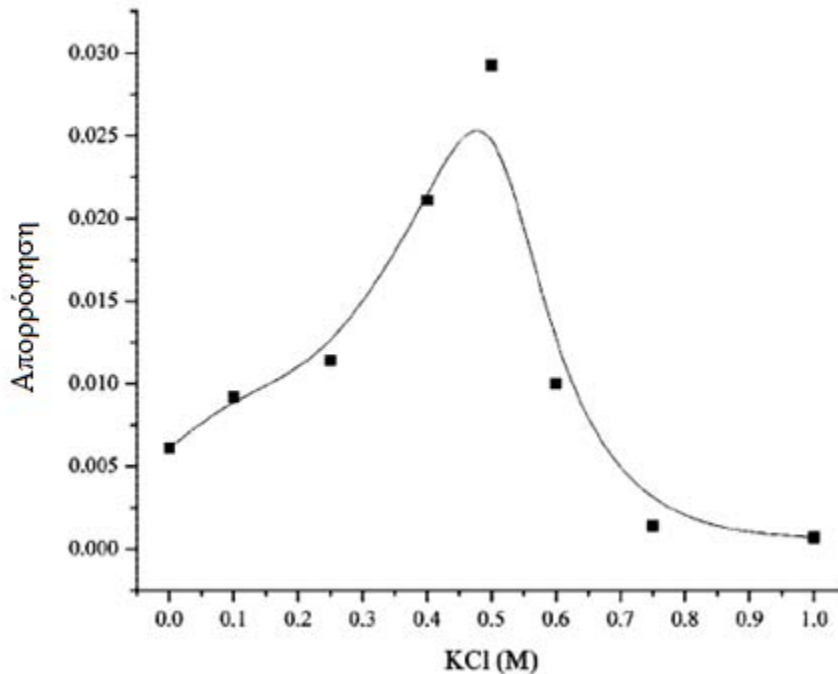
**Σχήμα 8.7.** Επίδραση της θερμοκρασίας κατά την απομόνωση  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ :  $[\text{4-CBUAB}] = 0.6\% \text{ (w/v)}$ ,  $[\text{KCl}] = 0.25\text{M}$ ,  $\text{pH} = 4$ .

#### 8.10.1.4 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος

Η επίδραση διαφόρων ανόργανων ηλεκτρολυτών (KCl, KNO<sub>3</sub>, KBr, NaCl, NaBr, NaNO<sub>3</sub>), αποτέλεσε μία από τις παραμέτρους οι οποίες και μελετήθηκαν στα πλαίσια της ανάπτυξης της παρούσας μεθοδολογίας, σε συγκεντρώσεις από 0 έως 1 M. Από όλα τα ανόργανα άλατα τα οποία και ελέχθησαν, το KCl έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, βελτιώνοντας την εξαγωγή του Cr<sup>3+</sup> σε τιμές συγκέντρωσης μέχρι και 0.5M, ενώ μείωση παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. (Σχήμα 8.8) Η εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι αρκετά περίπλοκη γιατί περιλαμβάνει τη συνύπαρξη δύο φαινομένων. Το πρώτο είναι η διαμόρφωση των ομάδων της κεφαλής του κυστιδίου λόγω της ιοντικής ισχύος και το δεύτερο είναι η ρύθμιση του επιφανειακού κυστιδιακού φορτίου λόγω της παρουσίας των αντισταθμιστικών ιόντων. Οι λόγοι για τους οποίους η κατεύθυνση των ομάδων αυτών μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ δεν είναι απόλυτα κατανοητοί. Παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και ιοντικής ισχύος η κεφαλή των μονομερών που απαρτίζουν το πολυμερισμένο κυστίδιο παρουσιάζει κλίση, μεταβάλλοντας κατά αυτό τον τρόπο τον συνολικό εξωτερικό επιφανειακό φορτίο. (Makino *et al.* 1991) Πιο συγκεκριμένα, σε ιοντική ισχύ πάνω από 0.06 M και θερμοκρασία μεγαλύτερη των 50°C, το επιφανειακό φορτίο των κυστιδίων παίρνει μία ελάχιστη θετική τιμή, έτσι μειώνοντας ταυτόχρονα τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις με τα ιόντα του Cr<sup>3+</sup> αλλά και τις ελκτικές δυνάμεις με τα ιόντα του CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Δυστυχώς δεν έχουν πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνες σχετικά με το προσανατολισμό των πολικών άκρων του 4-CBUAB, οπότε τα συμπεράσματα αυτά εμπεριέχουν ένα βαθμό αβεβαιότητας.

Από την άλλη πλευρά, η επίδραση των αντισταθμιστικών ιόντων στο φορτίο του κυστιδίου είναι πιο κατανοητή και προκύπτει από το γεγονός ότι τα κυστίδια τα οποία προκύπτουν από υποκατεστημένα μονομερή που περιέχουν βρωμιούχο αμμώνιο, τείνουν να λειτουργούν ως επιπλέοντες ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες όπου η προσρόφηση μικρών ιόντων στην επιφάνεια των κυστιδίων είναι μία ανταγωνιστική διαδικασία ανταλλαγών. (Guo *et al.* 1992) Στην προκειμένη περίπτωση, όσο η συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από τις φορτισμένες ομάδες αυξάνεται και ταυτόχρονα

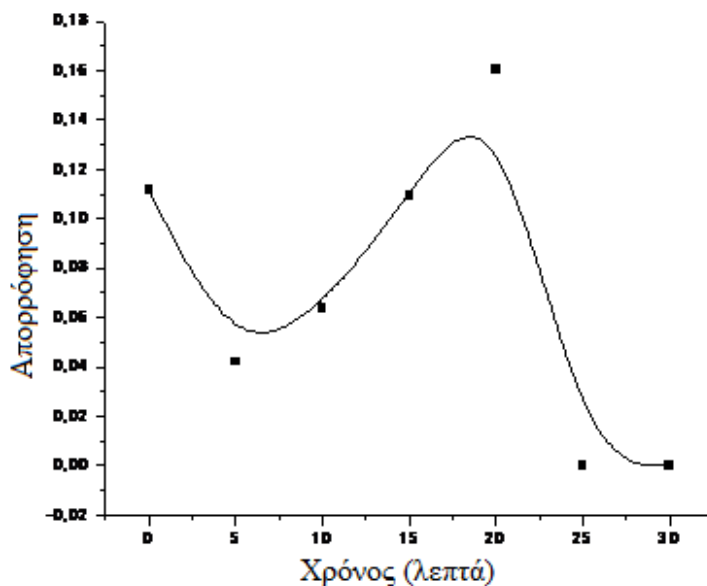
αυξάνεται η ιοντική ισχύς, οι ομάδες που βρίσκονται στα άκρα των μονομερών του κυστιδίου πλησιάζουν η μία την άλλη λόγω του ότι οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ίδια φορτισμένων ομάδων μειώνονται. (Makino *et al.* 1991) Μέχρι μία ορισμένη συγκέντρωση το φαινόμενο αυτό ευνοεί τη διαπερατότητα των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  διαμέσου της μεμβράνης, αλλά περαιτέρω αύξηση της ιοντικής ισχύος η απόσταση μεταξύ της διπλοστρωματικής φάσεως μειώνεται μέχρι ένα κρίσιμο σημείο, όπου τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$  δεν μπορούν πλέον να διαπεράσουν το ενδομοριακό κενό το οποίο υπάρχει. Την ίδια ώρα τα κυστίδια γίνονται ασταθή, αλλοιώνοντας τη κολλοειδή μορφή της συσσωματωμένης φάσης, και καταστρέφοντας κατά αυτό τον τρόπο τον διαχωρισμό των φάσεων. (Guo *et al.* 1992)



**Σχήμα 8.8.** Επίδραση της ιοντικής ισχύος κατά την απομόνωση  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ :  $[\text{4-CBUAB}] = 0.6\% \text{ (w/v)}$ ,  $\text{temp} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4$ .

#### 8.10.1.5 Επίδραση της χρονικής διάρκειας της αντιδράσεως και της φυγοκέντρωσης

Η επίδραση της χρονικής διάρκειας της αντιδράσεως και της φυγοκέντρωσης ήταν οι επόμενες πειραματικές παράμετροι οι οποίες και εξετάστηκαν για την επίδραση τους στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τα δεδομένα που προέκυψαν (Σχήμα 8.9) δείχνουν ότι η αντίδραση ικανοποιείται κινητικά σε χρονικό διάστημα της τάξεως των 15 λεπτών, με μόνο αμελητέες βελτιστοποιήσεις να προκύπτουν από μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Από την άλλη πλευρά ο χρόνος φυγοκέντρωσης ο οποίος απαιτείται για το πλήρη διαχωρισμό των φάσεων είναι τα 20 λεπτά. Βέβαια, όπως εκτενώς συζητήθηκε προηγουμένως η χρονική διάρκεια της φυγοκέντρωσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του πολυμερισμένου κυστιδίου. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της 0.6% (w/v), μία βαθμιαία αύξηση στο χρόνο της φυγοκέντρωσης απαιτείται σε συνάρτηση με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερισμένου κυστιδίου, προκειμένου να επιτευχθεί μηχανικός διαχωρισμός των κυστιδιακών συσσωματωμάτων, λόγω του ότι αυτά αντιστέκονται στο διαχωρισμό φάσεων λόγω των έντονων απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους.



**Σχήμα 8.9.** Επίδραση του χρόνου της αντίδρασης κατά την απομόνωση  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ : [4-CBUAB]= 0.6% (w/v), temp = 50 °C, pH = 4, [KCl] = 0.5M.



#### 8.10.1.6 Επίδραση χηλικών αντιδραστηρίων

Από αναλυτικής πλευράς, το σημαντικό στοιχείο της αναπτυχθείσας στην παρούσα μελέτη μεθόδου είναι η σημαντική απλοποίηση που προσφέρει λόγω του ότι δεν απαιτούνται επιπλέον αντιδράσεις ή διαχωριστικές μέθοδοι. Παρόλα αυτά η συμπεριφορά των πολυμερισμένων κυστιδίων στη παρουσία ενός χηλικού αντιδραστηρίου αποτέλεσε μία σημαντική παράμετρο η οποία και έρχιζε περαιτέρω μελέτης λόγω του ότι θα μπορούσε να δώσει περαιτέρω στοιχεία για το μηχανισμό της εκλεκτικής απομόνωσης και διαχωρισμού του ιόντος του  $\text{Cr}^{3+}$ , ενώ πιθανώς θα μπορούσε να δώσει στοιχεία τα οποία και θα οδηγούσαν σε μία περαιτέρω ανάπτυξη της μεθόδου για την απομόνωση και τον εκλεκτικό διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων τα οποία δεν μπορούν να διεισδύσουν την μεμβράνη του πολυμερούς.

Για να διερευνηθεί ο μηχανισμός διαχωρισμού πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από πειράματα με τη χρήση δύο διαφορετικών χηλικών υποκαταστατών: της 8-υδροξυκινολίνης, η οποία είναι ελάχιστα διαλυτή στο νερό, και του APDC το οποίο είναι ευδιάλυτο σε υδατικά διαλύματα. Στη πρώτη σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε απομόνωση και διαχωρισμός  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  στις βέλτιστες συνθήκες οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η υπερκείμενη υδατική φάση απορρίφθηκε και στη καταβυθισμένη φάση του πολυμερούς προστέθηκε υδατικό διάλυμα το οποίο και περιείχε 1-2 mM 8-HQ (σε μεθανόλη) ή 2-4  $\text{g L}^{-1}$  APDC μέχρι αποκατάστασης του αρχικού όγκου του διαλύματος. Η διαδικασία διαχωρισμού επαναλήφθηκε και τόσο το ίζημα όσο και το υπερκείμενο διάλυμα αναλύθηκαν και μετρήθηκαν για να διαπιστωθεί η περιεκτικότητα τους σε ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$ . Από τις μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρξε διαρροή ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  στο υπερκείμενο διάλυμα και όλα τα ιόντα του χρωμίου παρέμειναν ποσοτικά στη πολυμερισμένη φάση (ίζημα). Υπάρχουν δύο πιθανές εξηγήσεις για τη συμπεριφορά αυτή. Είτε τα συμπλεκτικά αντιδραστήρια μπορούν και διεισδύουν στο κυστιδίο, συμπλέκουν το  $\text{Cr}^{3+}$  και εγκλωβίζονται στον κυστιδιακό πυρήνα, είτε δε μπορούν να διεισδύσουν από τη διπλοστρωματική μεμβράνη και έτσι δε μπορούν να αντιδράσουν με τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$ .

Για να αποδειχθεί ποιος από τους δύο μηχανισμούς επικρατεί, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα σε ταυτόχρονη διάταξη. Στο πρώτο πείραμα, σε ένα υδατικό διάλυμα

πολυμερισμένου κυστιδίου(0.6% w/v) προστέθηκαν 1-2 mM 8-HQ (σε μεθανόλη) ή 2-4 g L<sup>-1</sup> APDC (σε νερό). Τα δείγματα στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν και το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε. Το ίζημα στη συνέχεια επαναδιαλυτοποιήθηκε σε 10 mL νερού και προστέθηκαν ιόντα Cr<sup>3+</sup> 1 μg L<sup>-1</sup>. Έπειτα το διάλυμα αναδεύθηκε, φυγοκεντρήθηκε και τόσο το υπερκείμενο διάλυμα όσο και το ίζημα συλλέχθηκαν και μετρήθηκαν όσον αφορά τη περιεκτικότητά τους σε Cr<sup>3+</sup>. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, προστέθηκε ποσότητα APDC σε υδατικό διάλυμα Cr<sup>3+</sup>. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα πολυμερισμένου κυστιδίου και ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία όπως αναπτύχθηκε από τη μέθοδο αυτή (Paleologos *et al.* 2005). Σε όλα τα πειράματα, ο διαχωρισμός με APDC έγινε σε pH 6 ενώ με την 8-HQ σε pH 8. Και στις δύο περιπτώσεις τα δείγματα θερμάνθηκαν για 15 λεπτά στους 50 °C. Παρόλο που η απομόνωση και ο διαχωρισμός του Cr<sup>3+</sup> με 8-HQ σε αυτή τη θερμοκρασία είναι ημιποσοτικός (Paleologos *et al.* 2000), δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθούν πειράματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω των περιορισμών που επιβάλλει η συμπεριφορά των πολυμερισμένων κυστιδίων έναντι των θερμοκρασιακών μεταβολών, όπως αυτές αναπτύχθηκαν εκτενέστερα προηγουμένως. Τα αποτελέσματα από τη πρώτη σειρά πειραμάτων έδειξαν ότι στο υπερκείμενο διάλυμα υπήρξε παντελής απουσία Cr<sup>3+</sup>, ενώ όλη σχεδόν η ποσότητα του βρισκόταν στο ίζημα (σετ 1). Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (σετ 2), δεν βρέθηκε καθόλου Cr<sup>3+</sup> στο ίζημα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του χηλικού συμπλόκου του μετάλλου και του υδρόφοβου πυρήνα του κυστιδίου είναι συνηθισμένες και υποστηρίζουν την απευθείας διείσδυση του ιόντος διαμέσου της κυστιδιακής μεμβράνης. Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται περαιτέρω από το μηχανισμό της διαμεμβρανικής μεταφοράς του μεταλλικού ιόντος η οποία πραγματοποιείται στις περιπτώσεις διαλυμάτων ιόντων βαρέων μετάλλων σε κυστίδια.(Shamsai and Monbouquette 1997, Stanish and Monbouquette 2000)

#### 8.10.2 Εκλεκτικότητα των πολυμερισμένων κυστιδίων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συσσωματωμένη φάση η οποία σχηματίζεται από τα πολυμερισμένα κυστίδια του 4-CBUAB αδιαφορεί για τη παρουσία των περισσοτέρων μεταλλικών ιόντων, με εξαίρεση εκείνα τα οποία παρουσιάζουν μικρή

ιοντική ακτίνα. Μετά από τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών της μεθόδου η οποία και επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ , ήταν φυσικό να μελετηθεί η εκλεκτικότητα της μεθόδου αυτής σε μείγματα  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Όπως ήταν αναμενόμενο, τα ιόντα του  $\text{CrO}_4^{2-}$  δεν παρουσίασαν καμία αντίδραση με την πολυμερισμένη φάση, δίνοντας μηδενικό σήμα απορρόφησης.

### 8.10.3 Παρεμποδίσεις

Η υψηλή εκλεκτικότητα της πολυμερισμένης κυστιδιακής φάσης και η έλλειψη αντιδράσεων συμπλοκοποίησης μειώνουν σε μεγάλο ποσοστό τις περιπτώσεις παρεμποδίσεων οι οποίες και θα μπορούσαν να μειώσουν την απόδοση της μεθόδου ως προς το διαχωρισμό και την απομόνωση των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ . Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την υψηλή εκλεκτικότητα που προσφέρει ο ανιχνευτής της ατομικής απορρόφησης δίνει τη δυνατότητα να υπάρξει προσδιορισμός των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  πλήρως απαλλαγμένος από παρεμποδίσεις. Για να διαπιστωθεί αν όντως αυτό ισχύει, πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από πειράματα όπου η αναλογία αναλύτη προς παρεμποδιστή κυμαινόταν από 1:10 μέχρι 1:1000. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα ιόντα του  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , και  $\text{As}^{3+}$  δεν δημιούργησαν καμία παρεμπόδιση στο προσδιορισμό του  $\text{Cr}^{3+}$ . Παρόλα αυτά στη παρουσία  $\text{Fe}^{3+}$ , ο οποίος δεσμεύεται και αυτός εν μέρει από το πολυμερισμένο κυστίδιο, παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές των απορροφήσεων όταν η αναλογία αναλύτη/παρεμποδιστή ξεπερνούσε το 1/250, πιθανώς λόγω κορεσμού των κυστιδίων. Πολλές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υπέρβαση του συγκεκριμένου εμποδίου. (Sotelo *et al.* 2003) Η πρώτη μέθοδος που δοκιμάστηκε ήταν η προσθήκη EDTA. Σύμφωνα με παλιότερες μελέτες, το EDTA μπορεί να απαλλάξει τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$  από τη παρουσία ισχυρών ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, λόγω της ιδιότητας του να σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα με αυτά. (Tsogas *et al.* 2004) Η αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA μέχρι τα 25 mg L<sup>-1</sup> δε δημιούργησε πρόβλημα στο αναλυτικό σήμα του χρωμίου, γι αυτό και η τιμή αυτή επιλέχθηκε ως βέλτιστη. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις EDTA είναι δυνατό να ενισχύσουν τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ EDTA και της επιφάνειας του πολυμερισμένου κυστιδίου, εξαιτίας φορτιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της αρνητικά

φορτισμένης ομάδας COO<sup>-</sup> του EDTA με την υποκατεστημένη ομάδα (R-CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>) του μονομερούς που σχηματίζει το κυστίδιο. Η παρουσία ιόντων Cl<sup>-</sup> εξισορροπεί την αλληλεπίδραση αυτή, αλλά είναι πιθανό η περίσσεια EDTA να δημιουργήσει ανταγωνισμό για το υποκατεστημένο βρωμιούχο αμμώνιο, μεταβάλλοντας κατά αυτό τον τρόπο τη διείσδυση του Cr<sup>3+</sup> στο κυστίδιο είτε ακόμα μεταβάλλοντας τη πολυμερισμένη κυστιδιακή δομή.

Όσον αφορά τα ανιόντα τα οποία είναι και πιο συνηθισμένο να απαντηθούν σε φυσικά νερά, τα ανιόντα του SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, και Cl<sup>-</sup> δε δημιούργησαν κανένα πρόβλημα στην επανάκτηση του χρωμίου σε συγκεντρώσεις που αντικατοπτρίζουν αυτές των περιβαλλοντικών δειγμάτων. Από την άλλη πλευρά τα ανιόντα του PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> διαπιστώθηκε ότι μειώνουν την επανάκτηση του χρωμίου σε αναλογία αναλύτη προς παρεμποδιστή της τάξεως του 1 προς 500 και πάνω, πιθανώς λόγω αλληλεπίδρασης των ανιόντων αυτών με την επιφάνεια του πολυμερισμένου κυστιδίου. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι. Η πρώτη αφορούσε τη χρήση του Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ως μετατροπέα φάσης κατά τη μέτρηση στον ανιχνευτή ατομικής απορρόφησης.(Thomaidis *et al.* 1996,) Το γεγονός ότι η μέθοδος αυτή δε προσέφερε καμία βελτίωση υποδεικνύει ότι η παρεμπόδιση που προκαλούν τα φωσφορικά ανιόντα δεν είναι φασματικής φύσεως αλλά κατά πάσα πιθανότητα μεταβάλλει τη μορφολογία της επιφάνειας του πολυμερισμένου κυστιδίου και κατά συνέπεια παρεμποδίζει τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων του χρωμίου. Τελικά η μέθοδος η οποία προτιμήθηκε και έδωσε αποτελέσματα ήταν αυτή της απομάκρυνσης των ανιόντων με το σχηματισμό συμπλόκων των φωσφορικών ανιόντων με αργίλιο. Τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν με τη προσθήκη 20 mg L<sup>-1</sup> AlCl<sub>3</sub>, ενώ αντίθετα η προσθήκη θεικού αργιλίου δεν έδωσε καλά αποτελέσματα πιθανώς λόγω του ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις θεικών ανιόντων μεταβάλλουν τις απωστικές δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αμφίφυλων ομάδων που υπάρχουν στο άκρο του μονομερούς. Από την άλλη πλευρά, υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου υπάρχουν ήδη στο διάλυμα λόγω της ρυθμίσεως της ιοντικής ισχύος με χλωριούχο κάλιο οπότε η επιπλέον ποσότητα που προστίθεται με το χλωριούχο αργίλιο δε δημιουργεί προβλήματα.

Επίσης η παρουσία οργανικής ύλης με τη μορφή χουμικών οξέων ήταν ένας ακόμα από τους παρεμποδιστικούς παράγοντες που εξετάστηκε, λόγω του ότι μπορεί να

δεσμεύει το χρώμιο αλλά και να αυξάνει τη διαλυτότητα των υδρόφοβων μορίων μέσω του σχηματισμού μικκυλίων (Wershaw 1986). Επιπλέον τα χουμικά οξέα μπορούν πιθανώς να αντιδρούν με τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του πολυμερισμένου κυστιδίου και έτσι να μεταβάλουν τη δομή του κυστιδίου και να επηρεάσουν τη διεισδυτικότητα του χρωμίου στο εσωτερικό του κυστιδίου. Οργανική ύλη σε ποσότητες μέχρι και  $5 \text{ mg L}^{-1}$  δεν έδειξε να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο ποσοτικό προσδιορισμό του χρωμίου. Επειδή τα επίπεδα οργανικής ύλης σε περιβαλλοντικά δείγματα δε ξεπερνούν συγκεντρώσεις της τάξεως των  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , δεν υπάρχει η πιθανότητα να δημιουργήσουν πρόβλημα στο ποσοτικό διαχωρισμό και απομόνωση των ιόντων του χρωμίου(III). (Michałowski *et al.* 2001)

#### 8.10.4 Αναλυτικά χαρακτηριστικά και εγκυρότητα της μεθόδου

Οι πρότυπες καμπύλες πάρθηκαν από δείγματα τα οποία προέκυψαν από προσυγκέντρωση 10 ml υδατικών διαλυμάτων στα οποία προστέθηκε διάλυμα 0.6% (w/v) 4-CBUAB κάτω από τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες όπως αυτές αναλύθηκαν προηγουμένως. Ο πίνακας 8.1 παρουσιάζει τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου. Κάτω από τις συνθήκες που ορίζονται από το πειραματικό πρωτόκολλο, οι καμπύλες αναφοράς είναι γραμμικές στη περιοχή των  $1-50 \mu\text{g L}^{-1}$  ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ . Τα όρια ανίχνευσης είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, αν ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση του πολυμερισμένου κυστιδίου ορίσθηκε στα 0.6% αντί για 2% (w/v) (Σχήμα 8.5), αλλά είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά για το ποσοτικό προσδιορισμό ιόντων χρωμίου σε φυσικά νερά. Ο παράγων προσυγκέντρωσης, όπως αυτός ορίζεται από την αναλογία των κλίσεων των πρότυπων καμπυλών με και χωρίς προσυγκέντρωση έχει τιμή 4.95. Περαιτέρω βελτίωση μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη προσυγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας αρχικού δείγματος, είτε με τη χρήση της βέλτιστης τιμής συγκέντρωσης πολυμερισμένου κυστιδίου (2%, w/v), αν και στη περίπτωση αυτή ο διαχωρισμός φάσεων είναι αρκετά δύσκολος, όπως συζητήθηκε εκτενέστερα σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στη πρώτη περίπτωση, ο χρόνος ανάλυσης των δειγμάτων είναι ικανοποιητικός και δε ξεπερνά τη μία ώρα για την ανάλυση πολλαπλών δειγμάτων ανάλογα με τη χωρητικότητα της

φυγοκέντρου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση απαιτούνται πολλαπλές φυγοκεντρήσεις για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός φάσεων.

**Πίνακας 8.1. αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου**

<b>Παράμετρος</b>	<b>Τιμή</b>
Αναλογία όγκου φάσεων <sup>a</sup>	0.1
Παράγων προσυγκέντρωσης <sup>b</sup>	~5
Παράγων ενίσχυσης σήματος <sup>c</sup>	1.7
Παράγων συγκέντρωσης διαχωρισμού <sup>d</sup>	3.84-0.79
Δείκτης κατανάλωσης (mL) <sup>e</sup>	2.0
LOD (μg L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	0.10
LOQ (μg L <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>	0.33
RSD (n=7, 2 μg L <sup>-1</sup> )	1.51
Καμπύλη αναφοράς	A= 0.132 ± 3.6 x 10 <sup>-3</sup> + 0.104 C ± 1.7 x 10 <sup>-3</sup>

α) Αναλογία όγκου φάσεων: ο λόγος του όγκου της τελικής φάσεως που περιέχει το κυστίδιο, προς τον όγκο της υδατικής φάσεως. β) Παράγων προσυγκέντρωσης: ο λόγος των κλίσεων των καμπύλων αναφοράς με και χωρίς προσυγκέντρωση. γ) Παράγων ενίσχυσης σήματος: ο λόγος της συγκέντρωσης του αναλύτη με προσυγκέντρωση προς αυτόν χωρίς προσυγκέντρωση που δίνουν την ίδια κορυφή απορρόφησης. δ) Παράγων συγκέντρωσης διαχωρισμού: η αναλογία της συγκέντρωσης μεταξύ της κυστιδιακής φάσεως ως προς το αρχικό διάλυμα. Ο παράγοντας αυτός μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση. ε) Δείκτης κατανάλωσης: ο όγκος δείγματος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια μονάδα παράγοντα προσυγκέντρωσης. στ) LOD: όριο ανίχνευσης το οποίο ορίζεται ως η αναλογία του σήματος προς θόρυβο επί τρία. ζ) LOQ: όριο ποσοτικοποίησης το οποίο ορίζεται ως η αναλογία σήματος προς θόρυβο επί δέκα.

#### 8.10.5 Μετρήσεις πραγματικών δειγμάτων

Η δυνατότητα των πολυμερισμένων κυστιδίων να λειτουργούν υπό πραγματικές συνθήκες διαπιστώθηκε με τη χρησιμοποίησή τους για τον εκλεκτικό διαχωρισμό ιόντων χρωμίου από φυσικά νερά. Πάρθηκαν δείγματα από τέσσερα ποτάμια της κεντρικής Μακεδονίας σε διαφορετικές τοποθεσίες λαμβάνοντας υπόψη τις επιβαρύνσεις οι οποίες και προκύπτουν από ανθρωπογενή δραστηριότητα. Η ανίχνευση των ιόντων χρωμίου με το προτεινόμενο μηχανισμό είναι μία διαδικασία δύο βημάτων. Το πρώτο βήμα εμπεριέχει το προσδιορισμό των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου, ενώ το δεύτερο το προσδιορισμό του ολικού χρωμίου ως  $\text{Cr}^{3+}$  μετά από αναγωγή του χρωμίου(VI) σε χρώμιο(III). Το χρώμιο(VI) προσδιορίζεται από τη διαφορά αυτών των δύο.

Τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.2 έρχονται σε καλή συμφωνία με αυτά της ατομικής απορρόφησης για ολικό χρώμιο με σχετικό σφάλμα κάτω από 5% στις περισσότερες των περιπτώσεων. Σύμφωνα με το κριτήριο  $t$ , οι διαφορές ανάμεσα στις μετρούμενες συγκεντρώσεις ανάμεσα στις δύο μεθόδους είναι αμελητέες  $P = 0.95$ . Σε μία μόνο περίπτωση η πειραματική τιμή  $t$  είναι υψηλότερη από την κρίσιμη τιμή  $t$ , πιθανώς λόγω ιδιαίτερης επιβάρυνσης του συγκεκριμένου σημείου περισυλλογής του δείγματος από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, ένα γεγονός που πιθανώς έχει ως αποτέλεσμα τη παρουσία έντονων παρεμποδίσεων οι οποίες και δημιουργούν προβλήματα στην ανάλυση του συγκεκριμένου δείγματος.

Η προσθήκη σταθερών ποσοτήτων αναλύτη σε ορισμένα δείγματα πραγματοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η δυνατότητα ανάκτησης της μεθόδου από υδατικά δείγματα. (Πίνακας 8.3) Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέθοδος επιτυγχάνει ανακτήσεις της τάξεως του 97.0-105.5% ενώ τα δεδομένα που προκύπτουν από το κριτήριο  $t$  αποδεικνύουν την επιτυχία της μεθόδου από τη στιγμή που δεν υπάρχουν σημαντικές στατιστικές διαφορές ανάμεσα στις τιμές που μετρήθηκαν και στις αναμενόμενες.

**Πίνακας 8.2. Προσδιορισμός Cr<sup>3+</sup> και CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> σε πραγματικά δείγματα και σύγκριση με GFAAS<sup>a</sup>**

Δείγματα (Ποτάμια)	Cr <sup>3+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-b</sup>	Ολικό Cr	Ολικό Cr (GFAAS)	Σχετικό σφάλμα (%)	t-test <sup>c</sup>
Λουδίας 1	0.48 ± 0.03	2.19 ± 0.04	2.67 ± 0.04	2.65 ± 0.11	0.86	0.423
Λουδίας 2	1.06 ± 0.04	1.29 ± 0.05	2.35 ± 0.05	2.26 ± 0.12	3.76	1.454
Τάφρος 66	0.78 ± 0.03	2.55 ± 0.03	3.33 ± 0.06	3.28 ± 0.08	1.46	1.142
Αλιάκμων	0.60 ± 0.05	2.73 ± 0.04	3.33 ± 0.05	3.31 ± 0.06	0.12	0.131
Αξιός	0.86 ± 0.03	3.73 ± 0.09	4.59 ± 0.12	4.34 ± 0.15	5.69	6.842
Εδεσσαίος 1	0.53 ± 0.03	2.99 ± 0.07	3.52 ± 0.08	3.48 ± 0.10	1.00	1.079
Εδεσσαίος 2	0.82 ± 0.04	2.22 ± 0.06	3.04 ± 0.06	2.99 ± 0.04	1.87	2.104

<sup>a</sup> Όλες οι συγκεντρώσεις σε μg L<sup>-1</sup>. Μέσος όρος τριών μετρήσεων ± τυπική απόκλιση. <sup>b</sup> [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = ολικό[Cr] - [Cr<sup>3+</sup>] <sup>c</sup>  $t = |C_{\text{αυτής της μεθόδου - GFAAS}} / \{[(1/n_A) + (1/n_B)] \{s^2_A(n_A-1) + s^2_B(n_B-1)\} / (n_A+n_B-2)\}]^{1/2}$ , όπου n<sub>A</sub>=n<sub>B</sub>=5. Η τιμή του κρίσιμου t (για P=0.95 και αριθμό f βαθμών ελευθερίας ν= n<sub>A</sub> + n<sub>B</sub> -2= 8) είναι 2.306.



**Πίνακας 8.3. Μετρήσεις επανάκτησης σε φυσικά δείγματα με προσθήκη σταθερής ποσότητας χρωμίου.**

Δείγματα (ποτάμια)	Λουδίας 1	Τάφρος 66	Αλιάκμων	Εδεσσαίος 1
Cr <sup>3+</sup>	0.48 ± 0.03	0.78 ± 0.03	0.60 ± 0.05	0.53 ± 0.03
Προστιθέμενη ποσότητα Cr <sup>3+</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0
Μετρήθηκαν	2.53 ± 0.14	2.74 ± 0.08	2.71 ± 0.10	2.55 ± 0.10
Επανάκτηση (%) <sup>a</sup>	102.5	98.0	105.5	101
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.19 ± 0.04	2.55 ± 0.03	2.99 ± 0.07	2.73 ± 0.04
Προστιθέμενη ποσότητα CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.0	5.0	5.0	5.0
Μετρήθηκαν	7.38 ± 0.20	7.46 ± 0.16	7.84 ± 0.20	7.80 ± 0.18
Επανάκτηση (%)	103.8	98.2	97.0	101.4
t test	1.645	0.820	1.299	0.673
Ολικό χρώμιο	2.67 ± 0.04	3.33 ± 0.06	3.33 ± 0.05	3.52 ± 0.08
Προστιθέμενη ποσότητα Cr	5.0	5.0	5.0	5.0
Μετρήθηκαν	7.66 ± 0.16	8.30 ± 0.17	8.36 ± 0.21	8.61 ± 0.20
Επανάκτηση (%)	99.8	99.4	100.6	101.8
t test	0.091	0.305	0.247	0.779

a) Υπολογισμένο με βάση IUPAC. b)  $t = (|C_{\text{θεωρητική}} - C_{\text{πειραματική}}|)/(s)\sqrt{n}$ , όπου  $s$  είναι η απόλυτη τυπική απόκλιση υπολογισμένη από τα πειραματικά τέστ ( $n=3$ ). c) Η προσθήκη σταθερής ποσότητας ολικού χρωμίου έγινε με ισοδύναμες ποσότητες χρωμίου σε οξειδωτικές βαθμίδες (III) και (VI).

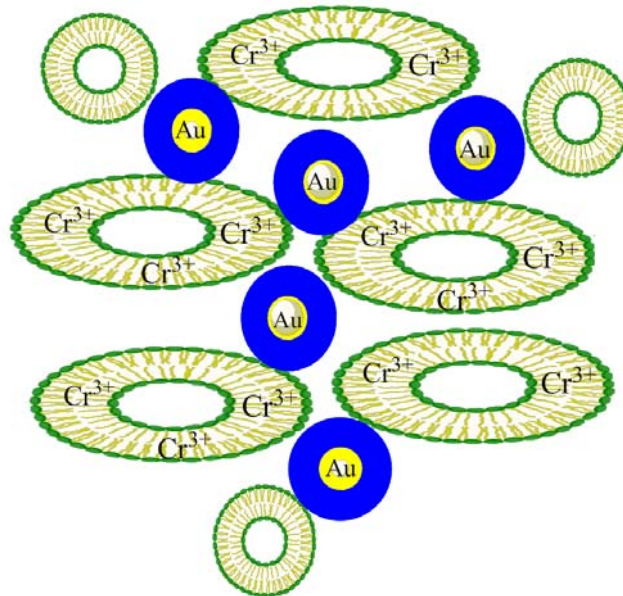
## 8.11 Συμπεράσματα

Δύο είναι οι πιο σημαντικοί λόγοι για τη χρησιμοποίηση των πολυμερισμένων κυστιδίων για αναλυτικούς διαχωρισμούς. Ο πρώτος λόγος είναι η ανάγκη μη χρησιμοποίησης οργανικών διαλυτών και ο δεύτερος είναι η μεγάλη ευελιξία που παρουσιάζουν στις εφαρμογές τους, και η οποία επιτρέπει συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ αναλύτη/κυστιδίου, επιτυγχάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο υψηλή εκλεκτικότητα. Η εδώ προτεινόμενη μέθοδος αποδεικνύει ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια πληρούν και τα δύο κριτήρια, προσφέροντας ένα ιδιαίτερα εύχρηστο μέσο για διαχωρισμούς υψηλής εκλεκτικότητας χωρίς τη χρήση διαλυτών.

Τα πολυμερισμένα κυστίδια τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν μία μοναδική συμπεριφορά, ένα σχεδόν αδιαπέραστο εμπόδιο για μεταλλικά ιόντα με ακτίνα μεγαλύτερη από το μέγεθος του κενού μεταξύ των δύο στρωμάτων του πολυμερισμένου κυστιδίου. Έτσι, τα μικρής ιοντικής ακτίνας μεταλλικά ιόντα όπως το  $\text{Cl}^{3+}$ , μπορούν και απομονώνονται εκλεκτικά από την υδατική φάση και να μετρώνται παρόλη την ταυτόχρονη παρουσία πληθώρας άλλων ιόντων. Όπως και με όλες τις αναλυτικές μεθόδους, έτσι και αυτή απαιτεί τη ρύθμιση των κατάλληλων πειρατικών συνθηκών, αλλά σε αντίθεση με τα συμβατικά πρωτόκολλα διαχωρισμού, η βελτιστοποίηση της δομής του κυστιδίου καθώς και του επιφανειακού του φορτίου, είναι οι μόνες παράμετροι που απαιτούν ρύθμιση. Οι μηχανισμοί εκλεκτικού διαχωρισμού του χρωμίου(III) και του διαχωρισμού φάσεων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια αυτής της μελέτης, αποδεικνύουν ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια αποτελούν ένα ελπιδοφόρο πεδίο ερευνητικής προσπάθειας, η οποία μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη υψηλά εκλεκτικών μεθόδων διαχωρισμού βασιζόμενων στο μέγεθος των διαχωριζόμενων σωματιδίων και όχι στην ύπαρξη πολικών ή μη πολικών αλληλεπιδράσεων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ  
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΗ ΣΤΟ  
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΕΞΑΡΤΩΜΕΝΩΝ  
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΕΝΑ  
ΚΥΣΤΙΔΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ  
ΧΡΥΣΟΥ



## 9. Εισαγωγή

Τα σωματίδια χρυσού με μέγεθος της τάξεως του nano (νανοσωματίδια χρυσού ή GNPs), παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών οπτικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες μπορούν να μετρηθούν στην περιοχή του ορατού και του κοντινού υπερύθρου φάσματος, ενώ μπορούν να μεταβληθούν μέσω μίας σειράς παραμέτρων όπως είναι το μέγεθος των νανοσωματιδίων, το σχήμα, ο βαθμός συσσωμάτωσης και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες σχηματίζονται. (Garrell 1989, Nie and Emory 1997, El-Sayed 2001, Imura *et al.* 2004, Daniel and Astruc 2004) Η τιμή της απορροφήσεως τους είναι ευαίσθητη ως προς την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και γι αυτό το χρώμα των διαλυμάτων τους μεταβάλλεται ανάλογα με το βαθμό συσσωμάτωσης των GNPs. Οι σταθερές εξαφάνισης των GNPs συνήθως κυμαίνονται στα  $10^8$ - $10^{10}$   $M^{-1} cm^{-1}$ , (Link and El-Sayed, 1999) και είναι αρκετά υψηλές ώστε να δείχνουν καθαρά τις μεταβολές που συνδέονται με τη μετατροπή των GNPs σε συσσωματώματα και έτσι να επιτρέπουν την ανίχνευση DNA (Mirkin *et al.* 1996, Sato *et al.* 2003), πρωτεϊνών (Niemeyer, 2001, Nam *et al.* 2002), μεταλλικών ιόντων (Zhou *et al.* 2008, Lin *et al.* 2002), θειολών (Lin *et al.* 2005), αντισωμάτων (Chen and Chang 2004) και επιφανειοδραστικών (Thanh and Rosenzweig 2002).

Συστήματα στηριζόμενα στα GNPs για την ανίχνευση μεταλλικών ιόντων μπορούν να υπάρξουν υπό την προϋπόθεση να ικανοποιούνται δύο βασικές συνθήκες: να υπάρχουν οι ιοντικοί υποδοχείς που να περιέχουν ανιχνευτικό μέσο με ικανοποιητική ευαισθησία και η αναγνώριση του συγκεκριμένου μεταλλικού ιόντος να ενεργοποιεί έναν μηχανισμό συσσωμάτωσης των σωματιδίων μέσω απλών αλληλεπιδράσεων που να οδηγούν σε εύκολες στη μέτρηση φωτοχημικές αλλαγές.

Παρά τη πληθώρα των διαθέσιμων χηλικών υποκαταστατών που υπάρχουν για τη δέσμευση μεταλλικών ιόντων σε διαλύματα, η χρήση του κατάλληλου μορίου δέκτη για τις μεθόδους ανίχνευσης με τη χρήση των GNPs δεν είναι μία εύκολη υπόθεση, κυρίως λόγω της μικρής έλξης τους προς την επιφάνεια των GNPs ή λόγω των σημαντικών διαφορών που παρουσιάζουν μεταξύ των μοριακών τους διαμορφώσεων όταν συνδέονται με τα GNPs σε σχέση με αυτές που έχουν στα διαλύματα τους ή ακόμα και λόγω της

υψηλής έλξης που παρουσιάζουν για ένα μεγάλο αριθμό μεταλλικών ιόντων, γεγονός που δεν επιτρέπει τη χρήση τους ως εκλεκτικά μέσα.

Μέχρι σήμερα έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανίχνευση μεταλλικών ιόντων σε διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων επιφανειακά GNPs με τη χρήση *p*-mercaptobenzoic acid για την ανίχνευση  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ , (Kuong *et al.* 2007) chitosan για  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ , (Yuan *et al.* 2007) 11-mercaptopundecanoic acid για  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  και  $\text{Hg}^{2+}$ , (Sugunan *et al.* 2005) και νανοσωματίδια του χρυσού με κιτρικό οξύ για την ανίχνευση ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  σε συγκεκριμένες τιμές pH. (Kim *et al.* 2001) Παρόλα αυτά, αρκετά από αυτά τα συστήματα είτε δεν εξασφαλίζουν εκλεκτικότητα είτε αυτή είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η χρήση τους ως αναλυτικά πρωτόκολλα ανίχνευσης. Μόνο ένας περιορισμένος αριθμός μελετών έχει πετύχει να έχει ταυτόχρονη εκλεκτικότητα και ευαισθησία που να επιτρέπει τη χρήση των νανοσωματιδίων χρυσού ως ιοντικών ανιχνευτών. Τροποποιημένα με αζίδια και αλκίνια νανοσωματίδια χρυσού έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την οπτική ανίχνευση ιόντων χαλκού σε υδατικά διαλύματα με καλή εκλεκτικότητα και με όρια ανίχνευσης της τάξεως των  $\text{mg L}^{-1}$  (Zhou *et al.* 2008). Επίσης χηλικοί υποκαταστάτες που σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς ανάμεσα στις θειολικές ομάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια τους και τα νανοσωματίδια χρυσού, όπως είναι οι crown ethers, έχουν χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό αλκαλικών ιόντων με καλή επίσης εκλεκτικότητα και ευαισθησία. (Lin *et al.* 2002, Lin *et al.* 2005) Τροποποιημένα με DNA νανοσωματίδια χρυσού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ιόντων υδραργύρου σε συγκεντρώσεις της τάξεως των  $\mu\text{g L}^{-1}$  τόσο με φωτοχημικές όσο και φθορισμομετρικές μεθόδους. (Lee *et al.* 2007, Wang *et al.* 2008) Σε μία διαφορετική προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκαν οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων χρυσού με mercaptopropionic acid- homocystine - 2,6-pyridinedicarboxylic acid για τη μέτρηση ιόντων υδραργύρου σε συγκεντρώσεις της τάξεως των  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  χρησιμοποιώντας την τεχνική hyper Rayleigh scattering (HRS). (Guan *et al.* 2008) Όμως παρόλη την πρόοδο που έχει υπάρξει στη χρήση των νανοσωματιδίων χρυσού ως ανιχνευτών για μεταλλικά ιόντα, οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν δεν συνοδεύονταν πάντα από την εφαρμογή τους σε πραγματικά δείγματα. Έτσι η ανάπτυξη αναλυτικών πρωτοκόλλων που στηρίζονται στη χρήση ανιχνευτών από νανοσωματίδια χρυσού χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ κατιοντικών επιφανειοδραστικών και της επιφάνειας των GNPs είναι μία άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των σωματιδίων αυτών. Αρκετές μελέτες έχουν επιδείξει τη δυνατότητα της χρήσης κατιοντικών επιφανειοδραστικών, όπως το CTAB, σαν μέσα σταθεροποίησης των διαλυμάτων των GNPs αλλά και ως μέσα διαμόρφωσης της δομής των GNPs.(Darbha *et al.* 2008, Cheng *et al.* 2003, Janai *et al.* 2001, Murphy *et al.* 2005) Με βάση αυτά τα δεδομένα, η επιλογή επιφανειοδραστικών με τη κατάλληλη εκλεκτικότητα ως προς μεταλλικά ιόντα και η στη συνέχεια αλληλεπίδραση τους με τα νανοσωματίδια χρυσού θα μπορούσε να εκμεταλλευθεί για την ανάπτυξη μεθόδων για την εκλεκτική ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλικών ιόντων, με τη προϋπόθεση όμως ότι υπάρχουν και φασματικές μεταβολές οι οποίες δύναται να μετρηθούν.

Παρόλα αυτά επιφανειοδραστικά συστήματα με υψηλή εκλεκτικότητα ως προς μεταλλικά ιόντα έχουν σπάνια αναφερθεί. Σε προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η δυνατότητα των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-(CBUAB) να διαχωρίζουν και να απομονώνουν εκλεκτικά τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$  σε υδατικά διαλύματα. Λόγω της μορφής του πολυμερισμένου κυστιδίου ο διαχωρισμός των κυστιδίων από την υδατική φάση επιτεύχθηκε εύκολα επιτρέποντας έτσι τη μέτρηση των ιόντων του χρωμίου(III) σε συγκεντρώσεις της τάξεως των  $\mu\text{g L}^{-1}$  με τη χρήση της τεχνικής της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορροφήσεως.(Yang *et al.* 2006)

Η εισαγωγή μεταλλικών ιόντων σε σχηματισμούς κυστιδίων είτε με συμπλοκοποίηση είτε διαπερνώντας την πολυμερισμένη μεμβράνη μπορεί να οδηγήσει σε πολλαπλές δομικές αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας του κυστιδίου. (Chen *et al.* 2008, Karakoglou *et al.* 2008, Suwalsky *et al.* 2008) Στη μελέτη αυτή θεωρήθηκε ότι οι αλλαγές αυτές μπορεί να επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυστιδίων και των νανοσωματιδίων χρυσού, δίνοντας έτσι μια στερική ανταπόκριση στο παράγοντα της συγκέντρωσης του μεταλλικού ιόντος. Για να επικυρωθεί αυτή η υπόθεση, μελετήθηκε η ανταπόκριση του συστήματος των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB με τα GNPs ως προς τη συγκέντρωση των ιόντων του χρωμίου(III). Αποδείχθηκε ότι η μορφολογία του συστήματος αυτού ήταν ευαίσθητη στην παρουσία των μεταλλικών ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ , επιτρέποντας έτσι την ανάπτυξη μίας νέας αναλυτικής μεθόδου για την εκλεκτική ανίχνευση και τον προσδιορισμό των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  σε επίπεδα

συγκεντρώσεων συγκρίσιμα με αυτά που μετρώνται από πολύ πιο πολύπλοκες μεθόδους, όπως αυτή της ατομικής απορροφήσεως. Από αναλυτική σκοπιά, αυτή είναι η πρώτη μελέτη όπου πραγματοποιείται αναλυτική εφαρμογή των νανοσωματιδίων χρυσού τα οποία έχουν συνδεθεί με πολυμερισμένα κυστίδια έτσι ώστε να λειτουργούν ως ανιχνευτές ενός μεταλλικού ιόντος στοιχείου μεταπτώσεως σε φυσικά νερά.

## 9.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία εκτός και εάν αυτό δηλώνεται. Υδατικά διαλύματα σταθερής συγκέντρωσης παρασκευάστηκαν με κατάλληλες ποσότητες από τα αντιδραστήρια  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, Αθήνα, Ελλάδα, 99.99%) και  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Sigma-Aldrich, min 99.5%) σε διπλά αποσταγμένο νερό. Τα αντιδραστήρια 10-Undecenoyl chloride (Sigma-Aldrich) *N*-methyliminobis(ethanol) (Fluka Chemie AG, Switzerland), dimethylformamide (Merck, Darmstadt, Germany), ethyl acetate (Merck), diethyl ether (Merck), NaOH (Merck),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Merck), και *R*-bromo-*p*-toluic acid (Fluka) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του (4-carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammonium bromide μονομερούς, χωρίς περαιτέρω διεργασίες καθαρισμού από τυχόν προσμίξεις. Τα αντιδραστήρια Sodium borohydride (Fluka Chemie AG, Switzerland), tri-sodium citrate (DBH Poole, Dorset, UK),  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, min 99.9%), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) (Merck, Darmstadt, Germany), και ascorbic acid (Merck) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρυσού.

## 9.2 Σύνθεση του μονομερούς (4-Carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammoniumBromide(4-CBUAB)

Τα πολυμερισμένα κυστίδια συντέθηκαν ακολουθώντας την μέθοδο η οποία αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Guo (Guo *et al.* 1992). Συγκεκριμένα ποσότητα του 10-undecenoyl chloride (44.7g, 0.22 mol) προστίθεται σε διάλυμα 80 ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) στο οποίο προηγουμένως έχουν διαλυθεί 11.9g

αιθανολικού διαλύματος *N*-methyliminobis. Το διάλυμα αφήνεται στο περιβάλλον για μία ώρα και το προϊόν κρυσταλλώνεται απότομα. Στη συνέχεια προστίθενται 250 ml διεθυλαιθέρα, το μίγμα ψύχεται στους -10 °C και διηθείται. Το στερεό προϊόν ανακρυσταλλώνεται με τη χρήση οξικού αιθυλεστέρα δίνοντας 43.8g (90% απόδοση) του άλατος bis[2-(10-undecenoyloxycarbonylethyl)methylamine hydrochloride (7HCl). Ποσότητα 2.44g (5 mmol) του υδροχλωρικού άλατος διαλυτοποιείται σε μίγμα 30 ml καυστικού νατρίου 1N και 40 ml διχλωρομεθάνιου. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, στην υγρή αμίνη που προκύπτει προστίθεται ποσότητα του οξέος *R*-bromo-*p*-toluic σε αναλογία 1.00/1.25 mol. Το αντιδρών μίγμα στη συνέχεια υφίσταται reflux για 12 ώρες σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (συνεχής παροχή αργού στο αντιδρών σύστημα). Το στερεό προϊόν ανακρυσταλλώνεται με διχλωρομεθάνιο, με τελικό προϊόν ένα κολλώδες κίτρινου χρώματος στερεό με σημείο τήξεως ανάμεσα τους 55 και 62 °C και απόδοση αντιδράσεως της τάξεως του ~55%.

### 9.3 Σχηματισμός των κυστιδίων

Ο σχηματισμός των κυστιδίων (διαδικασία πολυμερισμού) πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη των 20 ml χρησιμοποιώντας σύστημα υπερήχων σε διάταξη συνεχούς λειτουργίας. Η χρήση των υπερήχων διήρκεσε 15 λεπτά, ώστε να μετασχηματίσει το ετερογενές διάλυμα του μονομερούς σε ένα ομογενές κολλοειδές διάλυμα χρώματος πολύ ανοιχτού γαλάζιου. Μετά τους υπέρηχους το διάλυμα του μονομερούς μεταφέρεται σε σωλήνα quartz και υφίσταται πολυμερισμό με ακτινοβολία από λάμπα Uv η οποία λειτουργεί στα 450 Watt για χρονική διάρκεια της τάξεως των 8-10 ωρών.

### 9.4 Σύνθεση νανοςωματιδίων χρυσού

Νανοςωματίδια χρυσού μεγέθους 4 nm παρασκευάστηκαν ακολουθώντας τη πειραματική πορεία που αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα του Jana (Jana *et al.* 2001). Συγκεκριμένα, ποσότητα  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1.0 \times 10^{-2}$  M, 0.5 mL) και tri-sodium citrate (0.01 M, 0.5 mL) προστέθηκαν σε διπλά αποσταγμένο νερό (18.5 mL) και αναδεύθηκαν για πέντε λεπτά. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστέθηκε sodium



borohydride (0.1 M, 0.5 mL). Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε από κίτρινο σε πορτοκαλί, δείχνοντας έτσι το σχηματισμό νανοσωματιδίων μεγέθους 4 nm ( $3.5 \pm 0.7$  nm).

Τα νανοσωματίδια χρυσού 4 nm που παρασκευάστηκαν από την προαναφερθείσα πορεία χρησιμοποιήθηκαν ως δομικά υλικά για τη σύνθεση των μεγαλύτερων νανοσωματιδίων. Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα 200 mL 0.01 M CTAB στο οποίο προστέθηκαν 5 mL διαλύματος  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{HAuCl}_4$ . Στη συνέχεια ετοιμάστηκαν τέσσερα διαλύματα τα οποία αποτελούνται από 9 mL του προαναφερθέντος διαλύματος και 50 mL διαλύματος 0.1 M ασκορβικού οξέος. Νανοσωματίδια μεγέθους  $5.5 \pm 0.6$  nm (ca. 5.5 nm) παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας 2.5 mL του διαλύματος 4 nm νανοσωματιδίων με το διάλυμα του CTAB με συνεχή ανάδευση για 10 λεπτά. Νανοσωματίδια μεγέθους  $8.0 \pm 0.8$  nm παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας 2.5 mL από το διάλυμα των 5.5 nm με το διάλυμα του CTAB και με ανάδευση για δέκα λεπτά. Με παρόμοιο τρόπο, νανοσωματίδια μεγέθους  $17 \pm 2.5$  nm συντέθηκαν αναμιγνύοντας 1.0 mL από τα νανοσωματίδια μεγέθους 8.0 nm με το διάλυμα CTAB και ανάδευση για δέκα λεπτά. Τέλος νανοσωματίδια μεγέθους  $37 \pm 5$  nm (ca. 32 nm) παρασκευάζονται με παρόμοιο τρόπο χρησιμοποιώντας το διάλυμα των νανοσωματιδίων μεγέθους 18 nm.

## 9.5 Οργανολογία

Οι μετρήσεις UV-Vis πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδες quartz του ενός εκατοστού σε συσκευή φασματοφωτόμετρου τύπου Jenway 6405 UV/Vis spectrophotometer (Essex, UK). Επίσης πάρθηκαν φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας του πολυμερισμένου κυστιδίου με τα νανοσωματίδια χρυσού σε παστίλιες KBr ενώ η μέτρηση του IR πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου ακτινοβολίας τύπου Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR. Οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή JEOL JSM-6300 εξοπλισμένη με φασματοφωτόμετρο τύπου Oxford ISIS 300 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Για τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη ατομικής απορρόφησης (GFAAS) της εταιρείας Shimadzu και συγκεκριμένα το μοντέλο AA-6800 με λυχνία κοίλης καθόδου η οποία λειτουργεί στα 10 mA, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.90 nm. Η ατμοποίηση των δειγμάτων

πραγματοποιούνται σε φούρνο γραφίτη Shimadzu GFA-6500 με τη χρήση πυρολυτικών σωληνίσκων από γραφίτη. Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε pHμέτρο τύπου WTW 552, με υάλινο ηλεκτρόδιο.

## 9.6 Δειγματοληψία

Δεκατέσσερα δείγματα συλλέχτηκαν από τέσσερα ποτάμια της κεντρικής Μακεδονίας (Λουδίας, Αλιάκμων, Αξιός και Εδεσσαίος) σε καθαρισμένα με HNO<sub>3</sub> υάλινες φιάλες και διηθήθηκαν με φίλτρο Whatman No. 40 (0.45 μm) για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων. Τα δείγματα στη συνέχεια οξύνθηκαν με HNO<sub>3</sub> και αποθηκεύθηκαν σε σκοτεινό χώρο στους 4 °C μέχρι να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις. Πριν από το διαχωρισμό των ιόντων του χρωμίου, τα δείγματα εξουδετερώθηκαν με καυστικό νάτριο και σε ποσότητα του δείγματος (10 ml) προστέθηκαν 20 mg L<sup>-1</sup> AlCl<sub>3</sub> για την απομάκρυνση των ιόντων PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ως AlPO<sub>4</sub>. η διαδικασία στη συνέχεια επιταχύνθηκε με φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 15 λεπτά. Στη συνέχεια μία ποσότητα από το διάλυμα αυτό (5 ml) χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των ιόντων του Cr<sup>3+</sup>.

## 9.7 Αναλυτική διαδικασία

Τα πολυμερισμένα κυστίδια χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως το μέσο για την απομόνωση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων του χρωμίου(III) σε υδατικά διαλύματα ακολουθώντας τη διαδικασία η οποία αναπτύχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.(Karakoglou *et al.* 2008) Επιγραμματικά, σε 5 mL υδατικού διαλύματος τα οποία περιέχουν 0-20 μg L<sup>-1</sup> Cr<sup>3+</sup> προστέθηκε ποσότητα 25 mg L<sup>-1</sup> EDTA για την απομάκρυνση των ιόντων σιδήρου από το διάλυμα, ενώ η ιοντική ισχύς του διαλύματος ρυθμίστηκε στα 0.5 M με προσθήκη KCl. Στη συνέχεια στο διάλυμα προστέθηκε το πολυμερισμένο κυστίδιο ώστε να έχει τελική συγκέντρωση 0.6% (w/v), ενώ το pH ρυθμίστηκε στη τιμή 4 με τη προσθήκη 50 μL HCl. Το μείγμα στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 50 °C για 15 λεπτά και στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά από την ενσωμάτωση των ενυδατωμένων ιόντων χρωμίου στην κυστιδιακή φάση, στο διάλυμα προστίθενται 5 mL διαλύματος 32 nm νανοσωματιδίων χρυσού,

γίνεται ανάμιξη με τη πολυμερισμένη φάση και το ολικό διάλυμα φυγοκεντρείται στις 4000 στροφές ανά λεπτό για είκοσι λεπτά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ των πολυμερισμένων κυστιδίων και των νανοσωματιδίων χρυσού. Στο φυγοκεντρών διάλυμα το υπερκείμενο διάλυμα απορρίπτεται, ενώ το ίζημα επαναδιαλύεται σε 5 mL διπλά απεσταγμένου νερού και αφήνεται να αντιδράσει για 12 ώρες. Τα μείγματα στη συνέχεια μετρώνται στο φασματοφωτόμετρο στα 575 και στα 590 nm συγκρινόμενα με πρότυπο διάλυμα.

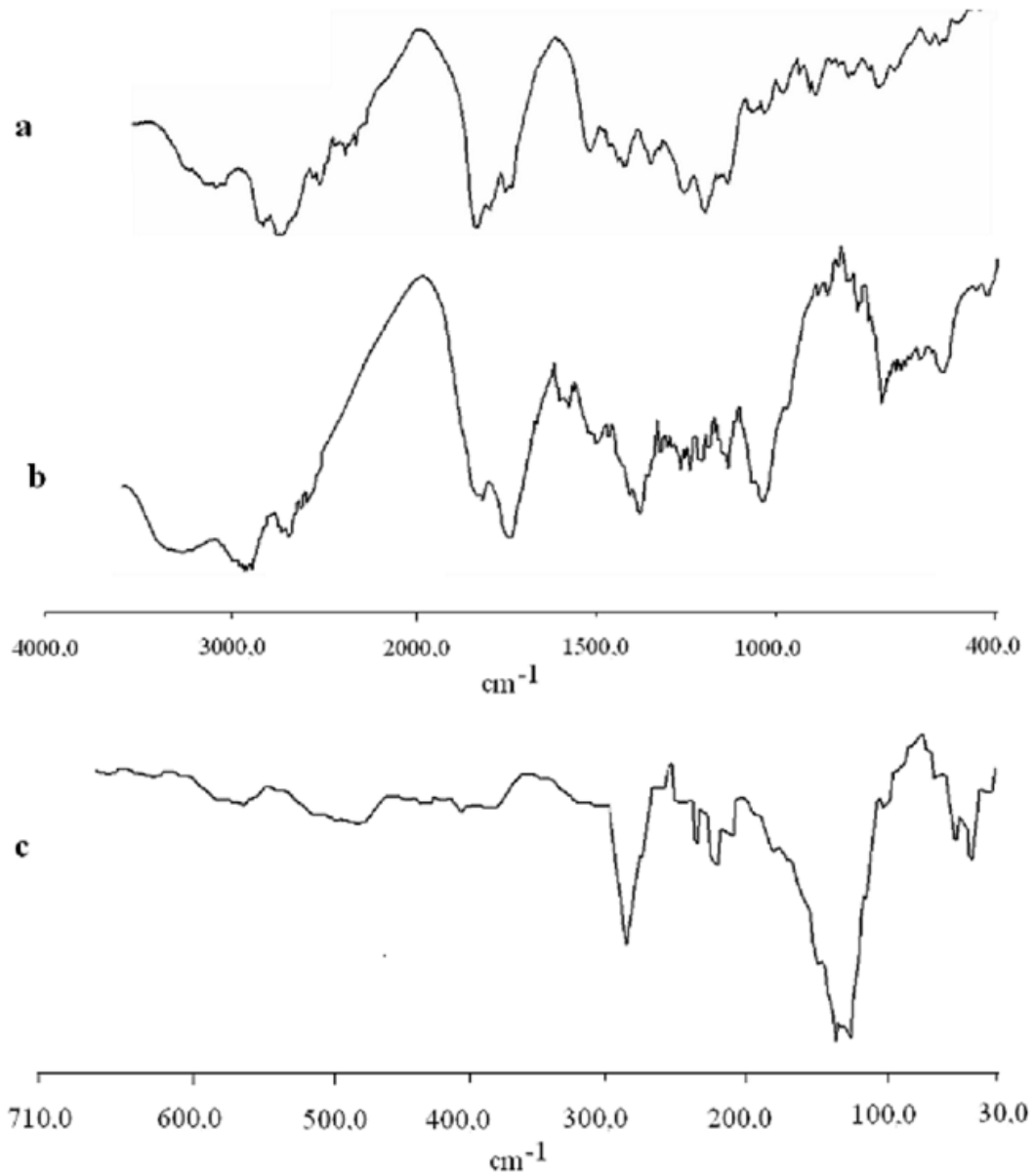
### 9.8 Χαρακτηρισμός των μεγαλομορίων 4-(CBUAB)/GNPs

Το φάσμα FT-IR των πολυμερισμένων κυστιδίων με τα νανοσωματίδια χρυσού (Σχήμα 9.1α), παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά στοιχεία των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-(CBUAB) (Karakoglou *et al.* 2008), με τις κορυφές του αρωματικού δακτυλίου στα 638, 730, 750, 828 και 862  $\text{cm}^{-1}$ , τα αλκένια στα 1640, οι υδροξυλομάδες των καρβοξυλίων στα 2582 and 2447 (-OH), τα καρβοξυλικά οξέα στα 1698  $\text{cm}^{-1}$  και οι χαρακτηριστικές κορυφές της ομάδας R-CH<sub>3</sub>N στα 1171, 1227, 1276, 1317  $\text{cm}^{-1}$ , επιβεβαιώνοντας την παρουσία των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-(CBUAB) στα GNPs. Περαιτέρω, η δόνηση τάσεως του δεσμού RN<sup>+</sup> στο CTAB (1180-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) ο οποίος φαίνεται στο (Σχήμα 9.1β), απουσιάζει στο (Σχήμα 9.1α), ενώ εμφανίζονται νέες κορυφές στα 3250-3280, δείχνοντας τη παρουσία δεσμών καρβόξυλο-άζωτο ομάδων. Αυτή η αλλαγή δείχνει ότι τα κυστίδια του 4-(CBUAB) είναι συνδεδεμένα με το CTAB μέσω καρβόξυλο-άμινο δεσμών χωρίς να υπάρχει αντικατάσταση του CTAB από την επιφάνεια των GNPs. Η παρουσία του δεσμού Au-N στα 300  $\text{cm}^{-1}$  (Σχήμα 9.1c) και στο απλό GNP και στο μεγαλομόριο του 4-(CBUAB)/GNPs υποστηρίζει την υπόθεση αυτή.

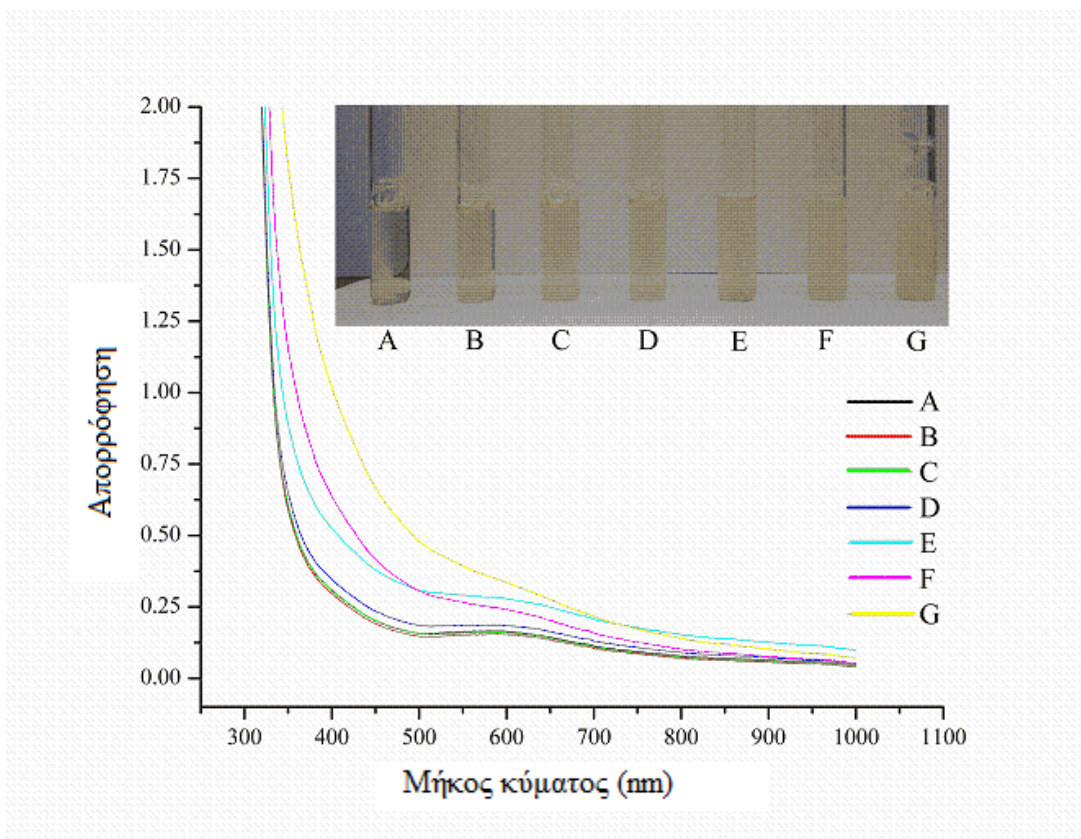
Η προσθήκη πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-(CBUAB) στο διάλυμα του GNP σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 0.35-3.5% (w/v), δεν προκαλεί χρωματικές μεταβολές στο διάλυμα αλλά παρατηρείται μία μεταβολή στην μήκος κύματος απορρόφησης, (Σχήμα 9.2). Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια χρυσού αρχίζουν να σχηματίζουν μία αλυσίδα από γραμμικά συνδεδεμένα συσσωματώματα (Yang *et al.* 2006), αλλά περαιτέρω συσσωμάτωση δεν παρατηρείται, γεγονός που αποδεικνύεται από την έλλειψη απορροφήσεως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Με βάση τα ευρήματα αυτά

και τα φάσματα FT-IR του (Σχήματος 9.1), η εξήγηση των αποτελεσμάτων αυτών έγινε λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις κυστιδίου-μικκυλίου.

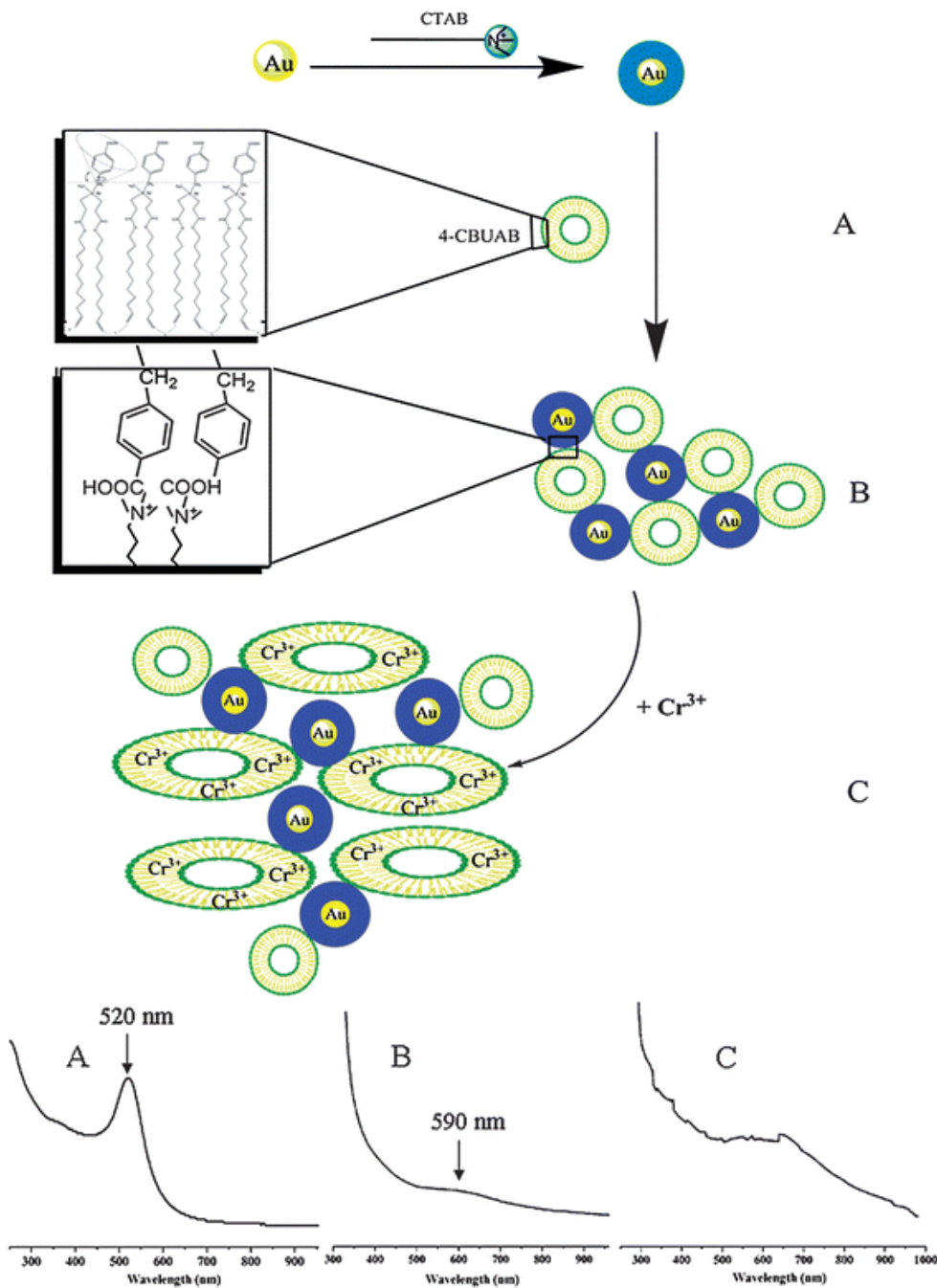
Από τη στιγμή που η ομάδα του  $\text{-COO}^-$  μπορεί και σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με το αμμώνιο (Guo *et al.* 1992), έγινε η υπόθεση ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια συνδέονται με τα μόρια του CTAB μέσω δεσμών υδρογόνου, ομοιοπολικών δεσμών ή ακόμα και μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό του μεγαλομορίου των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-(CBUAB) με τα νανοσωματίδια του χρυσού τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μόρια CTAB.(Σχήμα 9.3)(Abraham *et al.* 2007) Παρόλα αυτά οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ίδια φορτισμένων πολυμερισμένων κυστιδιακών μεμβρανών πιθανώς σχηματίζουν μία απωστική δύναμη μεταξύ των πολυμερισμένων συσσωματωμάτων, εμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω συσσώρευσή τους.



**Σχήμα 9.1.** Φάσματα IR των νανοσωματιδίων χρυσού(GNPs). (a) 4-CBUAB με GNPs, (b) GNPs and (c) Φάσμα Far-IR του 4-CBUAB με GNPs.



**Σχήμα 9.2.** Χρωματική ανταπόκριση και φάσματα UV-των GNPs με αυξανόμενη συγκέντρωση των 4-CBUAB πολυμερισμένων κυστιδίων. (A) διάλυμα 32 nm GNP, (B) 0.08%, (C) 0.17%, (D) 0.33%, (E) 0.67%, (F) 1.67%, (G) 3.33% 4-CBUAB (w/v), αντίστοιχα. Οι φωτογραφίες πάρθηκαν 10 λεπτά μετά από την προσθήκη του 4-CBUAB to σε διάλυμα 32 nm GNP (3 mL) απουσία ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ .



**Σχήμα 9.3.** Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού για την οργάνωση στο χώρο των GNPs με τα 4-CBUAB πολυμερισμένα κυστίδια. Εσωτερικά γραφήματα: (Α) φάσμα απορρόφησης των πολυμερισμένων κυστίδιων 4-CBUAB, (Β) φάσμα απορρόφησης των συσσωματωμάτων 4-CBUAB-GNP, (Γ) φάσμα απορρόφησης των συσσωματωμάτων 4-CBUAB-GNP μετά την προσθήκη Cr<sup>3+</sup>.

## 9.9 Φασματοφωτομετρική ανταπόκριση του συστήματος 4-(CBUAB)/GNPs στη παρουσία $\text{Cr}^{3+}$

Το στοιχείο κλειδί στην αναλυτική εκμετάλλευση των παραπάνω παρατηρήσεων είναι η ανταπόκριση των τροποποιημένων με πολυμερισμένα κυστίδια νανοσωματιδίων χρυσού στη παρουσία ιόντων χρωμίου(III). Αρχικές μετρήσεις χωρίς την παρουσία των νανοσωματιδίων χρυσού έδειξαν ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια είναι φασματοφωτομετρικά αδρανή προς την παρουσία  $\text{Cr}^{3+}$ , από τη στιγμή που δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στα φάσματα απορρόφησης όσο αυξανόταν η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων χρωμίου(III). (Σχήμα 9.4) Όταν όμως τα πολυμερισμένα κυστίδια τα οποία περιείχαν ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  αλληλεπίδρασαν με τα GNPs, παρατηρήθηκε μία εμφανής μεταβολή ως προς το σήμα της απορρόφησης, εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ . Πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ενσωμάτωση των μεταλλικών ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  στη πολυμερισμένη μεμβράνη σύμφωνα με το αρχικό πειραματικό πρωτόκολλο (Karakoglou *et al.* 2008), και για να ενισχυθεί η αλληλεπίδραση των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB με τα επικαλυμμένα με CTAB νανοσωματίδια χρυσού. Το ίζημα στη συνέχεια επαναδιαλύθηκε σε 5 mL νερού, λόγω του ότι μικρότεροι όγκοι νερού αυξάνουν το σήμα της απορρόφησης στον ανιχνευτή.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη βέλτιστη συγκέντρωση του πολυμερισμένου κυστιδίου που είναι απαραίτητη για το ποσοτικό διαχωρισμό των ιόντων του χρωμίου(III), τα τελικά διαλύματα εμφανίζονται ελαφρώς θολά, λόγω της μειωμένης διαλυτότητας της φάσης του συσσωματώματος στο νερό. Αυτό το φαινόμενο αποδεικνύει ότι η πολυμερισμένη φάση διατηρείται στις βέλτιστες συνθήκες για το διαχωρισμό των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ . Εξαιτίας του, όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα τα δείγματα αναδεύοντο, προκειμένου να εξασφαλισθεί η πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Τα γραφήματα της απορρόφησης συναρτήσεως της συγκεντρώσεως πάρθηκαν πραγματοποιώντας τρεις μετρήσεις σε κάθε δείγμα με χρονικό κενό της τάξεως των πέντε λεπτών και το τελικό αποτέλεσμα ήταν ο μέσος όρος αυτών των τριών μετρήσεων.

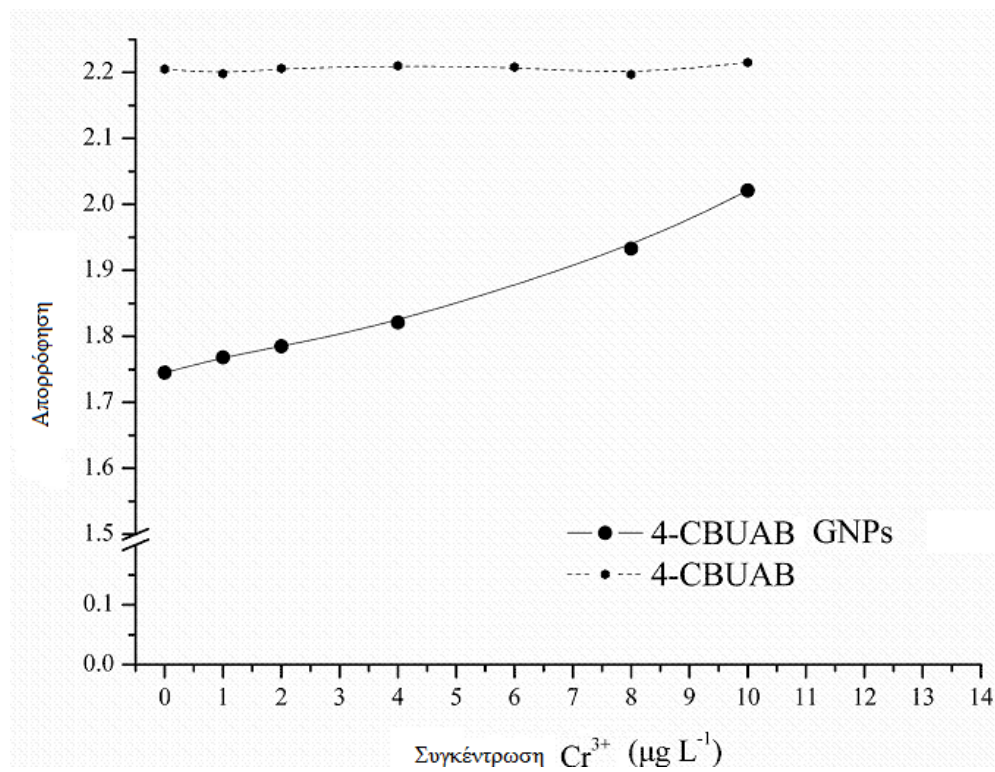


Σύμφωνα με τα δεδομένα που απεικονίζονται στο (Σχήμα 9.4), η αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{Cr}^{3+}$  προκαλεί σταδιακή αύξηση στην απορρόφηση που μετράται. Από τη στιγμή που το χρώμιο(III) ενσωματώνεται στην πολυμερισμένη μεμβράνη ως αποτέλεσμα της μικρής του ιοντικής ακτίνας η οποία του επιτρέπει να διαπεράσει στο κενό χώρο του πολυμερισμένου κυστιδίου, (Karakoglou *et al.* 2008) η πιθανότητα να λειτουργεί το  $\text{Cr}^{3+}$  ως η γέφυρα που συνδέει τα πολυμερισμένα κυστίδια και τα νανοσωματίδια χρυσού είναι ιδιαίτερα απίθανη.

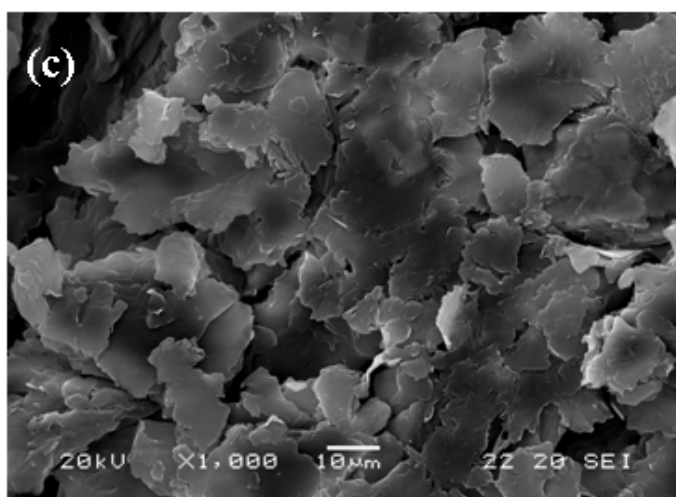
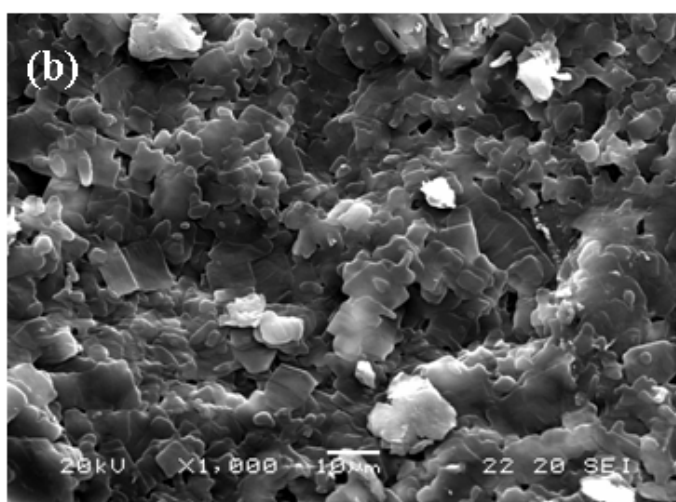
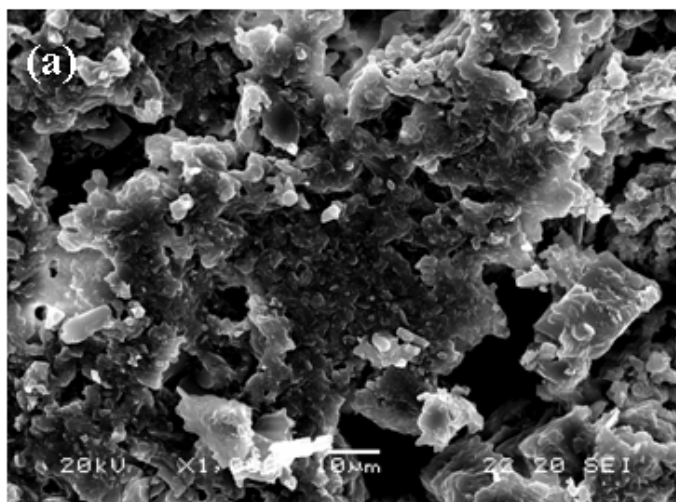
Λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό προσθήκης των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ , ήταν φανερό ότι η επίδραση του χρωμίου στην αλληλεπίδραση των μεγαλομορίων 4-(CBUAB)/GNPs είναι ένα καθαρά μορφολογικό φαινόμενο. Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες, τα μεταλλικά ιόντα επιδρούν με ισχυρό τρόπο στη μορφολογία των δομών και στο τρόπο με τον οποίο διατάσσονται στο χώρο οι μεμβράνες που σχηματίζουν τα πολυμερισμένα κυστίδια. Έτσι τα ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  έχειδειχθεί ότι προκαλούν δομικές μεταβολές στις πολικές ομάδες της κεφαλής καθώς και στις υδρόφοβες αλκυλικές περιοχές των διμερών που αποτελούνται από dimyristoylphosphatidylcholine και dimyristoylphosphatidylcholine, των οποίων το δομικό μοτίβο καταρρέει πλήρως σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις  $\text{Cr}^{3+}$ . (Suwalsky *et al.* 2008)

Το μέγεθος των μεταβολών αυτών εξαρτάται από τη φύση των πολικών ομάδων της κεφαλής αλλά και από τον τρόπο με τον οποίο διατάσσεται στο χώρο το διπλό στρώμα των πολυμερών. Παρόμοιες αλλαγές (εξαρτώμενες από τη συγκέντρωση) στη μορφολογία που οδηγούν στην κατάρρευση της κυστιδιακής δομής έχουν παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα στη παρουσία μεταλλικών ιόντων σε συγκεντρώσεις της τάξεως των  $\text{mg L}^{-1}$ . (Ghosh *et al.* 2008, Guo *et al.* 2005) Παρόλο που η έλλειψη σχετικών μελετών πάνω στα πολυμερισμένα κυστίδια του 4-(CBUAB) δεν επέτρεψε την πιο αναλυτική μελέτη του μηχανισμού αυτού, οι πειραματικές παρατηρήσεις οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το  $\text{Cr}^{3+}$  οδηγεί σε αλλαγή της κυστιδιακής δομής, η οποία είναι εξαρτώμενη της συγκεντρώσεως του μεταλλικού ιόντος. Η συνεισφορά άλλων παραμέτρων στην αλλαγή αυτή δεν μπορεί να αποκλεισθεί, παρόλο που είναι αποδεδειγμένο ότι τα κυστίδια συνήθως δεν υφίστανται δομικές αλλαγές από την επίδραση στερών επιφανειών. (Bernard *et al.* 2000)

Προκειμένου να αποδειχθεί και πειραματικά η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  στη δομή των τροποποιημένων νανοσωματιδίων χρυσού με πολυμερισμένα κυστίδια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το σύστημα SEM. Οι εικόνες οι οποίες προέκυψαν από τις μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στο (Σχήμα 9.5). Παρατηρήθηκε μία σταδιακή αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων, όσο αυξανόταν και η συγκέντρωση του  $\text{Cr}^{3+}$ . Απουσία ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ , η έλλειψη οργανωμένων δομών στο χώρο είναι εμφανής και μία τυχαία μορφολογία παρατηρείται με το μέγεθος των σωματιδίων να κυμαίνεται στα 1-2  $\mu\text{m}$ . Η προσθήκη 20  $\mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cr}^{3+}$  προκάλεσε μία αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων στα 5-10  $\mu\text{m}$  ενώ ταυτόχρονα σχηματίστηκε μία χωρική διάταξη η οποία έμοιαζε πολύ με μεμβράνες που σχηματίζουν πάζλ. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου(III), (200  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ακόμα μεγαλύτερων μεμβρανικών δομών, οι οποίες έδωσαν μια πολυμεμβρανική διάταξη στο χώρο. Τα φάσματα UV/vis των διαλυμάτων αυτών δεν έδειξαν καμία μετακίνηση σε υψηλότερα μήκη κύματος λόγω της παρουσίας των ιόντων του χρωμίου, δείχνοντας έτσι ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του χρωμίου δεν οδηγεί σε περαιτέρω συσσωμάτωση των μεγαλομορίων. Επίσης οι τιμές απορρόφησης ήρθαν σε πλήρη συμφωνία με τη δομική οργάνωση, όπως αυτή παρουσιάστηκε από τις μετρήσεις SEM, δίνοντας μία αύξηση τιμών από 1.668 για το τυφλό δείγμα, στα 2.200 και 2.750 για τις συγκεντρώσεις 20 και 200  $\mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cr}^{3+}$ , αντίστοιχα. Έτσι είναι προφανές ότι η επίδραση του χρωμίου στη μορφολογία των μεγαλομορίων συνδέεται με ένα φαινόμενο διόγκωσης της μεμβρανικής φάσης, φαινόμενο αρκετά σύνηθες στα κυστιδιακά μέσα (Giokas *et al.* 2004, Grabner *et al.* 2001). Το φαινόμενο αυτό, αυξάνει το μέγεθος της περιοχής που καταλαμβάνει το συσσωμάτωμα των πολυμερισμένων κυστιδίων με τα GNPs, δίνοντας έτσι μία σταδιακή αύξηση στην απορρόφηση του διαλύματος.



**Σχήμα 9.4.** Αλλαγές στην απορρόφηση ( $\lambda=590$  nm) υδατικού διαλύματος 4-CBUAB παρουσία και απουσία των GNPs και ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Cr<sup>3+</sup>.



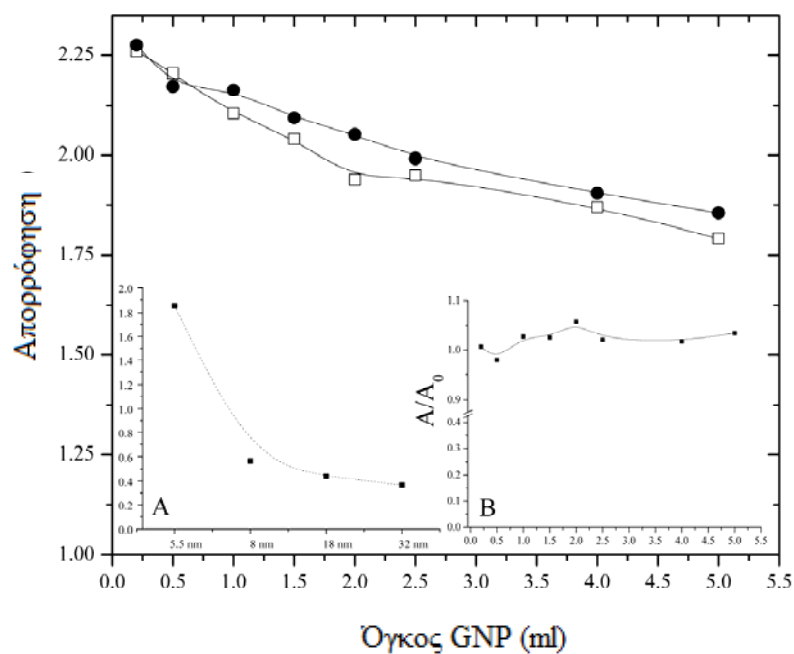
**Σχήμα 9.5.** Επίδραση των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  στη μορφολογία των μεγαλομορίων 4-CBUAB-GNP. Φάσματα SEM από (a) 4-CBUAB-GNP, (b) 4-CBUAB-GNP με  $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$  και (c) με  $200 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ . Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις απεικονίζονται στις φωτογραφίες.

### 9.9.1 Επίδραση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων

Η ποσότητα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων στο διάλυμα είναι κρίσιμες παράμετροι για την όλη διαδικασία, επειδή ελέγχουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων χρυσού και των πολυμερισμένων κυστιδίων ρυθμίζοντας τη διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων όπου πραγματοποιείται η μεταξύ τους αντίδραση. Από τη στιγμή που η συγκέντρωση των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB υπαγορεύεται από τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για το διαχωρισμό των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  (Chen *et al.* 2008), μόνο το μέγεθος και η ποσότητα των GNPs στο διάλυμα μπορεί να μεταβληθεί.

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο εσωτερικό διάγραμμα του (Σχήματος 9.6) (Σχήμα 9.6A), είναι φανερό χρησιμοποιώντας διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων από τα 5.5 στα 32 nm, υπάρχει μία αντίστοιχη μείωση στο σήμα της απορρόφησης σε σύγκριση με αυτή του πρότυπου διαλύματος που αγγίζει μέχρι το 80%. Για να εξασφαλισθεί το μικρότερο δυνατό σήμα από το background της αντιδράσεως, το μέγεθος των 32 nm επιλέχθηκε ως το βέλτιστο για την προτεινόμενη πειραματική πορεία.

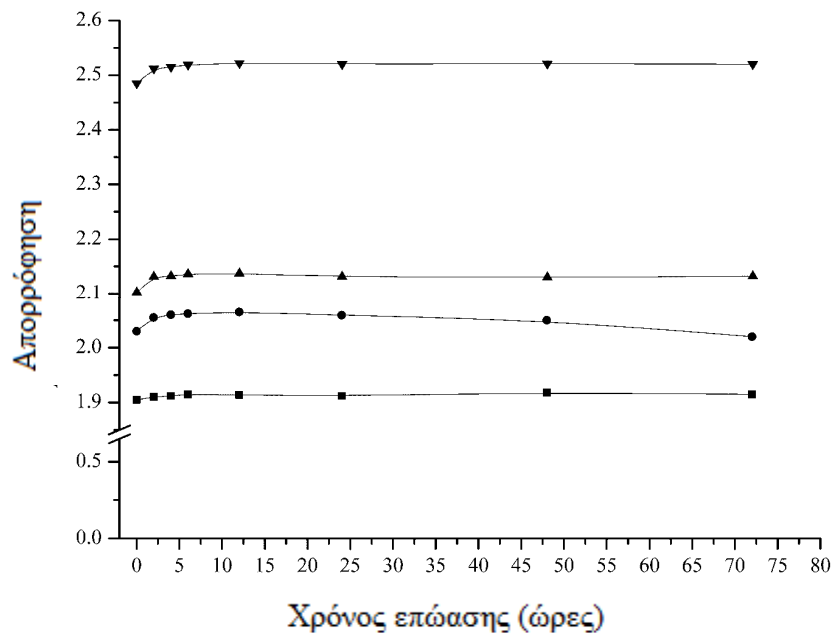
Έχοντας επιλέξει το μέγεθος των 32 nm ως το βέλτιστο, στη συνέχεια ερευνήθηκε η ποσότητα η οποία είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση της αντιδράσεως. Το (Σχήμα 9.6) δείχνει μία μείωση στο σήμα της απορροφήσεως καθώς το ποσό των GNPs αυξάνεται από 0.2 μέχρι 5 ml στο αντιδρών μίγμα δείχνοντας μειωμένο σήμα απορροφήσεως. Παρόλα αυτά η δυνατότητα ανίχνευσης (Σχήμα 9.6B) είναι σταθερή για τη περιοχή συγκεντρώσεως που μελετάται, οπότε η συγκέντρωση των 5 ml διαλύματος 32 nm GNPs επιλέχθηκε ως βέλτιστη, προκειμένου να επιτυγχάνεται τόσο μικρό σήμα από το πρότυπο διάλυμα, όσο και μέγιστη δυνατή ευαισθησία της μεθόδου.



**Σχήμα 9.6.** Επίδραση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στην ένταση απορρόφησης των μεγαλομορίων 4-CBUAB-GNP κατά την απουσία (□) και παρουσία (●)  $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ . Εσωτερικό σχήμα A: Επίδραση του μεγέθους των GNP στο φάσμα απορρόφησης του πρότυπου διαλύματος. Εσωτερικό σχήμα B: Η απορρόφηση του 4-CBUAB-GNP με  $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$  όπου A και  $A_0$  είναι οι απορροφήσεις ( $\lambda=590 \text{ nm}$ ) παρουσία και απουσία  $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cr}^{3+}$ .

### 9.9.2 Κινητική μελέτη

Σε μια προσπάθεια να εξερευνηθούν τυχόν κινητικές διαφοροποιήσεις στην αντίχτυση των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$ , μια σειρά από δείγματα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για ένα χρονικό διάστημα μέχρι 72 ώρες. Πριν από την μέτρηση της απορρόφησης, όλα τα δείγματα αναδεύθηκαν για να εξασφαλισθεί πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Η ένταση της απορρόφησης στα 575 και 590 nm χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων στο διάλυμα. Από το (Σχήμα 9.7) είναι εμφανές ότι το διάλυμα φτάνει σε ισορροπία μετά τη παρέλευση 12 ωρών, πέρα των οποίων δεν παρατηρείται καμία σημαντική διαφοροποίηση. Όταν οι χρόνοι επώασης υπερβαίνουν αυτούς των 12 ωρών, η αλλαγή στην τιμή της απορρόφησης είναι μικρότερη από 1%, γεγονός που υποδεικνύει ότι η αντίδραση έχει σταματήσει ουσιαστικά. Από τη στιγμή που επίσης παρατηρήθηκε ότι η χρονική διάρκεια της αντιδράσεως είναι ανεξάρτητη και από τη συγκέντρωση των ιόντων του χρωμίου, είναι προφανές ότι οι καμπύλες του (Σχήματος 9.6) αντανακλούν τις κινητικές ισορροπίας της αντιδράσεως μεταξύ των πολυμερισμένων κυστιδίων και των νανοσωματιδίων χρυσού. Σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες όπου τα GNPs χρησιμοποιήθηκαν ως συστήματα αναφοράς, επιλέχθηκε η χρονική διάρκεια των 12 ωρών ως χρονική διάρκεια αντιδράσεως της προτεινόμενης μεθόδου.



**Σχήμα 9.7.** Κινητική ανταπόκριση των 4-CBUAB-GNPs κατά την απουσία (■) και παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων ιόντων Cr<sup>3+</sup> (●) 10 µg L<sup>-1</sup> Cr<sup>3+</sup>, (▲) 20 µg L<sup>-1</sup> Cr<sup>3+</sup>, (▼) 200 µg L<sup>-1</sup> Cr<sup>3+</sup> (λ=590 nm).

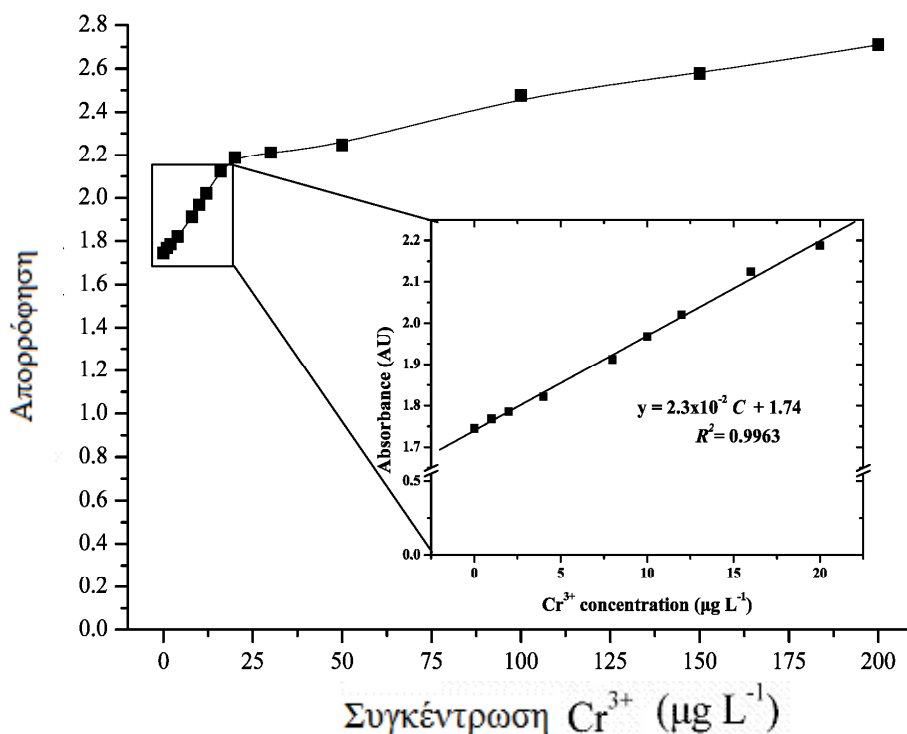
### 9.9.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Από τη στιγμή που το κύριο ενδιαφέρον της έρευνας αυτής είναι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός ιόντων χρωμίου(III) σε περιβαλλοντικά δείγματα με τον απλούστερο δυνατό τρόπο, καταβλήθηκε προσπάθεια να επιταχυνθεί η αντίδραση με θέρμανση του αντιδρώντος συστήματος. Τελικά αποδείχθηκε ότι η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την απόδοση του συστήματος κυστιδίων/νανοσωματιδίων χρυσού σε θερμοκρασίες μέχρι τους 60 °C (θερμοκρασία πέρα της οποίας τα κυστίδια αποσυντίθενται) (Karakoglou *et al.* 2008, Guo *et al.* 1992), δείχνοντας έτσι ότι τυχόν θερμοκρασιακές μεταβολές δεν αποτελούν πρόβλημα για την απόδοση της μεθόδου. Με βάση αυτά τα δεδομένα αποφασίστηκε η πραγματοποίηση όλης της πειραματικής μεθόδου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.



#### 9.9.4 Ευαισθησία της μεθόδου

Η καμπύλη του (Σχήματος 9.8) δείχνει ότι το σήμα εξαρτάται από την κλίση της πρότυπης καμπύλης και είναι αντιληπτό ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, αποδεικνύοντας ότι η μέθοδος είναι ευαίσθητη ακόμα και στην παρουσία συγκεντρώσεων ιόντων χρωμίου της τάξης των nanomoles. Από την καμπύλη ακόμα προκύπτει ότι η περιοχή ανίχνευσης ιόντων χρωμίου κυμαίνεται στα  $1\text{-}20\ \mu\text{g L}^{-1}$  και  $30\text{-}200\ \mu\text{g L}^{-1}$ . Όμως η κλίση της καμπύλης σε υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου μειώνεται. Για την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων, η καμπύλη που δίνεται εσωτερικά στο Σχήμα 8 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπη καμπύλη για την ανίχνευση των ιόντων χρωμίου, από τη στιγμή που σε περιβαλλοντικά δείγματα οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε στα  $0.72\ \mu\text{g L}^{-1}$  με τυπικό σφάλμα απόκλισης (RSD) στα 5.21% ( $C=10\ \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n=6$ ).



**Σχήμα 9.8.** Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης των μεγαλομορίων 4-CBUAB-GNPs συναρτήσεως της συγκεντρώσεως των ιόντων Cr<sup>3+</sup> ( $\lambda=590\ \text{nm}$ ).

### 9.9.5 Εκλεκτικότητα

Ένα σημαντικό κριτήριο για μία εκλεκτική μέθοδο ανίχνευσης μεταλλικών ιόντων είναι η δυνατότητα που αυτή παρουσιάζει στο να διακρίνει το μεταλλικό ιόν, στόχο της, ανάμεσα σε μία πληθώρα άλλων στοιχείων. Η υψηλή εκλεκτικότητα των πολυμερισμένων κυστιδίων του 4-CBUAB καθιστά τις παρεμποδίσεις από τα άλλα μεταλλικά ιόντα τα οποία ενδεχομένως υπάρχουν στα περιβαλλοντικά δείγματα αμελητέες, λόγω της αδυναμίας των μετάλλων αυτών να διαπεράσουν την πολυμερισμένη μεμβράνη του 4-CBUAB. (Karakoglou *et al.* 2008) Παρόλα αυτά ο τρισθενής σίδηρος μπορεί να διαπεράσει μέχρι ένα συγκεκριμένο βαθμό, ενώ τα φωσφορικά ανιόντα αποδείχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι επιφέρουν δομικές αλλαγές στα πολυμερισμένα κυστίδια του 4-CBUAB οι οποίες και παρεμποδίζουν την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταλλικών ιόντων του χρωμίου(III). Στην περίπτωση αυτή, η προσθήκη  $25 \text{ mg L}^{-1}$  EDTA για την συμπλοκοποίηση των ιόντων σιδήρου και η προσθήκη  $20 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{AlCl}_3$  για την άρση της παρεμπόδισης των φωσφορικών είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση ποσοτικών και επαναληπτικών αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό του χρωμίου(III). (Karakoglou *et al.* 2008)

Η προσθήκη EDTA σε διάλυμα 4-CBUAB/GNPs δεν παρατηρήθηκε να επιφέρει αλλαγές στην απορρόφηση αποδεικνύοντας ότι το EDTA δεν προκαλεί παρεμπόδιση στην ανίχνευση των ιόντων χρωμίου(III). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην περίσσεια CTAB στο διάλυμα, η οποία εξισορροπεί την παρουσία των καρβοξυλομάδων του EDTA τα οποία υπάρχει πιθανότητα να λειτουργούν ανταγωνιστικά ως προς το 4-CBUAB για τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις ενώ ταυτόχρονα η συγκέντρωση του EDTA είναι πολύ μικρή συγκρινόμενη με αυτή του 4-CBUAB για να αποτελέσει σημαντικό ανταγωνιστικό παράγοντα. Έτσι η δυνατότητα ανίχνευσης της μεθόδου ως προς τα ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  δεν επηρεάστηκε επιτρέποντας έτσι την ανίχνευση με ταυτόχρονη παρουσία διαφόρων μεταλλικών ιόντων σε περιβαλλοντικά ρεαλιστικές συνθήκες.

Μία παρόμοια ανταπόκριση παρατηρήθηκε και με την προσθήκη του  $\text{AlCl}_3$ . Τα σταθεροποιημένα GNPs από το CTAB δεν επηρεάστηκαν από τη παρουσία του  $\text{AlCl}_3$  επιτρέποντας έτσι το ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$ . Από τη στιγμή που στο

διάλυμα έχει προστεθεί KCl για να ενισχύσει τη διαπερατότητα των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  μέσω της πολυμερισμένης μεμβράνης, η προσθήκη του  $\text{AlCl}_3$  δεν είναι δυνατόν να επιφέρει αλλαγές την ιοντική ισχύ του διαλύματος και να επηρεάσει έτσι το σύστημα των GNPs με τα πολυμερισμένα κυστίδια.

Η εκλεκτικότητα της μεθόδου αξιολογήθηκε ως προς τα πιο συνηθισμένα μέταλλα που υπάρχουν σε περιβαλλοντικά δείγματα όπως είναι τα  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Co}^{2+}$ . Δεν αποτέλεσε έκπληξη το γεγονός ότι τα μέταλλα αυτά δεν επηρέασαν στο ελάχιστο την αναλυτική δυνατότητα της μεθόδου ως προς το  $\text{Cr}^{3+}$  σε περιβαλλοντικά ρεαλιστικές συγκεντρώσεις (1:10.000 για  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  και 1:500 για τα άλλα μεταλλικά ιόντα), κάτι που αποδίδεται στην υψηλή εκλεκτικότητα του πολυμερισμένου κυστιδίου όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως.

Με παρόμοιο τρόπο διαπιστώθηκε ότι ανόργανα ιόντα που είναι πιθανόν να υπάρχουν σε φυσικά νερά όπως είναι τα  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$  και  $\text{Cl}^-$ , δεν επηρέασαν τις αναλυτικές δυνατότητες της μεθόδου σε αναλογία μέχρι και 1 προς 500, ενώ η οργανική ύλη με τη μορφή χουμικών οξέων αφήνει τη μέθοδο ανεπηρέαστη σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , μια συγκέντρωση αντιπροσωπευτική των περισσότερων περιβαλλοντικών δειγμάτων.

#### 9.9.6 Εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για το προσδιορισμό ιόντων χρωμίου(III) σε υδατικά δείγματα από ποτάμια σε περιοχή συγκεντρώσεων χρωμίου της τάξεως των  $1\text{-}20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , η οποία είναι επαρκής για το προσδιορισμό χρωμίου στο περιβάλλον σε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων. Για να πιστοποιηθεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων η συγκέντρωση των ιόντων χρωμίου στα ίδια δείγματα μετρήθηκε και με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1 έρχονται σε καλή συμφωνία με αυτά που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση, δίνοντας επανακτήσεις 82.1-110.9%, τιμές οι οποίες είναι άμεσα συγκρινόμενες με άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούν τα GNPs σαν ανιχνευτές μεταλλικών ιόντων σε υδατικά δείγματα. (Lin et al. 2005, Wang et al. 2008) Περαιτέρω, η ανάκτηση των ιόντων χρωμίου

κυμαίνεται στα 92.7-106.8%, που είναι εντός των ορίων ανάκτησης των περισσότερων αναλυτικών μεθόδων για το προσδιορισμό ιόντων  $\text{Cr}^{+3}$  σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Από τις παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων διαπιστώθηκε ότι η συνολική ποιότητα των αναλυτικών μετρήσεων μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψη το ότι πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικά δείγματα τα οποία και υπέστησαν ελάχιστη προεργασία (πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα για την απομάκρυνση οργανικών αιωρημάτων και απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων). Έτσι η απομάκρυνση οργανικών ή άλλων προσμίξεων από το δείγμα (π.χ. με ανιόντοανταλλακτική στήλη) (Wang *et al.* 2008) θα μπορούσε να ελαχιστοποιήσει τις τυχόν παρεμποδίσεις οι οποίες προκαλούνται από την παρουσία οργανικών ενώσεων οι οποίες και πιθανώς να αναμιγνύονται στο σχηματισμό του μεγαλομορίου μεταξύ των GNPs και των πολυμερισμένων κυστιδίων, ειδικά σε δείγματα ιδιαίτερα επιβαρυμένα από οργανική ύλη.

**Πίνακας 9.1.** Προσδιορισμός  $\text{Cr}^{3+}$  σε δείγματα νερού από ποτάμια με τη χρήση της προτεινόμενης μεθόδου και σύγκριση με ETAAS.

Δείγμα	Μετρήσεις		Ανάκτηση (%)
	Προτεινόμενη Μέθοδος (Μ. όρος $\pm$ SD <sup>a</sup> )	ETAAS (Μ. όρος $\pm$ SD <sup>a</sup> )	
Ποταμός Λουδίας			
σημείο 1	2.83 $\pm$ 0.17	2.65 $\pm$ 0.11	106.8 $\pm$ 3.9
σημείο 2	2.26 $\pm$ 0.14	2.26 $\pm$ 0.12	100.0 $\pm$ 1.8
σημείο 3	9.77 $\pm$ 0.80	10.40 $\pm$ 0.58	94.0 $\pm$ 4.9
σημείο 4	6.10 $\pm$ 0.21	6.01 $\pm$ 0.22	101.5 $\pm$ 0.4
Τάφος 66			
σημείο 1	3.04 $\pm$ 0.08	3.28 $\pm$ 0.08	92.7 $\pm$ 0.4
σημείο 2	5.19 $\pm$ 0.21	4.70 $\pm$ 0.17	110.4 $\pm$ 0.9
Ποταμός Αλιάκμονας			
σημείο 1	3.48 $\pm$ 0.15	3.31 $\pm$ 0.06	105.1 $\pm$ 5.3
σημείο 2	2.15 $\pm$ 0.08	2.62 $\pm$ 0.08	82.1 $\pm$ 1.1
Ποταμός Αξιός			
σημείο 1	4.26 $\pm$ 0.22	4.34 $\pm$ 0.15	98.2 $\pm$ 3.4
σημείο 2	5.96 $\pm$ 0.25	5.68 $\pm$ 0.18	104.8 $\pm$ 2.4
Ποταμός Εδεσσαίος			
σημείο 1	3.48 $\pm$ 0.14	3.48 $\pm$ 0.10	100.0 $\pm$ 2.3
σημείο 2	2.81 $\pm$ 0.11	2.99 $\pm$ 0.04	94.0 $\pm$ 4.8
σημείο 3	5.31 $\pm$ 0.20	4.79 $\pm$ 0.18	110.9 $\pm$ 1.7
σημείο 4	6.65 $\pm$ 0.36	6.33 $\pm$ 0.21	105.0 $\pm$ 3.3

<sup>a</sup> Μέσος όρος τριών μετρήσεων  $\pm$  τυπική απόκλιση (SD).

### 9.9.7 Εκλεκτικότητα ως προς τα είδη των ιόντων Cr

Από τη στιγμή που τα πολυμερισμένα κυστίδια παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς τα ιόντα του τρισθενούς χρωμίου, η εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου για τον προσδιορισμό του χρωμίου ελέγχθηκε με πειράματα προσθήκης σταθερού όγκου. Έτσι σε ένα δείγμα νερού από ποτάμι ( Δείγμα 1 από τον Εδεσσαίο) προστέθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Έπειτα η συγκέντρωση των ιόντων χρωμίου(III) μετρήθηκε ακολουθώντας την προτεινόμενη πειραματική πορεία και τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτά της ατομικής απορρόφησης. Οι τιμές οι οποίες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.2 δείχνουν ότι η προτεινόμενη μέθοδος δεν επηρεάζεται από την παρουσία ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Η συγκέντρωση των ολικών ιόντων χρωμίου μπορεί να επιτευχθεί ακολουθώντας μία διαδικασία δύο βημάτων. Αρχικά προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου και στη συνέχεια η συγκέντρωση του ολικού χρωμίου στο διάλυμα μετά την αναγωγή των ιόντων χρωμίου(VI) σε (III). Τέλος η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$  μπορεί να προσδιοριστεί από τη διαφορά των δύο προαναφερθέντων τιμών.

**Πίνακας 9.2.** Προσδιορισμός  $\text{Cr}^{3+}$  παρουσία  $\text{CrO}_4^{2-}$ .<sup>a</sup>

$\text{Cr}^{3+}$ (ETAAS)	$\text{CrO}_4^{2-}$ (προσθήκη)	$\text{Cr}^{3+}$ (προτεινόμενη μέθοδος)	Τυπικό σφάλμα (%)
3.48±0.10	2.00	3.51±0.16	0.85
	5.00	3.47±0.16	-0.29
	10.00	3.57±0.18	2.58
	20.00	3.55±0.15	2.01

<sup>a</sup> Μέσος όρος τριών μετρήσεων ± τυπική απόκλιση (SD). Όλες οι συγκεντρώσεις δίνονται σε  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

## 9.10 Συμπεράσματα

Η αλληλεπίδραση των πολυμερισμένων κυστιδίων με νανοσωματίδια χρυσού χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την ανάπτυξη ενός εκλεκτικού συστήματος ανίχνευσης ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  σε υδατικά διαλύματα. Η μέθοδος ερευνά την εκλεκτικότητα της μεμβράνης του πολυμερισμένου κυστιδίου ως προς τα ιόντα του  $\text{Cr}^{3+}$  σε υδατικά διαλύματα και τις οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων χρυσού, καθώς αυτές μεταβάλλονται μέσω των αλληλεπιδράσεων νανοσωματιδίων-κυστιδίων. Το τελικό στάδιο, αν και κάπως χρονοβόρο επιτρέπει την απομόνωση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  σε περιβαλλοντικά δείγματα δίνοντας αποτελέσματα η αξιοπιστία των οποίων είναι άμεσα συγκρίσιμη με τα αποτελέσματα πιο πολύπλοκων μεθόδων.

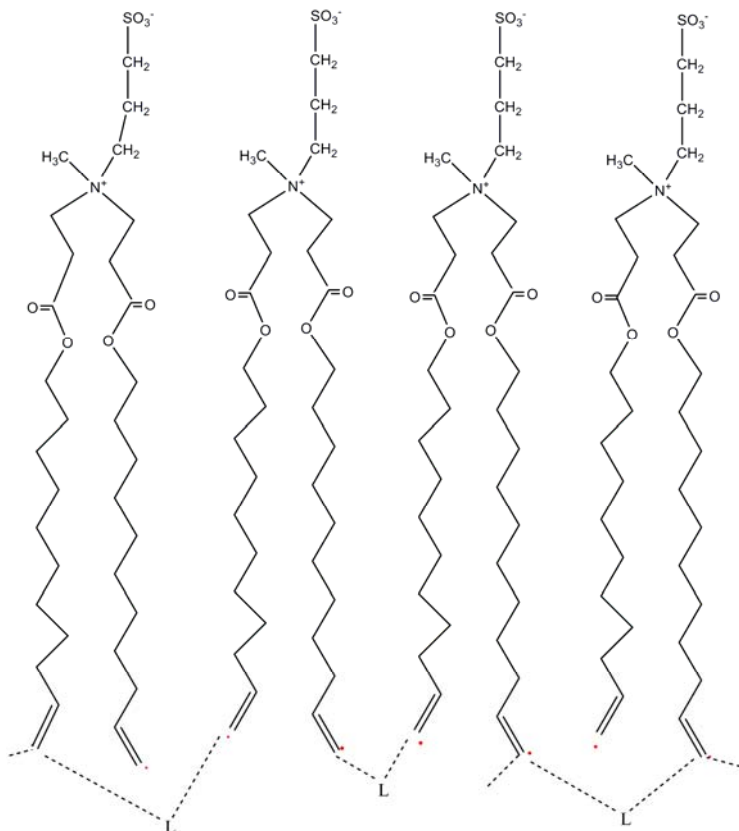
Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής αποδεικνύουν ότι οργανωμένα επιφανειοδραστικά μέσα συνδεδεμένα με νανοσωματίδια χρυσού, μπορούν να μετατρέψουν αδρανή συστήματα σε ευαίσθητους και εκλεκτικούς ανιχνευτές μεταλλικών ιόντων. Λαμβάνοντας υπόψη το πολύ μεγάλο αριθμό των επιφανειοδραστικών ουσιών και τη ποικιλότητα των δομών τους, είναι εύκολα κατανοητός ο μεγάλος αριθμός των αναλυτικών εφαρμογών που θα μπορούσαν να προκύψουν.





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

## ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΕΝΩΝ ΚΥΣΤΙΔΙΑΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΤΕΥΘΥΝΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΜΕΣΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ



## 10. Εισαγωγή

Στα πλαίσια της ευρύτερης προσπάθειας στις αναλυτικές μεθόδους για την αντικατάσταση των επικίνδυνων οργανικών διαλυτών στις μεθόδους διαχωρισμού, έχει πραγματοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός εργασιών με θέμα την ανάπτυξη, τροποποίηση και βελτιστοποίηση μεθόδων διαχωρισμού απαλλαγμένων από τη χρήση διαλυτών, με τεχνικές όπως μικροεξαγωγή υγρής φάσεως (LPME), μικροεξαγωγή διαχωρισμού υγρής-υγρής φάσεως (DLLME), μικροεξαγωγή μονής σταγόνας (SDME), διαχωρισμός στερεάς φάσεως (Anthemidis 2008, Anthemidis *et al.* 2009, Nerín *et al.* 2009, Lambropoulou *et al.* 2002), όπως και μέθοδοι που στηρίζονται στη χρήση μικκυλίων.(Paleologos *et al.* 2005)

Παρά την πρόοδο που έχει γίνει προς αυτή την κατεύθυνση, ειδικά σε ότι αφορά τη χρήση μικκυλίων ως διαχωριστικών μέσων (Paleologos *et al.* 2005, Kara 2009, Ghaedi *et al.* 2009), η ανάπτυξη διαχωριστικών συστημάτων απαλλαγμένων από τη χρήση οργανικών διαλυτών και στηριζόμενων στο φαινόμενο της συγκαταβύθισης είναι ακόμα πολύ περιορισμένη. Ως γενική αρχή, τα μοριακά συστήματα συσσωμάτωσης είναι υπερμοριακές δομές οι οποίες αποτελούνται από αμφίφυλα μόρια τα οποία και οργανώνονται στο χώρο σε μία ποικιλία δομών η οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση των κλασσικών αντιδράσεων. Εξαιτίας της υβριδικής φύσεως τους, τα συστήματα αυτά μπορούν να αναπτύξουν ηλεκτροστατικές δυνάμεις με πολικούς αναλύτες, υδρόφοβες αντιδράσεις με μη πολικούς αναλύτες και συνδυασμό αυτών των δύο, όπως και μηχανισμούς μεταφοράς μορίων κατά μήκος των μεμβρανών.(Giokas *et al.* 2004, Ballesteros-Gómez *et al.* 2008, López-Jiménez *et al.* 2008, Karakoglou *et al.* 2008)

Υπό αυτή την αναλογία, οι υπερμοριακές αυτές δομές, ιδιαίτερα τα κυστίδια, παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες και αναλογίες με τις βιολογικές μεμβράνες που υπάρχουν στη φύση.(Hebrant 2009) Όσον αφορά τα μεταλλικά ιόντα, τα περισσότερα άρθρα τα οποία παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία ασχολούνται είτε με τη δέσμευση των μετάλλων στους αμφιφιλικούς υποκαταστάτες στην επιφάνεια των κυστιδίων, είτε με τη κυστίδια προσρόφησης μετάλλων (MSVs), τα οποία διαθέτουν έναν λιπόφιλο φορέα μεταλλικών ιόντων, ο οποίος συνδέεται με το κυστίδιο προκειμένου να πραγματοποιείται διαμεμβρανική μεταφορά του μεταλλικού ιόντος, και ένα υδατοδιαλυτό χηλικό

υποκαταστάτη, ο οποίος βρίσκεται στο εσωτερικό τμήμα του κυστιδίου. Στην πρώτη περίπτωση, η οργάνωση των μορίων στη μεμβράνη έχει ως αποτέλεσμα την τοπική αύξηση της συγκεντρώσεως σε ποσοστά που ευνοούν πολυδесμικές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια νερού-μεμβράνης οι οποίες είναι πιο ισχυρές και πιο εκλεκτικές από τις μονοδесμικές αλληλεπιδράσεις.(Doyle *et al.* 2003) Στη περίπτωση αυτή, τα MSVs προσφέρουν ένα διπλό επίπεδο ελέγχου της εκλεκτικότητας από τη στιγμή που δε θα προσλάβουν μεταλλικά ιόντα για τα οποία ο φορέας δεν παρουσιάζει προτίμηση ενώ δε θα προσλάβουν και τα μεταλλικά ιόντα τα οποία δε μπορεί να δεσμεύσει ο χηλικός υποκαταστάτης.(Shamsai *et al.*1997)

Παρά την υψηλή ευελιξία τους και τη σημαντική πρόοδο που έχει παρατηρηθεί τη τελευταία δεκαετία στην αξιοποίηση τους, η αστάθεια που παρουσιάζει η δομή των κυστιδίων αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο στην εκμετάλλευσή τους σε αναλυτικές μεθόδους διαχωρισμού. Για να αντιμετωπιστεί το εμπόδιο αυτό, αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί, μεταξύ των οποίων ο πολυμερισμός των ενυδατωμένων κυστιδίων,(Yan *et al.* 2006) μία διαδικασία που με τις ιδιότητες της είναι ιδιαίτερα ελκυστική για αναλυτικές εφαρμογές. Εκτός από την ιδιαίτερα υψηλή σταθερότητα, ο πολυμερισμός των κυστιδίων μειώνει τη διαπερατότητα της μεμβράνης, μειώνοντας έτσι τα φαινόμενα ιοντικής και μοριακής διαπερατότητας, επιτρέπει τη διαχείριση του επιφανειακού φορτίου, επιταχύνει την κινητική της αντιδράσεως εξαιτίας της μεγάλης αναλογίας μεταξύ επιφάνειας και όγκου και παράλληλα κατευθύνει τις πολικές ομάδες των γειτονικών μονομερών, γεγονός που επηρεάζει την εκλεκτικότητα μέσω πολυδесμικών αλληλεπιδράσεων εξαιτίας της τοπικής αύξησης των συγκεντρώσεων. Παρόλα αυτά η αναλυτική αξιοποίηση των ιδιοτήτων αυτών παραμένει σε μεγάλο βαθμό άγνωστη και σπάνια έχει χρησιμοποιηθεί παρά το γεγονός του ότι οι κυστιδιακές δομές μπορούν να λειτουργήσουν ως ένα νέο μέσο, επιτρέποντας τον ταυτόχρονο διαχωρισμό και προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στα πλαίσια της ίδιας αναλυτικής εφαρμογής.(Giokas *et al.* 2004, Karakoglou *et al.* 2008, Tsogas *et al.* 2004, Tsogas *et al.* 2004)

Στη μελέτη αυτή παρουσιάζουμε τις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα πολυμερισμένα κυστίδια για το διαχωρισμό και τη προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων , εξερευνώντας την ιδιότητα της δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του

κυστιδίου μέσω αλληλεπιδράσεων αναλύτη-κυστιδίου, μία μέθοδος που σε μεγάλο βαθμό εξομοιώνει τις διαδικασίες αναγνώρισης που συντελούνται στις βιολογικές μεμβράνες. Στηριζόμενοι σε αυτή την αρχή μελετήσαμε τη συμπλοκοποίηση του αντιμονίου από τις αρνητικά φορτισμένες τερματικές ομάδες στην επιφάνεια της πολυμερισμένης κυστιδιακής μεμβράνης, η οποία καταφέρνει να διαχωρίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό από την υδατική φάση λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης. Εντέλει τα πολυμερισμένα κυστίδια έχουν σε σημαντικό βαθμό ενισχυμένη τη δραστηριότητα τους σε σχέση με τα μη πολυμερισμένα μονομερή από τα οποία προέρχονται, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό του αντιμονίου με μία διαδικασία κυστιδιακής καταβύθισης και διαχωρισμού ενός βήματος.

### 10.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία εκτός και εάν αυτό δηλώνεται. Τα αντιδραστήρια 10- Undecenoyl chloride (Sigma-Aldrich) *N*-methyliminobis(ethanol) (Fluka Chemie AG, Switzerland), 1,3-propanesultone (Sigma-Aldrich, purum  $\geq 98.0\%$ ), DMF and methylene chloride (Merck, Darmstadt, Germany) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του [Bis[2-(1 0-undecenoyloxy)ethyl]methylammonio]propane-3-sulfonate (**I**) μονομερούς, χωρίς περαιτέρω διεργασίες καθαρισμού από τυχόν προσμίξεις. Πρότυπα διαλύματα αντιμονίου καθαρότητας φασματοσκοπίας ατομικής απορροφήσεως 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων αντιμονίου με τις κατάλληλες αραιώσεις σε αποσταγμένο νερό. Διαλύματα μεταλλικών ιόντων για τη μελέτη των παρεμποδίσεων παρασκευάστηκαν από πρότυπα διαλύματα μεταλλικών ιόντων για φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως (AAS), BDH (Poole, Dorset, UK). Ανόργανα άλατα KCl (Mallinckrodt, NJ, USA), KNO<sub>3</sub> (Fluka), KBr (Merck), NaCl (Merck), NaBr (Fluka), NaNO<sub>3</sub> (Fluka), οργανικές προσμίξεις με τη μορφή χουμικού οξέος (Fluka), πυκνά διαλύματα οξέων 12 M HCl (Merck) και 16 M HNO<sub>3</sub> (Fluka), μεθανόλη (Carlo Erba, Italy) και παστίλιες NaOH (Merck) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Το αντιδραστήριο Amberlite XAD 8 (Amberlite XAD, Sigma,

USA) εκπλύθηκε για την απομάκρυνση προσμίξεων και θερμάνθηκε για 4 ώρες στους 110 °C.

## 10.2 Οργανολογία

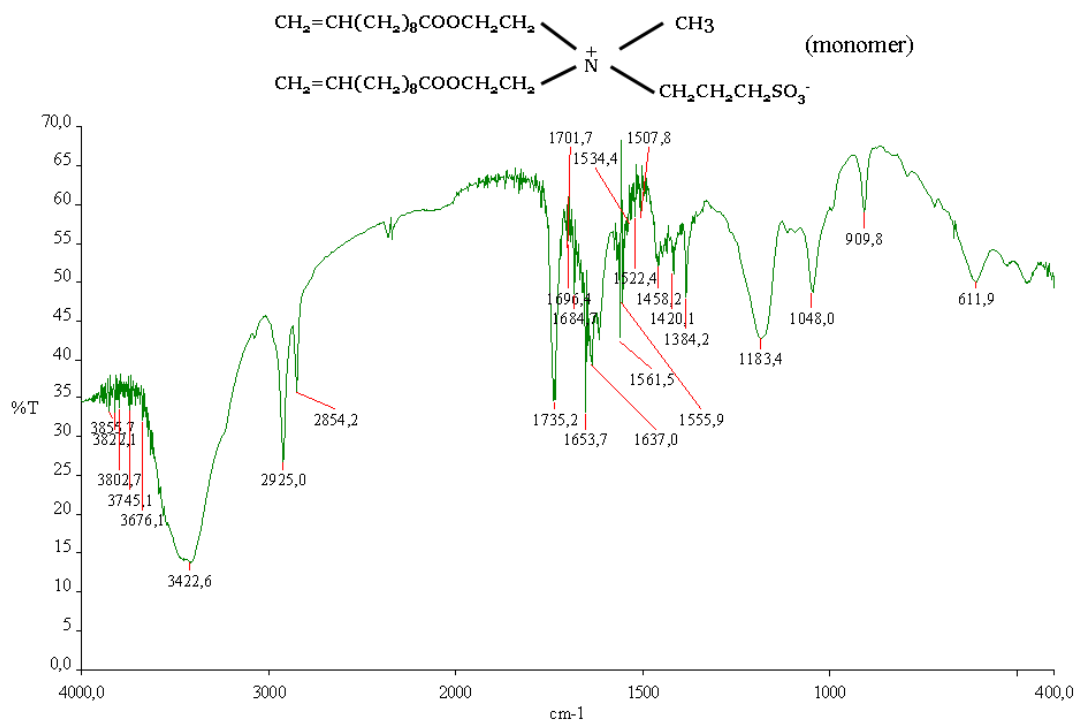
Για τις μετρήσεις ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε φούρνος γραφίτη ατομικής απορρόφησης (GFAAS) της εταιρείας Shimadzu και συγκεκριμένα το μοντέλο AA-6800 με λυχνία κοίλης καθόδου η οποία λειτουργεί στα 10 mA, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 357.90 nm. Η ατμοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιούνται σε φούρνο γραφίτη Shimadzu GFA-6500 με τη χρήση πυρολυτικών σωληνίσκων από γραφίτη. Επίσης πάρθηκαν φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας του πολυμερισμένου κυστιδίου σε παστίλιες KBr ενώ η μέτρηση του IR πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου ακτινοβολίας τύπου Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR. Οι μετρήσεις υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση κυψελίδων quartz διαδρομής 1 cm, σε φασματοφωτόμετρο τύπου Jenway 6405 UV/vis. Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε pHμετρο τύπου WTW 552, με υάλινο ηλεκτρόδιο.

## 10.3 Σχηματισμός των πολυμερισμένων κυστιδίων του [Bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammonio]propane-3-sulfonate

Παρόλο που η προετοιμασία των πολυμερισμένων κυστιδίων απαιτεί περίπου 72 ώρες για να ολοκληρωθεί, η όλη διαδικασία είναι απλή και δεν απαιτεί ειδικά όργανα ή πολύπλοκες συνθετικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, σε διάλυμα 80 mL of DMF προστίθενται 0.22 mole του 10-Undecenoyl chloride και 0.10 mole από (methylamino) [bis(ethanol)], οδηγώντας στο σχηματισμό του bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylamine hydrochloride (3.96 mole), το οποίο στη συνέχεια επαναδιαλυτοποιείται σε 40 mL δίχλωρομεθανίου. Στη συνέχεια προστίθενται 30 mL διαλύματος 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH και το μείγμα αφήνεται σε ανάδευση για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η οργανική φάση στη συνέχεια απομακρύνθηκε με τη χρήση περιστροφικού ξηραντήρα και η εναπομένουσα υγρή αμίνη αναμίχθηκε με 1,3-

propanesultone (4.95 mole) και στη συνέχεια αναδεύθηκε για χρονικό διάστημα 12 ωρών στους 45°C in σε αδρανή ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια αφού ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, το προϊόν [bis[2-(10-undecenoxy) ethyl]methylammonio]propanesulfonate, (Σχήμα 1a) υπέστη ανακρυστάλλωση με ακετόνη και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να ξηραθεί πλήρως. Ο σχηματισμός των κυστιδίων πραγματοποιήθηκε σε φιάλη των 20 mL χρησιμοποιώντας συσκευή υπερήχων για χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε σωλήνα quartz με τη χρήση ακτινοβολίας UV στα 450 W για 8-10 ώρες (Guo *et al.* 1992).

Τα πολυμερισμένα κυστίδια χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σχήμα 10.1) όπου είναι εμφανείς οι κορυφές στα 2925 και 2854  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες και αποδίδονται στους δεσμούς C-H της αλειφατικής αλυσίδας ενώ οι κορυφές των ύδροξυ-καρβοξυλομάδων παρουσιάζονται στα 2582 και 2447  $\text{cm}^{-1}$ . Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ομάδων C=O (1735  $\text{cm}^{-1}$ ), C-O (1637  $\text{cm}^{-1}$ ) C-N (1564 και 1561  $\text{cm}^{-1}$ ) και C=S (1182  $\text{cm}^{-1}$ ) ανταποκρίνονται στις δονήσεις τάσεως των ομάδων αυτών ενώ σε χαμηλότερα μήκη κύματος (<1000 nm) οι κορυφές που εμφανίζονται στα 900 και 617  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις κάμψεως των δεσμών C-N και C=S αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1052  $\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στο δεσμό S=O ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές της ομάδας (R-CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>) εμφανίζονται στα 1317, 1276, 1227, και 1171  $\text{cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 10.1.** Δομή του μονομερούς και φάσμα υπέρυθρου μετά τον πολυμερισμό.

#### 10.4 Πραγματικά δείγματα

Στα πλαίσια της εφαρμογής της αναπτυχθείσας μεθόδου, πραγματικά δείγματα από ποτάμια και φυσικές πηγές συλλέχθηκαν σε υάλινες φιάλες οι οποίες είχαν καθαρισθεί με νιτρικό οξύ, φιλτραρίστηκαν με τη χρήση φίλτρων τύπου Whatman No. 40 (0.45 μm) για την απομάκρυνση αιρούμενων σωματιδίων και αποθηκεύθηκαν σε σκοτάδι σε θερμοκρασία 4 °C. Τα εμφιαλωμένα νερά αγοράστηκαν από τοπικά καταστήματα ενώ το νερό ύδρευσης από το σύστημα ύδρευσης της πόλης των Ιωαννίνων.

## 10.5 Αναλυτική διαδικασία

### 10.5.1 Προκατεργασία των δειγμάτων πριν τη λήψη μετρήσεων

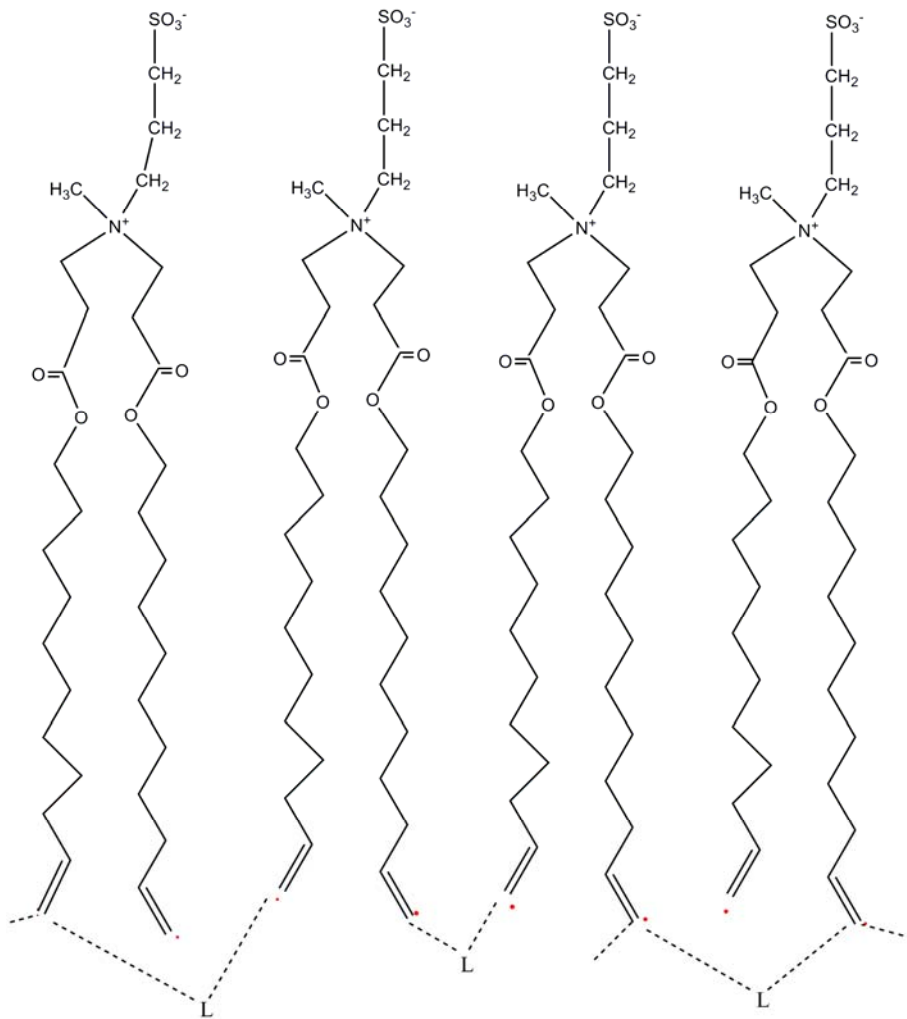
Η τυπική πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων πριν από τις μετρήσεις ήταν η εξής: Πάρθηκαν 10 mL υδατικού δείγματος τα οποία περιείχαν αντιμόνιο μέχρι  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Στα δείγματα αυτά αρχικά προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaBr για τη ρύθμιση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Ακολούθησε η προσθήκη ποσότητας του πολυμερισμένου κυστιδίου σε τελική συγκέντρωση 2.5 % (w/v) και έγινε ρύθμιση της τιμής του pH στη βέλτιστη τιμή του 6. Το μείγμα αναδεύθηκε, ψύχθηκε στους  $0^{\circ}\text{C}$  και αφέθηκε σε αυτή τη θερμοκρασία για 15 λεπτά προκειμένου να περατωθεί η αντίδραση. Ο διαχωρισμός των φάσεων επιτεύχθηκε στη συνέχεια με φυγοκέντρηση των δειγμάτων για 20 λεπτά στις 4000 στροφές/λεπτό. Η υδατική φάση απορρίφθηκε, ενώ στο στερεό υπόλειμμα προστέθηκε ποσότητα μεθανόλης 500  $\mu\text{L}$  και στη συνέχεια ποσότητα νιτρικού οξέος 1 M για τη διάσπαση της κυστιδιακής δομής. Είκοσι μικρόλιτρα του προκύπτοντος διαλύματος εισέρχονταν στον ατμοποιητή της ατομικής απορρόφησης για τη πραγματοποίηση των μετρήσεων.

### 10.5.2 Χαρακτηρισμός της πολυμερισμένης κυστιδιακής φάσεως

Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους τα μονομερή στο πολυμερισμένο κυστίδιο παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, από τη στιγμή που η γραμμική σύνδεση μεταξύ τους οδηγεί σε μικρές αλλαγές στη δομή και στις ιδιότητες του κυστιδίου, ενώ όταν υπάρχει διασταυρούμενη σύνδεση μπορεί να μειώσει σε σημαντικό βαθμό την διαπερατότητα και τη ρευστότητα του κυστιδίου, αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο τη χημική σταθερότητα των κυστιδίων σε σημαντικό βαθμό. (O'Brien *et al.* 1998) Πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από πειράματα προκειμένου να διαπιστωθεί ο τρόπος με τον οποίο τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους στην πολυμερισμένη αλυσίδα, κυρίως παρατηρώντας την αντίσταση της δομικής σταθερότητας του πολυμερισμένου κυστιδίου στη παρουσία των αντιδραστηρίων Triton X-114 (0-5%, w/v) και μεθανόλης (0-50%, v/v) (Sisson *et al.* 1996). Η απορρόφηση των δειγμάτων η οποία μετρήθηκε στα 450 nm,



δεν παρουσίασε καμία μεταβολή σε ποσότητες των προστιθέμενων αντιδραστηρίων της τάξεως των μέχρι και 40% (v/v) σε μεθανόλη και 2% (w/v) Triton X-114. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι τα πολυμερισμένα κυστιδία είναι ανθεκτικά στη παρουσία της αλκοόλης και μη ιοντικών επιφανειοδραστικών, υποδηλώνοντας τη παρουσία διασταυρούμενων συνδέσεων μεταξύ των μονομερών (Σχήμα 10.2) (Shamsai *et al.* 1997).



**Σχήμα 10.2.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του πολυμερισμένου κυστιδίου το οποίο σχηματίζεται με διασταυρωτές συνδέσεις μεταξύ των μονομερών στο τερματικό σημείο της ανθρακικής αλυσίδας του μονομερούς.

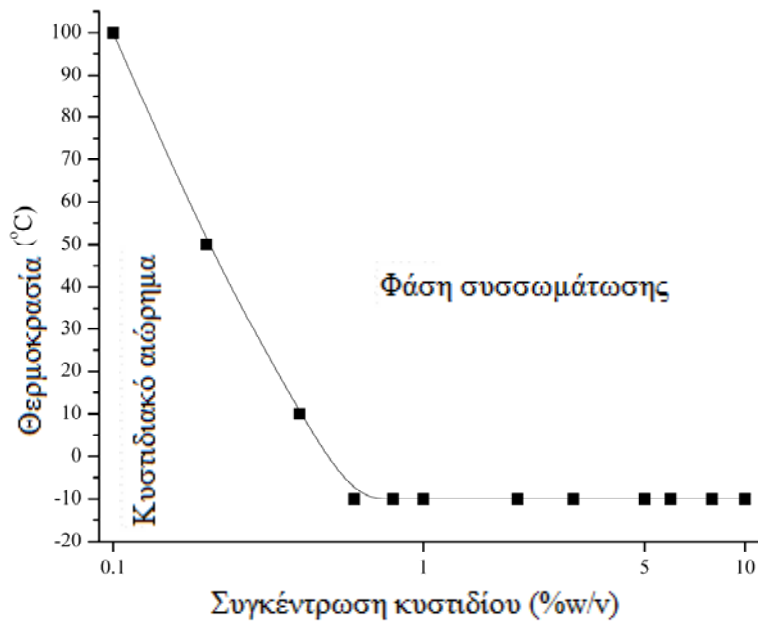
### 10.5.3 Συσσωμάτωση και διαχωρισμός φάσεων

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των πολυμερισμένων κυστιδίων τρεις παράμετροι οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν τη δομή και τη σταθερότητα τους μελετήθηκαν. Αυτές ήταν η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς και έγιναν και τα ανάλογα διαγράμματα φάσεων. Η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου μελετήθηκε χωριστά και τα αποτελέσματα αναπτύσσονται εκτενέστερα σε ξεχωριστό μέρος της μελέτης.

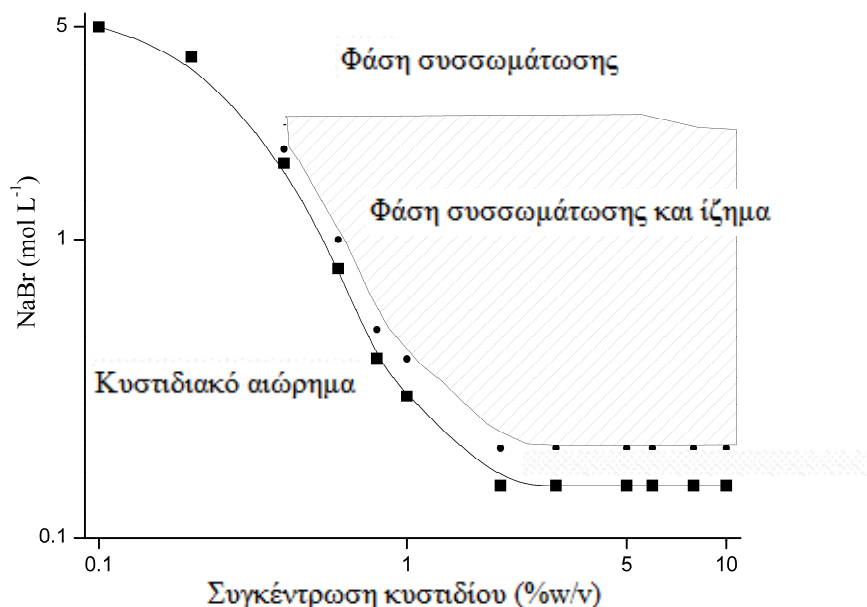
Το (Σχήμα 10.3) δίνει το διάγραμμα φάσεως της συγκέντρωσης των πολυμερισμένων κυστιδίων (0.1-10%, w/v) με τη θερμοκρασία (-10 to 100 °C), απουσία παραγόντων που ρυθμίζουν το pH και την ιοντική ισχύ. Παρατηρήθηκαν δύο διαφορετικές περιοχές, οι οποίες προσδιορίζονται από τη παρουσία ενός κυστιδιακού αιωρήματος και μίας φάσης συσσωματώματος. Όπως φαίνεται από το Σχήμα (10.3), η φάση της συσσωματώσεως είναι εν μέρει αδιάφορη έναντι των μεταβολών της θερμοκρασίας για ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών, ένα αποτέλεσμα το οποίο ευνοεί την εφαρμογή της μεθόδου σε αναλυτικές διεργασίες (ιδιαίτερα για αναλύτες ευαίσθητους σε μεταβολές της θερμοκρασίας).

Η ανταπόκριση της πολυμερισμένης κυστιδιακής μεμβράνης στη μεταβολή της ιοντικής ισχύος φαίνεται στο (Σχήμα 10.4). Είναι φανερό ότι η περιοχή που ορίζεται από τα συσσωματώματα των πολυμερισμένων κυστιδίων καθορίζεται από τη συνάθροιση των κυστιδίων μέχρι με μία κρίσιμη συγκέντρωση του άλατος (2.4M). Μέχρι την τιμή αυτή, τα κυστίδια μπορεί να συμπιέζονται από τα αντισταθμιστικά ιόντα, γεγονός που δείχνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων κυστιδίων οδηγούν σε κυστιδιακή συσσωμάτωση. (Wang *et al.* 2008) Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος τα κυστίδια υφίστανται αλλαγές σε παραμέτρους όπως είναι το μέγεθος τους, αλλαγές οι οποίες κατά πάσα πιθανότητα αποκαθιστούν τη φάση συσσωμάτωσης. Ο ακριβής μηχανισμός εξαρτάται από τη συνεργιστική επίδραση πολλών φυσικοχημικών παραμέτρων (συμμετρία κυστιδίου, τύπος ηλεκτρολύτη, φορτίο κυστιδίου και άλλα) (Wang *et al.* 2008), παράμετροι οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να μελετηθούν στα πλαίσια μίας αναλυτικής εργασίας. Η περιοχή που καθορίζεται από τη συγκέντρωση των συσσωματωμάτων των πολυμερισμένων κυστιδίων (0.2-10 % (w/v) και από τη

συγκέντρωση του NaBr 0.4-2 mol L<sup>-1</sup> είναι επαρκής για αναλυτικές εφαρμογές και μπορεί να καλύψει σχεδόν όλες τις προϋποθέσεις ανίχνευσης που εξαρτώνται από τον εκάστοτε αναλύτη.



**Σχήμα 10.3.** Διάγραμμα φάσεων υδατικού διαλύματος πολυμερισμένου κυστιδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 10.4.** Διάγραμμα φάσεων υδατικού διαλύματος πολυμερισμένου κυστιδίου σε συνάρτηση με την ιοντική ισχύ.

#### 10.5.4 Αντικείμενο και επεξήγηση του μηχανισμού διαχωρισμού των συσσωματωμένων πολυμερισμένων κυστιδίων

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής διερευνήθηκαν οι αναλυτικές εφαρμογές της φάσης του συσσωματώματος της κυστιδιακής φάσης για την απομόνωση και το διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα. Έτσι η μέθοδος εφαρμόστηκε σε μία σειρά από δισθενή και τρισθενή μεταλλικά ιόντα, ονομαστικά τα  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  σε επίπεδα συγκεντρώσεων της τάξης των mM. Η πρώτη ενδιαφέρουσα παρατήρηση ήταν ότι τα πολυμερισμένα κυστίδια ήταν αδιάφορα στην παρουσία δισθενών κατιόντων, συμπεριλαμβανομένων των  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  σε συγκεντρωτικές που αντικατοπτρίζουν τις συνθήκες που απαντώνται σε περιβαλλοντικά δείγματα, τα οποία συνήθως και αντιδρούν με ανιονικούς υποκαταστάτες που φέρουν θειικές ή θειώδεις ομάδες. (Merino *et al.* 2002) Το δεύτερο ενδιαφέρον αποτέλεσμα ήταν μία καλή εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα μέταλλα όπως

τα Sb, V<sup>3+</sup> και Sn<sup>4+</sup>, ενώ με τα άλλα μεταλλικά ιόντα δεν παρουσίασε καμία δραστικότητα ή παρουσίασε σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις (>200 mg L<sup>-1</sup>).

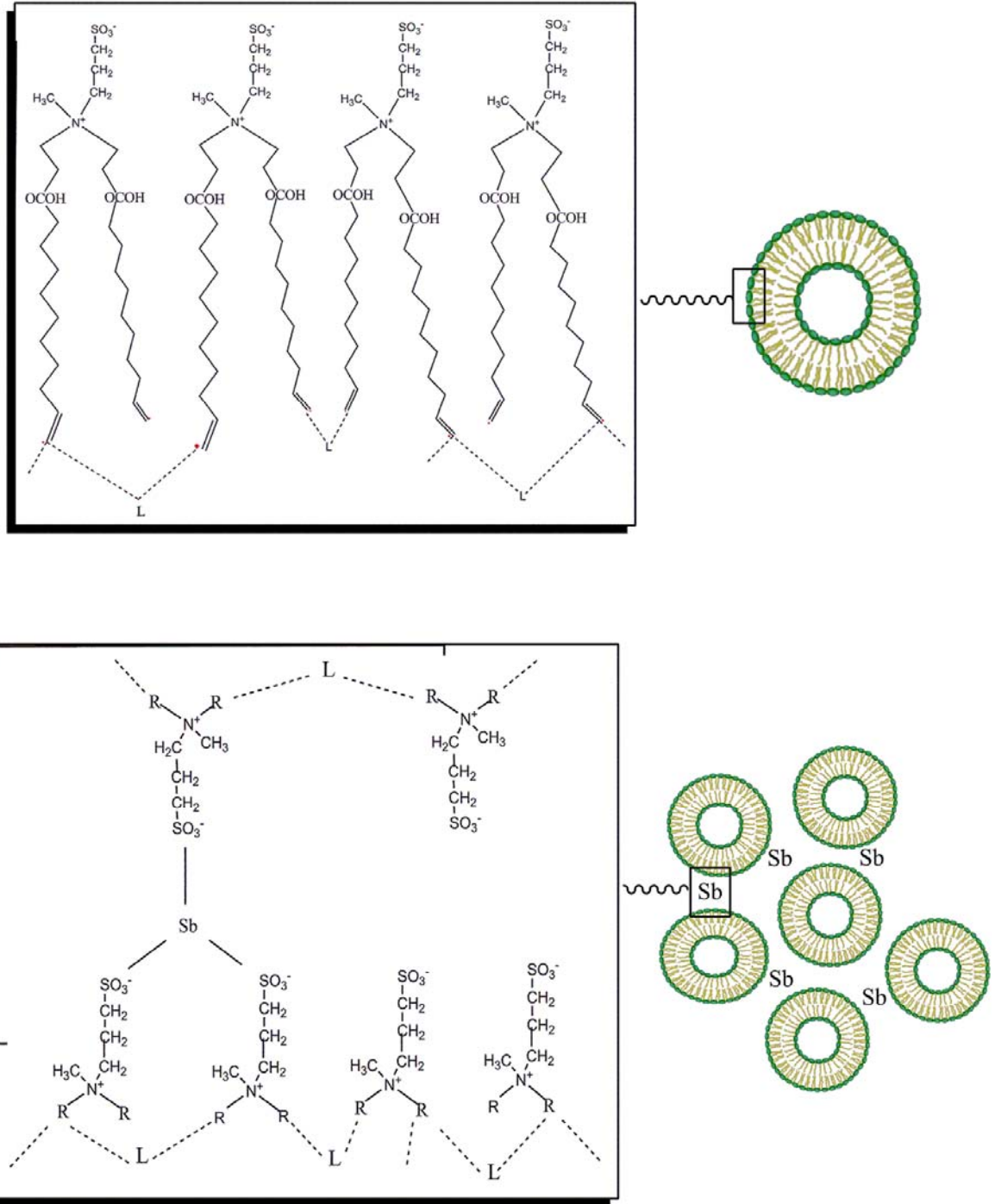
Για τη διερεύνηση του μηχανισμού που υπάρχει πίσω από τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από νέα πειράματα χρησιμοποιώντας το μονομερές κάτω από τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες προκειμένου να διασφαλιστεί ότι ο διαχωρισμός φάσεων δεν αποτελεί πρόβλημα για τις πειραματικές παρατηρήσεις όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των πολυμερισμένων και μη πολυμερισμένων μεμβρανών. Από την οπτική παρατήρηση των διαλυμάτων διαπιστώθηκε ότι στα διαλύματα του μονομερούς ο διαχωρισμός των φάσεων δεν ολοκληρωνόταν ακόμα και μετά από φυγοκέντρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ τα πολυμερισμένα κυστίδια διαχωρίζονταν πλήρως σε δύο διακριτές φάσεις.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην κolloειδή φύση των πολυμερισμένων κυστιδίων, γεγονός που επιτρέπει το διαχωρισμό φάσεων με μεγαλύτερη ευκολία σε σχέση με τα ελεύθερα μονομερή. Παρόλα αυτά ο διαχωρισμός φάσεων των κυστιδίων απουσία των ιόντων του αντιμονίου (τυφλό δείγμα) ήταν ατελής μετά από 15 λεπτά παραμονής σε υδατόλουτρο χαμηλής θερμοκρασίας, ενώ παρουσία ιόντων αντιμονίου το διάλυμα διαχωριζόταν (όχι πλήρως) σε μία ομογενή φάση και σε μία ιζηματική (λευκό στερεό υλικό). Μετά από φυγοκέντρηση η επανάκτηση του αντιμονίου υπολογιζόμενη από μετρήσεις με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης προσδιορίστηκε στα 3.1±1.0 % και 90.4±2.1 % για τα μη πολυμερισμένα και πολυμερισμένα κυστίδια αντίστοιχα.

Τα παραπάνω πειράματα αποκάλυψαν ακόμα δύο πτυχές της πειραματικής διαδικασίας οι οποίες και έρχιζαν περαιτέρω διερεύνησης. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα των πολυμερισμένων σε σχέση με τα μη πολυμερισμένα κυστίδια και ο διαχωρισμός των φάσεων με τη παρουσία των ιόντων του αντιμονίου σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα. Ο λόγος για τον οποίο τα πολυμερισμένα κυστίδια παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα σε σχέση με τα μονομερή αποδόθηκε στον περιορισμό και την οργάνωση των κυστιδίων στην πολυμερισμένη μεμβράνη, όπου η συγκέντρωση του ευκίνητου δισθενούς κατιόντος στην υδατική φάση που βρίσκεται πολύ κοντά στην ανιονική επιφάνεια παίρνει τιμές μεγαλύτερες της κανονικής στο κορεσμένο διάλυμα λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται στην περιοχή της αλληλεπίδρασης. Αυτό θα έχει ως συνεπακόλουθο την αύξηση στην ελκτικότητα των επιφανειακών ομάδων για τη

δέσμευση των κατιόντων (Puskin and Martin 1979). Περαιτέρω, το στενό πακετάρισμα των μονομερών στην πολυμερισμένη κυστιδιακή μεμβράνη είναι επωφελές για πολυδεσμικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες είναι ισχυρότερες (υψηλότερες σταθερές συμπλεκτικότητας) και πιο εκλεκτικές σε σχέση με τις μονοδεσμικές αλληλεπιδράσεις (όπως αυτές παρατηρούνται στα μονομερή) (Voskuhl and Ravoo 2009), μια ιδιότητα η οποία έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για τον εκλεκτική δέσμευση των μεταλλικών ιόντων σε κυστίδια που έχουν τροποποιηθεί ως προς τους υποκαταστάτες τους. (Voskuhl and Ravoo 2009, Constable *et al.* 1999)

Παρόλα αυτά οι πολυδεσμικές αλληλεπιδράσεις από μόνες τους δεν επαρκούν για την επεξήγηση των διαφορών στο διαχωρισμό των φάσεων μεταξύ των τυφλών δειγμάτων και αυτών που περιέχουν ιόντα αντιμονίου. Στην περίπτωση αυτή είναι πιθανόν ότι το αντιμόνιο διευκολύνει το σχηματισμό των πολυμερισμένων κυστιδίων σε συμπλέγματα με τη μορφή διακυστιδιακών συμπλόκων τα οποία παρακινούν τη καταβύθιση, ένα φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί σε άλλα συστήματα κυστιδίων-μεταλλικών ιόντων (Marchi-Artzne *et al.* 2004). Για να επιβεβαιωθεί η πιστότητα του μηχανισμού αυτού, προστέθηκε στο διάλυμα ένα σύμπλοκο ανταγωνιστικό ως προς τη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων (EDTA) πριν και μετά από την προσθήκη των ιόντων του αντιμονίου και ο διαχωρισμός φάσεων παρατηρήθηκε οπτικά. Πράγματι η προσθήκη του EDTA είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της θολότητας των διαλυμάτων υποδεικνύοντας αντιστροφή ή παρεμπόδιση της υποκινούμενης από τα ιόντα του αντιμονίου καταβύθισης, μέσω του σχηματισμού συμπλόκων  $Sb[EDTA]$ . Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τη προσθήκη EDTA στο διάλυμα (Voskuhl and Ravoo 2009, Constable *et al.* 1999) προέκυψε το συμπέρασμα ότι το αντιμόνιο δεσμεύεται εκλεκτικά στα πολυμερισμένα κυστίδια μέσω πολυδεσμικών αλληλεπιδράσεων και σχηματίζονται ταυτόχρονα διακυστιδιακές γέφυρες, οι οποίες και διευκολύνουν τη συσσωμάτωση των κυστιδίων. (Σχήμα 10.5)



**Σχήμα 10.5.** Προτεινόμενος μηχανισμός της συμπλοκοποίησης του μεταλλικού ιόντος και της ανάπτυξης των διακυστιδιακών δεσμών.

## 10.6 Αποτελέσματα και συζήτηση

### 10.6.1 Πειραματικές παράμετροι

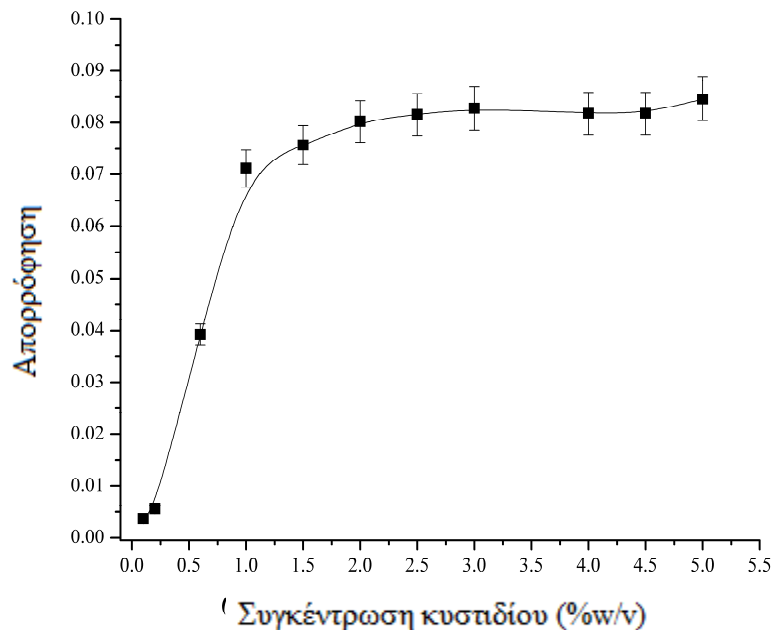
Οι πειραματικές παράμετροι που αναμένεται να επηρεάζουν την ανίχνευση το προσδιορισμό και τη προσυγκέντρωση του κυστιδίου από τα συσσωματώματα των πολυμερισμένων κυστιδίων, όπως είναι ο τύπος του άλατος και η συγκέντρωση του ( $0-1 \text{ mol L}^{-1}$ ), θερμοκρασία ( $-10 \text{ }^{\circ}\text{C} -100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), συγκέντρωση κυστιδίου ( $0-5\%$ , w/v), pH ( $0-12$ ) και χρόνος αντίδρασης ( $0-90 \text{ min}$ ) διερευνήθηκαν στα πλαίσια των τιμών που προαναφέρονται στις παρενθέσεις και τα αποτελέσματα αναφέρονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους της εργασίας, με τις τιμές της απορροφήσεως να αποτελούνται από τη διαφορά της απορροφήσεως του δείγματος με την τιμή απορροφήσεως του τυφλού δείγματος.

#### 10.6.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερούς

Από τη στιγμή που η προσθήκη του αντιμονίου στο διάλυμα των πολυμερισμένων κυστιδίων οδηγεί έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων με τα κυστίδια η οποία οδηγεί στο σχηματισμό πολυκυστιδιακών συμπλόκων, η συγκέντρωση της κυστιδιακής φάσης αναμένεται να είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη της παρούσας αναλυτικής μεθόδου. Το φάσμα απορρόφησης όπως παρουσιάζεται στο (Σχήμα 10.6) υπάρχει μια ραγδαία αύξηση του σήματος μέχρι τα  $2.0\%$  (w/v), ενώ σταδιακά φτάνει σε ένα πλατώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ένα φαινόμενο το οποίο είναι ιδιαίτερα επωφελές για αναλυτικές εφαρμογές, από τη στιγμή που είναι εμφανές ότι η τυχόν προσθήκη περίσσειας πολυμερισμένου κυστιδίου στο διάλυμα δεν πρόκειται να επηρεάσει αρνητικά το ποσοτικό προσδιορισμό του αντιμονίου. Για το υπόλοιπο της μελέτης επιλέχθηκε η συγκέντρωση των  $2.5\%$  (w/v) προκειμένου να διασφαλισθεί η επάρκεια πολυμερούς στο διάλυμα για το προσδιορισμό του αντιμονίου, αν και είναι εμφανές από το γράφημα ότι οποιαδήποτε συγκέντρωση μεταξύ  $2-5\%$  (w/v) μπορεί με ασφάλεια να χρησιμοποιηθεί στη προτεινόμενη μέθοδο. Αυτή η παρατήρηση είναι αρκετά ασυνήθιστη, από τη στιγμή



που τα φορτισμένα κυστίδια τείνουν να αντιστέκονται στο διαχωρισμό φάσεων όταν αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό η συγκέντρωσή τους λόγω της σημαντικής αύξησης των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται λόγω των φορτίων μεταξύ τους. ( Giokas *et al.* 2004, Ballesteros-Gómez *et al.* 2008, López-Jiménez *et al.* 2008, Karakoglou *et al.* 2008) Η παρουσία του άλατος είναι εν μέρει υπεύθυνη για το πλατώ που εμφανίζεται, λόγω του ότι το φορτίο του άλατος εξισορροπεί το αρνητικό φορτίο που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των πολυμερισμένων κυστιδίων, ελαχιστοποιώντας κατά αυτό τον τρόπο τις απώσεις λόγω φορτίου μεταξύ των κυστιδίων. Ο άλλος λόγος για τον οποίο μπορεί να παρατηρείται το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι η καταβύθιση των πολυμερισμένων κυστιδίων που φέρουν μεταλλικά ιόντα αντιμονίου λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης (σχηματισμός διακυστιδιακών γεφυρών από τα ιόντα του αντιμονίου), αφήνοντας έτσι τα πολυμερισμένα κυστίδια τα οποία βρίσκονται σε περίσσεια στο διάλυμα και δεν έχουν συμμετάσχει στη διαδικασία της δέσμευσης των ιόντων του αντιμονίου και εξακολουθούν να έχουν αρνητικό φορτίο και κατά συνέπεια να απωθούνται μεταξύ τους, να βρίσκονται στο διάλυμα με μορφή αιωρήματος.



**Σχήμα 10.6.** Επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερισμένου κυστιδίου στην απόδοση του διαχωρισμού των μεταλλικών ιόντων αντιμονίου.

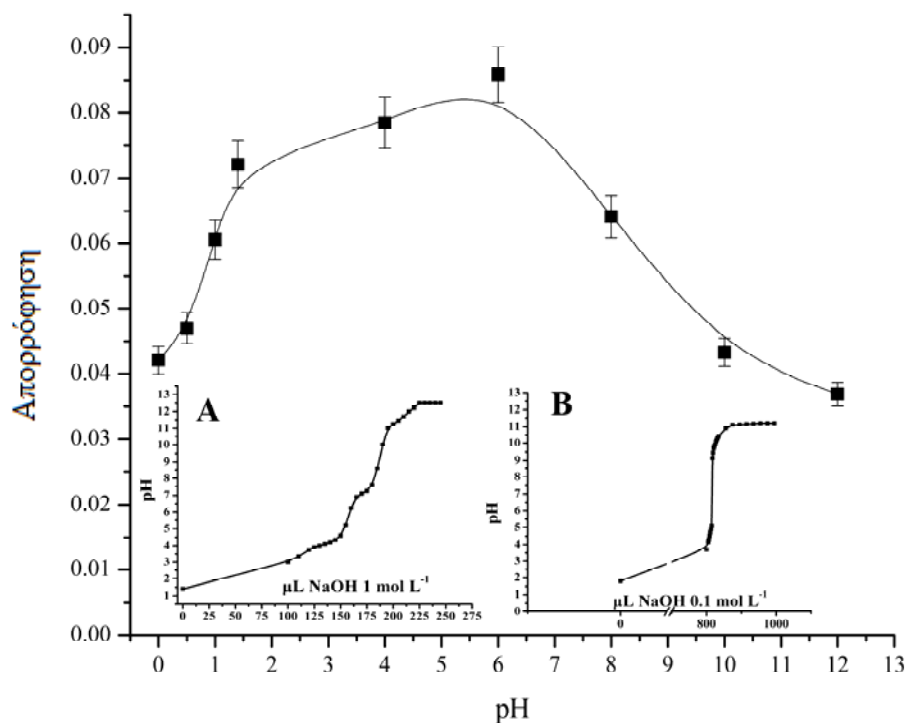
### 10.6.1.2 Επίδραση του pH

Η αντίδραση συμπλοκοποίησης του αντιμονίου με τα πολυμερισμένα κυστίδια καθιστά απαραίτητη τη ρύθμιση της συγκέντρωσης των υδρογόνου ή υδρόξυλο κατιόντων στο υδατικό διάλυμα του πολυμερισμένου κυστιδίου. Σύμφωνα με το (Σχήμα 10.7) το οποίο παρουσιάζει το διάγραμμα pH του συστήματος της αντίδρασης, η απόδοση του συστήματος διαχωρισμού αυξάνεται με τη μείωση της οξύτητας του διαλύματος μέχρι pH 6, ενώ στη συνέχεια σε πιο βασικά διαλύματα παρουσιάζει ραγδαία μείωση.

Προκειμένου να διερευνηθεί η ανταπόκριση της αλληλεπίδρασης του αντιμονίου με τα πολυμερισμένα κυστίδια σε σχέση με το pH, προσδιορίστηκαν πειραματικά οι καμπύλες ογκομέτρησης του πολυμερισμένου κυστιδίου καθ του μονομερούς. Το εσωτερικό διάγραμμα Α του (Σχήματος 10.7) παρουσιάζει δύο ισοδύναμα σημεία στα pH=2.5 και 7.0, κάτι που δεν αποτελεί έκπληξη από τη στιγμή που τα κυστίδια (όπως άλλωστε τα πολικά λιπίδια) μπορούν να έχουν διαφορετικά φορτία σε υδατικά διαλύματα σε διαφορετικές περιοχές του pH. (Lasic *et al.* 1997) Αντίθετα η καμπύλη ογκομέτρησης του μονομερούς όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα Β του (Σχήματος 10.7), δείχνει μία απότομη αύξηση μετά το pH~5.1, που ανταποκρίνεται σε τιμή pK 2.5. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τη συμπεριφορά των κυστιδίων που περιέχουν καρβοξυλικά οξέα, όπου οι τιμές του pK<sub>a</sub> στο μονομερές που εισέρχεται σε συσσωματώματα (pK<sub>a</sub><sup>agg</sup>) είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του ελεύθερου μονομερούς (pK<sub>a</sub><sup>mono</sup>), σε εξάρτηση βέβαια με τη δομή του μονομερούς. (Karakoglou *et al.* 2008, Monnard *et al.* 2002) Παρόλα αυτά η τιμή pK<sub>a</sub> της σουλφονικής ομάδας είναι κοντά στη μονάδα (Reichmuth *et al.* 2003), τιμή η οποία είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται και στο μονομερές και στο πολυμερές. Αυτό δείχνει ότι η συμπεριφορά της θείο-ομάδας είναι ανεξάρτητη από στερικά φαινόμενα τα οποία προκύπτουν κατά την οργάνωση των μορίων στη μεμβρανική φάση του πολυμερισμένου κυστιδίου.

Η δεύτερη τιμή του K value (pK=7) η οποία παρατηρήθηκε, αποδόθηκε στην αποπρωτονίωση του εσωτερικού τμήματος του κυστιδίου, από τη στιγμή που το pK του τετραυποκατεστημένου αμμωνίου είναι συνήθως υψηλότερο, (Reichmuth *et al.* 2003) και δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη δεύτερου ισοδύναμου σημείου στο μονομερές, όπου η ομάδα του τετραυποκατεστημένου αμμωνίου είναι επίσης παρούσα. Ο διαχωρισμός του

αντιμονίου σε συνάρτηση με το pH μας δείχνει ότι σε τιμές pH από 7 και πάνω υπάρχει μία ραγδαία μείωση του σήματος, γεγονός που αποδόθηκε στην αποπρωτονίωση της εσωτερικής ομάδας των θειωδών, γεγονός που αυξάνει τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις στο εσωτερικό του κυστιδίου, φαινόμενο που οδηγεί στην αποσταθεροποίηση της δομής του κυστιδίου και εν τέλει στην κατάρρευση της. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, αποφασίστηκε το pH των διαλυμάτων για το διαχωρισμό και την απομόνωση του αντιμονίου να ρυθμίζεται στην τιμή pH=6, με τη χρήση διαλύματος καυστικού νατρίου.

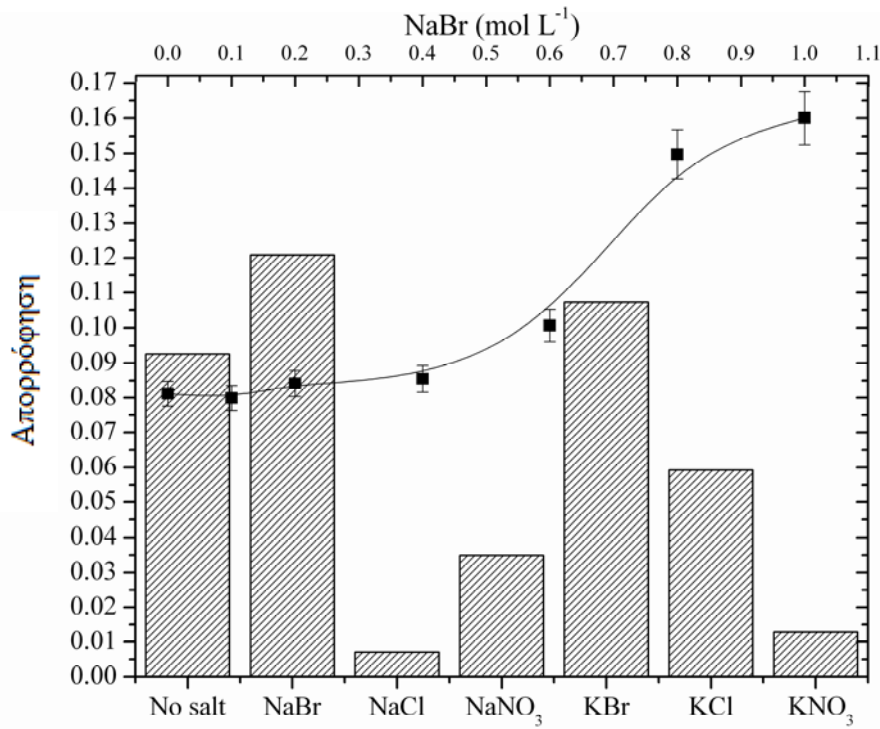


**Σχήμα 10.7.** Απόδοση της μεθόδου σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος. Εσωτερικά γραφήματα: Καμπύλες ογκομέτρησης του Α πολυμερισμένου κυστιδίου, Β μονομερούς.

### 10.6.1.3 Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Σε υδατικά διαλύματα κυστιδίων η παρουσία ανόργανων ηλεκτρολυτών παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο επηρεάζοντας τις ιδιότητες των κυστιδίων καθώς και τη συμπεριφορά των φάσεων επιδρώντας στις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων ομάδων που υπάρχουν στα κυστίδια. Σαν αποτέλεσμα, οι τερματικές ομάδες των μονομερών από τα οποία αποτελούνται τα κυστίδια μπορεί να βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη όταν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους ελαχιστοποιούνται, μία κατάσταση η οποία και ευνοεί το διαχωρισμό φάσεων. (Makino *et al.* 1991) Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε η επίδραση μιας πληθώρας ανόργανων ηλεκτρολυτών (KCl, KNO<sub>3</sub>, KBr, NaCl, NaBr, NaNO<sub>3</sub>) στο διαχωρισμό του αντιμονίου σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 0 μέχρι 1 mol L<sup>-1</sup>. Από τις ράβδους του (Σχήματος 10.8) είναι εμφανές ότι τα μονοσθενή κατιόντα των ηλεκτρολυτών (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) δεν επηρεάζουν την όλη διαδικασία, σε αντίθεση με τα αντισταθμιστικά τους ιόντα τα οποία και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην πειραματική πορεία. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 5 κάνουν προφανές το ότι η επίδραση του άλατος είναι σημαντικά χαμηλότερη για το Br<sup>-</sup> από ότι για τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup>, πιθανώς γιατί τα ιόντα του Br<sup>-</sup> είναι ήδη παρόντα στο διάλυμα, ενώ τα άλλα ανιόντα πιθανώς αντιδρούν με την τέτρα υποκατεστημένη αμμωνιακή ομάδα του μονομερούς από τα οποία αποτελούνται τα πολυμερισμένα κυστίδια, αλλάζοντας ή και διασπώντας την κυστιδιακή δομή (Ballesteros-Gómez *et al.* 2008, Atkin *et al.* 2003). Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, μελετήθηκε πιο αναλυτικά η επίδραση της αύξησης της συγκεντρώσεως του NaBr στο διάλυμα και τα αποτελέσματα δίνονται στο γραμμικό διάγραμμα του (Σχήματος 10.8). Είναι προφανές ότι η ρύθμιση της ιοντικής ισχύος με NaBr βελτιώνει ελαφρώς την απόδοση της αναλυτικής μεθόδου μέχρι συγκέντρωση NaBr 0.5 – 0.6 mol L<sup>-1</sup>, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τόσο τα δείγματα που περιείχαν αντιμόνιο όσο και τα τυφλά δείγματα παρουσίαζαν έντονη αύξηση του σήματος, πιθανώς λόγω χημικών παρεμποδίσεων στην ατομοποίηση του αντιμονίου λόγω της παρουσίας περίσσειας ιόντων νατρίου. Παρόλο που η διαδικασία ρύθμισης της ιοντικής ισχύος του διαλύματος δε φάνηκε να προκαλεί σημαντική βελτίωση στην αναλυτική διαδικασία, αποφασίστηκε η προσθήκη NaBr σε συγκέντρωση της τάξεως των 0.5 mol L<sup>-1</sup> να ακολουθηθεί σε όλη την πειραματική πορεία, προκειμένου

να εξασφαλισθεί η διατήρηση σταθερών συνθηκών ιοντικής ισχύος σε όλη την πορεία. Είναι καλό σ αυτό το σημείο να αναφερθεί για μία ακόμα φορά το ότι στην επιλεγόμενη συγκέντρωση του NaBr υπάρχει συνύπαρξη της φάσης του συσσωματώματος με στερεά φάση, (Σχήμα 10.3) αλλά δεν επηρεάζει την απόδοση της μεθόδου από τη στιγμή που συνδέεται κυρίως με τη σύμπλεξη των κυστιδίων ως αποτέλεσμα φαινομένων μεταβολής του μεγέθους των κυστιδίων (Wang *et al.* 2008).



**Σχήμα 10.8.** Επίδραση των διαφόρων ανόργανων αλάτων (ράβδοι) και της ιοντικής ισχύος (γραμμή) στο διαχωρισμό του αντιμονίου.

#### 10.6.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

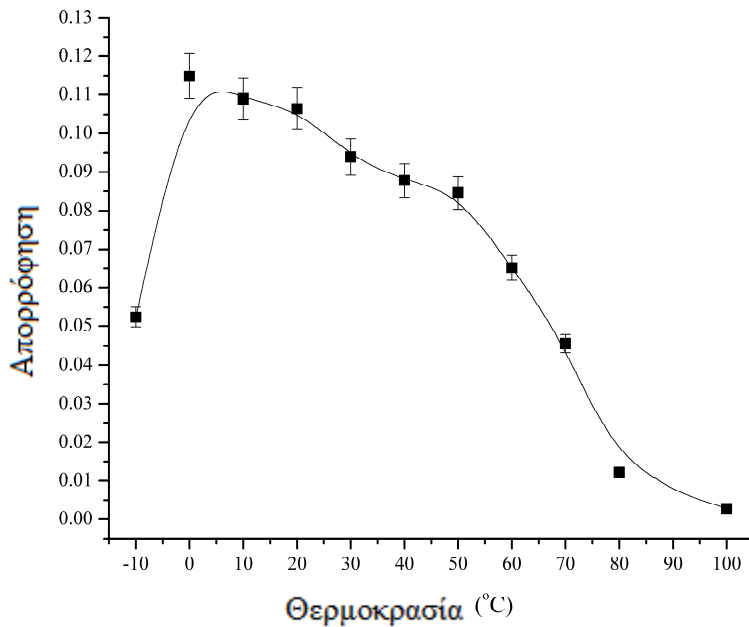
Η θερμοκρασία αποτελεί μία σημαντική παράμετρο στα κυστιδιακά διαλύματα, από τη στιγμή που ελέγχει τη ρευστότητα της μεμβράνης, η οποία με τη σειρά της καθορίζει την ελκτικότητα προς τα κατιόντα αλλά και το διαχωρισμό των φάσεων (Puskin and Martin

1979). Το φάσμα απορροφήσεως σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  στους  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  απεικονίζεται στο (Σχήμα 10.9) και αποκαλύπτει ότι η επανάκτηση του αντιμονίου ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ σταδιακά μειώνεται όσο αυτή αυξάνεται. Τα ίδια αποτελέσματα είχαν προκύψει και από προηγούμενες μελέτες που πραγματοποιηθήκαν με τη χρήση ανιονικών κυστιδίων και μπορούν να αποδοθούν στην αύξηση του ιξώδους της πλούσιας σε κυστίδιο φάσης με τη μείωση της θερμοκρασίας, κατάσταση η οποία οδηγεί στη δημιουργία κολλοειδούς φάσεως που ευνοεί το διαχωρισμό των φάσεων.(Giokas *et al.* 2004, Hoffmann *et al.* 2002)

Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική αντίδραση του αντιμονίου με την ανιονική επιφάνεια του πολυμερισμένου κυστιδίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, πριν το διάλυμα ψυχθεί στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Αυτή η μεταβολή στη θερμοκρασία αποδείχθηκε ότι μειώνει τη δυνατότητα δέσμευσης του μετάλλου στην επιφάνεια του κυστιδίου, καθώς η αλλαγή στην επιφανειακή πυκνότητα οδηγεί σε μείωση των διαθέσιμων θέσεων για τη δέσμευση του αντιμονίου(Puskin and Martin 1979). Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν αυτή η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να επηρεάσει την ανίχνευση του αντιμονίου, δοκιμάστηκαν διάφορες αρχικές θερμοκρασίες πριν από τη ψύξη του διαλύματος στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (θερμοκρασία απαραίτητη για το διαχωρισμό των φάσεων). Δυστυχώς η προσέγγιση αυτή δεν έδωσε κάποια παραπάνω στοιχεία λόγω του ότι η άμεση ψύξη από τις θερμοκρασίες αυτές δεν ήταν δυνατόν να επιτευχθεί, με αποτέλεσμα όλα τα διαλύματα να φτάνουν στη βέλτιστη θερμοκρασία σε κάποιο σημείο της διαδικασίας ψύξεως, γεγονός που εξισορροπούσε οποιαδήποτε ενδεχόμενη μείωση στη δέσμευση του αντιμονίου στην έναρξη της αντιδράσεως.

Έτσι αποφασίστηκε να μετρηθεί η απορρόφηση υδατικών διαλυμάτων πολυμερισμένου κυστιδίου σε διάφορες θερμοκρασίες, αμέσως μετά την προσθήκη υψηλότερων ποσοτήτων αντιμονίου ( $10\text{-}100\text{ mM}$ ). Αποδείχθηκε ότι το αντιμόνιο αντιδρά στιγμιαία με τα πολυμερισμένα κυστίδια, προκαλώντας συσσωματώματα τα οποία παραμένουν σε αιώρηση σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (θερμοκρασία περιβάλλοντος), τα οποία όμως σταδιακά μειώνονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η ψύξη όλων των διαλυμάτων είχε ως αποτέλεσμα όλα τα δείγματα να δίνουν την ίδια ένταση απορρόφησης, γεγονός που αποδεικνύει ότι η τάση του κυστιδίου να δεσμεύει το αντιμόνιο να αποκαθίσταται. Η

καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων με τις παρατηρήσεις από προηγούμενες εργασίες (Puskin and Martin 1979), αποδεικνύει ότι η εναλλαγή θερμοκρασιών θα μπορούσε να λαμβάνεται υπόψη στο μηχανισμό διαχωρισμού του αντιμονίου σε θερμοκρασίες μεταξύ 0-25 °C. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις και για την απλοποίηση του αναλυτικού πρωτοκόλλου, η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου ενώ στη συνέχεια ακολουθούσε ψύξη σε θερμοκρασία  $0\pm 2$  °C.

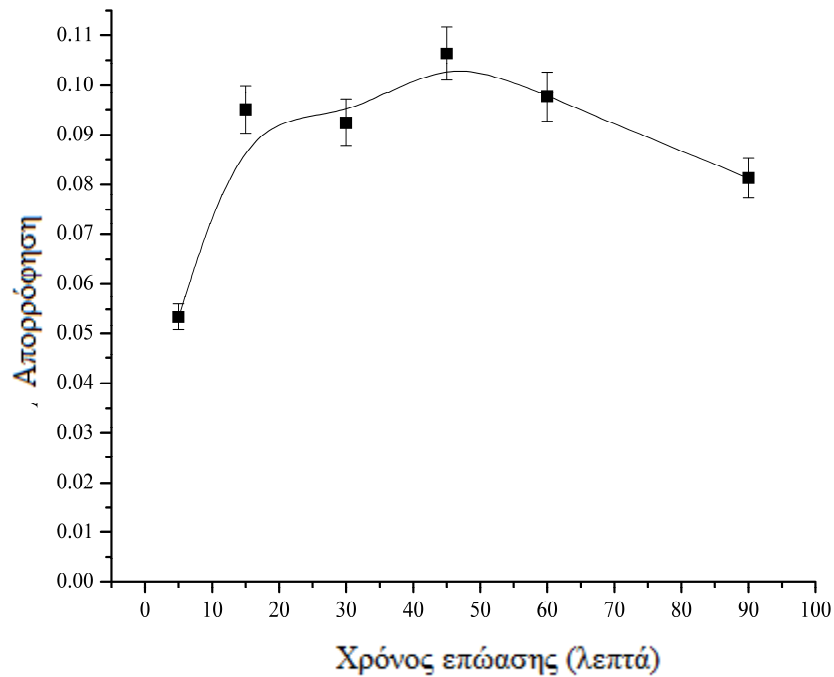


**Σχήμα 10.9.** Επίδραση της θερμοκρασίας στον προσδιορισμό του αντιμονίου.

#### 10.6.1.5 Επίδραση χρόνου αντίδρασης

Τα κινητικά φαινόμενα τα οποία ενδεχομένως να επηρεάζουν τον προσδιορισμό του αντιμονίου με την προτεινόμενη μέθοδο μελετήθηκαν προσδιορίζοντας το χρόνο της αντίδρασης στους 0°C σε σχέση με την απόδοση της επανάκτησης του αντιμονίου. Ως αποτέλεσμα της επίδρασης της θερμοκρασίας όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, παρατηρείται μία φάση υστέρησης μεταξύ του χρονικού σημείου μηδέν της αντιδράσεως (χρόνος προσθήκης των πολυμερισμένων κυστιδίων στο υδατικό διάλυμα του αντιμονίου

σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και της τελικής κατάστασης ισορροπίας (0 °C), κάτι αναμενόμενο προκειμένου το μίγμα να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το (Σχήμα 10.10) δείχνει την ύπαρξη μίας φάση υστέρησης της τάξεως των 5-7 λεπτών, η οποία υπάρχει προτού ο διαχωρισμός του αντιμονίου φτάσει στη μέγιστη τιμή του στα 10 λεπτά και πάνω. Ακολουθώντας αυτά τα συμπεράσματα, τα δείγματα διατηρούντο για 15 λεπτά στους 0 °C.



**Σχήμα 10.10.** Επίδραση του χρόνου της αντίδρασης στο προσδιορισμό του αντιμονίου.



#### 10.6.1.6 Άλλες παράμετροι

Η επίδραση του χρόνου φυγοκέντρησης και τα χαρακτηριστικά του τελικού διαλύματος (όγκος και σύνθεση) μελετήθηκαν επίσης, από τη στιγμή που είναι πιθανόν να επηρεάζουν το διαχωρισμό του αντιμονίου. Ο χρόνος της φυγοκέντρησης δεν επηρεάζει την ποιότητα των αναλυτικών αποτελεσμάτων, λόγω του ότι ο διαχωρισμός φάσεων διευκολύνεται από τη χαμηλή θερμοκρασία (σχηματισμός κολλοειδούς φάσεως), από την επίδραση του άλατος στις ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των κυστιδίων, όπως και από τη συσσωμάτωση των κυστιδίων εξαιτίας της δημιουργίας διακυστιδιακών δεσμών από το αντιμόνιο. Έτσι επιλέχθηκε τυχαία χρόνος φυγοκέντρησης 15 λεπτά.

Τα χαρακτηριστικά του τελικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την επαναδιαλυτοποίηση του εγκλωβισμένου στο πολυμερισμένο κυστίδιο αντιμονίου αποτέλεσαν μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, λόγω της ανθεκτικότητας της κυστιδιακής φάσης σε οργανικούς διαλύτες. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι όγκοι (0.2-5 mL) και αναλογίες μεθανόλης και μεθανόλης/νιτρικού οξέος προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση τους στην επανάκτηση  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb. Η μεθανόλη έδωσε ασταθή αποτελέσματα λόγω καταστολής του σήματος (Wang and Hansen 2002), ενώ αντίθετα μίγματα μεθανόλης/νιτρικού οξέος έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Ο ελάχιστος όγκος μίγματος επαναδιάλυσης καθορίστηκε στα 1000  $\mu\text{L}$  (400  $\mu\text{L}$  μεθανόλης και 600  $\mu\text{L}$  από  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  τα οποία προστέθηκαν με αυτή τη σειρά), ποσό το οποίο καθορίστηκε από την αντοχή του πολυμερισμένου κυστιδίου σε ποσότητα διαλύτη 40% (v/v), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

#### 10.6.1.7 Παρεμποδίσεις

Παρόλο που τα περισσότερα μεταλλικά ιόντα που απαντώνται σε περιβαλλοντικά δείγματα δεν έδειξαν καμία δραστηριότητα με το πολυμερισμένο κυστίδιο σε συγκεντρώσεις ρεαλιστικές για περιβαλλοντικά δείγματα, η πιθανή επίδραση τους στην προτεινόμενη μέθοδο διερευνήθηκε με τη μέθοδο μικτών διαλυμάτων. Έτσι σε διαλύματα αντιμονίου περιεκτικότητας  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  προστέθηκαν ποσότητες  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$

προκειμένου να υπάρξει αναλογία μεταλλικού ιόντος υπό ανίχνευση/παρεμποδιστή της τάξεως του 1-500. Μελετήθηκε επίσης και η πιθανή παρεμπόδιση από ασβέστιο και μαγνήσιο σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $100 \text{ mg L}^{-1}$  και  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , αντίστοιχα, σε χωριστά διαλύματα και σε μείγμα. Το όριο ανεκτικότητας για την παρουσία ξένων ουσιών ορίστηκε ως η συγκέντρωση εκείνη η οποία προκαλεί σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο από  $\pm 5\%$ . Ο μέσος όρος επανάκτησης για όλα τα δείγματα κυμάνθηκε στα  $97.67 \pm 4.1\%$  ( $94.30-103.7\%$ ), δείχνοντας έτσι ότι η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων δε δημιουργεί κανένα πρόβλημα στο προσδιορισμό του αντιμονίου.

Κατά τον ίδιο τρόπο, διάφορα ανόργανα ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  και  $\text{Br}^-$ ) και οργανικά ανιόντα (χουμικό οξύ) τα οποία είναι πολύ πιθανό να υπάρχουν σε φυσικά νερά, αποδείχθηκε ότι δεν επηρεάζουν την αναλυτική απόδοση του συστήματος σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 10.6.1.8 Αναλυτικά χαρακτηριστικά και εγκυρότητα της μεθόδου

Οι καμπύλες ογκομέτρησης προέκυψαν από τη προσυγκέντρωση 10 mL διαλύματος το οποίο περιέχει αυξανόμενες συγκεντρώσεις αντιμονίου με τυχαία σειρά προκειμένου να αποφευχθεί η παρουσία συστηματικού σφάλματος (π.χ. φαινόμενα μνήμης στη φασματοσκοπία ατομικής απορροφήσεως). Κάτω από τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, οι καμπύλες αναφοράς ήταν γραμμικές στο εύρος των  $0.5-5.0 \mu\text{g L}^{-1}$  Sb, τιμές ικανοποιητικές για την αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα. Σύμφωνα με τα αναλυτικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1, τα όρια ανίχνευσης είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, επιτρέποντας το ποσοτικό προσδιορισμό του αντιμονίου σε μικρές συγκεντρώσεις μέχρι και  $1.03 \mu\text{g L}^{-1}$  τιμή αρκετά μικρότερη από την ελάχιστη τιμή παρουσίας αντιμονίου στο πόσιμο νερό από διάφορους οργανισμούς υγείας. (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας:  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , Υπουργείο Περιβάλλοντος Η.Π.Α. Υπουργείο Υγείας και Υπουργείο Περιβάλλοντος Καναδά  $6 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Ομοσπονδιακό Υπουργείο Περιβάλλοντος Γερμανίας,  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Ιαπωνία,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Shotyk *et al.* 2006).

Περαιτέρω βελτίωση μπορεί να γίνει είτε με την αύξηση του όγκου του διαλύματος ακολουθούμενη από την ανάλογη ρύθμιση των πειραματικών παραμέτρων (ειδικά η

συγκέντρωση του πολυμερισμένου κυστιδίου και ο όγκος του μείγματος επαναδιαλυτοποίησης του συμπλόκου αντιμονίου/πολυμερισμένου κυστιδίου), είτε με την μέθοδο της προσθήκης σταθερής ποσότητας του ανιχνευόμενου αναλύτη.

Η γραμμικότητα της καμπύλης αναφοράς αποτιμήθηκε περαιτέρω λαμβάνοντας υπόψη την γραμμικότητα ευθείας ( $LIN_{OL}$ ), η οποία ορίζεται ως ο βαθμός διασποράς των δεδομένων γύρω από τη γραμμή της καμπύλης και ο βαθμός εναρμονισμού, που αναφέρεται στη γραμμική ρύθμιση των τιμών των αναλυτικών σημάτων που προκύπτουν πειραματικά σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλύτη και ελέγχεται από την ανάλυση της υπολειμματικής διαφοράς.

Η γραμμικότητα ευθείας ( $LIN_{OL}$ ), η οποία προσδιορίστηκε ως η διαφορά του τυπικού σφάλματος απόκλισης της κλίσης από το ενιαίο σύνολο πολλαπλασιασμένη επί 100, έχει τιμή 99.38% για  $RSD_{slope} = 0.0062$ . Για το προσδιορισμό του Έλεγχου καλής προσαρμογής (goodness of fit), ετοιμάστηκαν έξι διαλύματα και πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις στο καθένα. Το υπολειμματικό άθροισμα των τετραγώνων, με  $np-2$  βαθμούς ελευθερίας, υπολογίστηκε από το άθροισμα των τετραγώνων των υπολοίπων, ( $SS_r = 0.00156$ ), το οποίο αναφέρεται στις κάθετες αποστάσεις μεταξύ των πειραματικών τιμών και της γραμμής προσαρμογής. Η τιμή  $SS_r$  χωρίστηκε περαιτέρω σε δύο όρους: στο άθροισμα των τετραγώνων του θεωρητικού σφάλματος ( $SS_e = 0.94 \times 10^{-3}$ ) με  $n(p-1)$  βαθμούς ελευθερίας, και στο άθροισμα των τετραγώνων των τιμών με που δεν συμβαδίζουν με τον Έλεγχο καλής προσαρμογής ( $SS_{lof} = 0.62 \times 10^{-3}$ ). Ο λόγος του τετραγώνου της τυπικής απόκλισης ( $F$ ) που υπολογίστηκε με αυτή την προσέγγιση ήταν 0.98 και ήταν μικρότερος από την τιμή 5%,  $F_{n-2, n(p-1)} = 4.53$ . Έτσι προκύπτει το συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει σημαντική έλλειψη καλής προσαρμογής στο γραμμικό μοντέλο.

**Πίνακας 10.1.** Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου.

Παράμετρος	Τιμή
Αναλογία όγκου φάσεων <sup>a</sup>	0.09
Παράγων προσυγκέντρωσης <sup>b</sup>	~7
Παράγων ενίσχυσης σήματος <sup>c</sup>	2.5
Παράγων συγκέντρωσης διαχωρισμού <sup>d</sup>	0.64 (0.95-0.46)
Δείκτης κατανάλωσης (mL) <sup>e</sup>	1.43
LOD (μg L <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	0.31
LOQ (μg L <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>	1.03
RSD (n=7, 2 μg L <sup>-1</sup> )	6.11%
Καμπύλη αναφοράς	$A = 0.038 \pm 2.4 \times 10^{-3} + 0.023 C \pm 7.2 \times 10^{-4}$
Γραμμικότητα ( <i>r</i> )	0.9943 (confidence level 95%)
LIN <sub>OL</sub> <sup>h</sup>	99.38%
Αναλογία τετραγώνου τυπικής απόκλισης ( <i>F</i> ) <sup>i</sup>	$0.98 < F_{(4,6)} = 4.53$

<sup>a</sup> Αναλογία όγκου φάσεων: ο λόγος του όγκου της τελικής φάσεως που περιέχει το κυστίδιο, προς τον όγκο της υδατικής φάσεως. <sup>b</sup> Παράγων προσυγκέντρωσης: ο λόγος των κλίσεων των καμπύλων αναφοράς με και χωρίς προσυγκέντρωση. Παράγων ενίσχυσης σήματος: ο λόγος της συγκέντρωσης του αναλύτη με προσυγκέντρωση προς αυτόν χωρίς προσυγκέντρωση που δίνουν την ίδια κορυφή απορρόφησης. <sup>d</sup> Παράγων συγκέντρωσης διαχωρισμού: η αναλογία της συγκέντρωσης μεταξύ της κυστιδιακής φάσεως ως προς το αρχικό διάλυμα. Ο παράγοντας αυτός μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση. <sup>e</sup> Δείκτης κατανάλωσης: ο όγκος δείγματος που απαιτείται για να επιτευχθεί μια μονάδα παράγοντα προσυγκέντρωσης. <sup>f</sup> LOD: όριο ανίχνευσης το οποίο ορίζεται ως η αναλογία του σήματος προς θόρυβο επί τρία. <sup>g</sup> LOQ: όριο ποσοτικοποίησης το οποίο ορίζεται ως η αναλογία σήματος προς θόρυβο επί δέκα. <sup>h</sup> LIN<sub>OL</sub>: γραμμικότητα ευθείας, <sup>i</sup> λόγος τετραγώνου τυπικής απόκλισης: ο λόγος του τετραγώνου της τυπικής απόκλισης των τιμών που παρουσιάζουν έλλειψη καλής προσαρμογής προς το θεωρητικό σφάλμα.

#### 10.6.1.9 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων

Η προτεινόμενη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό του συνολικού αντιμονίου σε υδατικά διαλύματα από διάφορες πηγές και τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτά της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης. Επίσης η επανάκτηση του αντιμονίου εξετάστηκε με τη προσθήκη σταθερής ποσότητας αντιμονίου στα υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις δίδονται στον Πίνακα 10.2. Όπως παρατηρείται τα αποτελέσματα της προτεινόμενης μεθόδου έρχονται σε καλή συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία μετά από προσυγκέντρωση με ρητίνη Amberlite XAD8. (Ozdemir *et al.* 2004) Η επανάκτηση του αντιμονίου στα διαλύματα όπου προστέθηκε σταθερή ποσότητα αντιμονίου κυμάνθηκε στα 99.4-105.8%, τιμές οι οποίες είναι ικανοποιητικές, δίνοντας μόνο μία μικρή ενίσχυση σήματος, η οποία όμως δεν λειτουργεί ανασταλτικά ως προς την ακρίβεια της μεθόδου. Αν και η ενίσχυση του σήματος είναι αρκετά συνήθης κατά την ατομοποίηση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε οργανικούς διαλύτες (Giokas *et al.* 2001), στην προκειμένη περίπτωση δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στο φαινόμενο αυτό, λόγω του ότι οι καμπύλες αναφοράς πραγματοποιήθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες. Έτσι υποτέθηκε ότι η αλληλεπίδραση ορισμένων συστατικών του μητρικού διαλύματος με το διαλυμένο στον οργανικό διαλύτη πολυμερές αποτελεί την αιτία για τη συμπεριφορά αυτή. Σε κάθε περίπτωση, η διαφορά ανάμεσα στις τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις με την προτεινόμενη μέθοδο και με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ήταν στατιστικά αμελητέα.

**Πίνακας 2.** Προσδιορισμός του αντιμονίου σε πραγματικά δείγματα και μελέτη επανάκτησης σε δείγματα όπου έγινε προσθήκη γνωστής ποσότητας αντιμονίου.

Δείγμα	Προτεινόμενη μέθοδος	XAD 8	Σχετικό σφάλμα (%)	Ποσότητα αντιμονίου σταθερής προσθήκης	Επανάκτηση (%) <sup>a</sup>
Νερό από ποτάμι	5.53±0.38	5.25±0.24	5.06	1.0	105.8
Νερό από ποτάμι	3.24±0.41	3.05±0.38	5.8	1.0	103.2
Νερό φυσικής πηγής	0.79±0.18 <sup>b</sup>	0.80±0.18 <sup>b</sup>	-1.3	2.0	99.4
Εμφιαλωμένο νερό	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	-	2.0	102.7
Νερό δικτύου ύδρευσης	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	-	2.5	101.5

<sup>a</sup> Υπολογιζόμενη κατά IUPAC.

<sup>b</sup> Χρήση της μεθόδου σταθερής προσθήκης.

## 10.7 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής διερευνήθηκε για πρώτη φορά η εφαρμογή των πολυμερισμένων κυστιδίων με ανιονικό φορτίο στην επιφάνεια τους για την ταυτόχρονη δέσμευση, διαχωρισμό και προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Πολυμερισμένα κυστίδια με μία θειώδη ομάδα και διασταυρωτή σύνδεση των μονομερών χρησιμοποιήθηκαν για τη συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων του αντιμονίου, το οποίο λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ των κυστιδιακών συσσωματωμάτων, επιτρέποντας κατά αυτό τον τρόπο την διακυστιδιακή συσσωμάτωση. Οι πειραματικές συνθήκες οι οποίες επιτρέπουν την ποσοτική ανίχνευση του αντιμονίου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βελτιστοποιήθηκαν δίνοντας όρια ανίχνευσης κοντά στο 1 μg L<sup>-1</sup> με ικανοποιητικές τιμές ανάκτησης (99.4-105.8%). Η ακρίβεια της μεθόδου είναι ικανοποιητική για την ανάλυση πραγματικών δειγμάτων (RSD = 6.11%),

παρά τη σύνθετη φύση των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στο διάλυμα του δείγματος.

Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη ποικιλία των φορτισμένων κυστιδιακών σωματιδίων που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία, καθώς και την υβριδική τους φύση, είναι δυνατό να αναπτυχθούν μία σειρά από εκλεκτικές αναλυτικές μεθόδους για το προσδιορισμό και τη προσυγκέντρωση μιας μεγάλης ποικιλίας αναλυτών.





## Βιβλιογραφία

- Abraham S., Ha C. S., Batt C. A. and Kim I. J., I. 2007, *J. Polymer Sci: Part A: Polymer Chem*, **45**, 3570.
- Aizpun Fernandez B., Fernandez Sanchez M.L., Blanco Gonzalez E., Sanz Medel A., 1994, *J. Anal. Atom Spectrom.*, **9**, 1279.
- Akimoto A, Norn K, Gros L, Ringsdorf H and Schupp H 1981, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **20**, 90.
- Alder B. J. and Wainwright T E 1957, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208.
- Allen T. M., Stuart D. D., 1999, *In: Janoff AS, editor. Liposomes: rational design. New York: Marcel Dekker*, 63.
- Alvarez -Prieto M., Cordeiro Naranjo C., Pina Luis G., Mora de la Cruz G., de la Fe Napoles C., Fleites Mestre P., 1994, *Quim. Anal*, **13**, 182.
- Ambuhl M, Bangerter F, Luisi P L, Skrabal P and Watzke H J 1993 *Langmuir*, **9**, 36.
- Anderson D. M., Ström P., 1989, *ACS Symp Ser.*, **384**, 204.
- Anigbogu V.C., de la Peñna A.M., Ndou T.T., Warner I. M., 1992, *J. Chromatogr.*, **594**, 37.
- Anthemidis A.N., 2008, *Talanta*, **77**, 541.
- Anthemidis A. N., Ioannou K. I. G., 2009, *Talanta*, **79**, 86.
- Antonietti M., Göltner C., Hentze H. P., 1998, *Langmuir*, **14**, 2670.
- Armstrong D.W., 1985, *Sep. Purif. Methods*, **14**, 213.
- Atkin R., Craig V. S. J., Wanless E. J., Biggs S., 2003, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103**, 219.
- Atkinson P. J., Robinson B. H., Howe A. M., Pitt A. R., 1995, *Colloids Surf. A*, **94**, 231.
- Auguste F., Douliez J. P., Bellocq A. M., Dufourc E. J., Gulik-Krzywicki T., 1997, *Langmuir*, **13**, 666.
- Azparren J., de la Rosa I., Sancho M., 1994, *Forensic Sci. Int.*, **69**, 139.
- Bailey W. J., Zhou L. L., 1992, *Macromolecules*, **25**, 3.
- Ballesteros-Gómez A., Rubio S., Pérez-Bendito D., 2008, *J. Chromatogr. A*, **1203**, 168.
- Banerjee R., 2001, *J Biomater Appl.*, **16**, 3.
- Bangham A. D., 1972, *Annu. Rev. Biochem.*, **41**, 753.

- Bangham A. D., Horne R. W., 1964, *J. Mol. Biol.*, **8**, 660.
- Bangham A. D., Standish M. M., Watkins J. C., 1965, *J. Mol. Biol.*, **13**, 239,
- Barbaras G. D., Dillard C., Finholt A. E., Wartik T., Wilzbach K. E., Schlesinger H. I., 1951, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4585.
- Batley G. E., 1991, *Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems*, CRC Press.
- Beck R., Gradzielski M., Horbaschek K., Shah S. S., Hoffmann H., Strunz P., 2000, *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 200.
- Benton W. J., Miller C. A., 1983, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4981.
- Bergenhauen J., Zipfel J., Diat O., Narayanan T., Richtering W., 2000, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2623.
- Bergenholtz J., Wagner N. J., 1996, *Langmuir*, **12**, 3122.
- Bergmeier M., Gradzielski M., Hoffmann H., Mortensen K., 1998, *J. Phys. Chem.*, **102**, 2837.
- Bergmeier M., Gradzielski M., Hoffmann H., Mortensen K., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1605.
- Bergmeier M., Gradzielski M., Thunig C., Hoffmann H., 1988, *Nuovo Cimento D*, **20**, 2251.
- Bergstrom M., Eriksson J. C., 1998, *Langmuir*, **14**, 288.
- Bergstrom M., 1996, *Langmuir*, **12**, 2454.
- Bergstrom M., 2001, *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 294.
- Bergstrom M., Pedersen J. S., 2000, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4155.
- Bermejo Barrera P., Barciela Alonso M.C., Ferr'on Novais M., Bermejo Barrera A., 1995, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 247.
- Bermejo Barrera P., Dominguez Gonzalez R., Bermejo Barrera A., 1997, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 457.
- Bernard A. L., Guedeau-Boudeville M. A., Jullien L., di Meglio J. M., 200, *Langmuir*, **16**, 6809.
- Bhattacharya S., De S., 1999, *Langmuir*, **15**, 3400.
- Blandamer M. J., Briggs B., Cullis P. M., Irlam K. D., Engberts J. B. F. N., Streefland L., 2000, *Thermochim. Acta*, **364**, 173.

Blandamer M. J., Briggs B., Cullis P. M., Last P., Engberts J. B. F. N., Kacperska A., 1999, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **55**, 29.

Bohlin L., Ljusberg-Wahren H., Mieziš Y., 1985, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 294.

Boltenhagen P., Kleman M., Lavrentovich O. D., 1994, *J. Physique II*, **4**, 1439.

Borja R. M., Salvador A., de la Guardia M., Burguera J. L., Burguera M., 1989, *Quim. Anal.*, **8**, 241.

Boroviec J. A., Boorn A. W., Dillard J. H., Cresser M. S., Browner R. F., Matteson M. J., 1980, *Anal. Chem.*, **52**, 1054.

Brady J. E., Evans D. F., Kachar B., Ninham B. W., 1984, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4279.

Brasher L. L., Herrington K. L., Kaler E. W., 1995, *Langmuir*, **11**, 4267.

Brinker J. C., Lu Y., Sellinger A., Fan H., 1999, *Adv Mater.*, **11**, 579.

Brinkmann U., Neumann E., Robinson B. H., 1998, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 1281.

Bucak S., Robinson B. H., Fontana A., 2002, *Langmuir*, **18**, 8288.

Burban J. H., He M., Cussler E. L., 1995, *AI Chem. J.*, **41**, 907.

Buwalda R. T., Stuart M. C. A., Engberts J. B. F. N., 2000, *Langmuir*, **16**, 6780.

Cambridge C. J. C., 2003, *Angew Chem Int Ed.*, **42**, 772.

Campbell S. E., Zhang Z., Friberg S. E., Patel R., 1998, *Langmuir*, **14**, 590.

Cantu L., Corti M., Del Favero E., Raudino A., 1994, *J. Physique II*, **4**, 1585.

Cantu L., Corti M., Musolino M., Salina P., 1990, *Europhys. Lett.*, **13**, 561.

Cantu L., Corti M., Musolino M., Salina P., 1991, *Prog. Colloid Polym Sci.*, **84**, 21.

Caria A., Khan A., 1996, *Langmuir*, **12**, 6282.

Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito, D., 1999, *Anal. Chem.*, **71**, 4519.

Cevc G., Marsh D., 1987, *Phospholipid Bilayers* (New York: Wiley).

Charrois G. J., Allen T.M., 2003, *Biochim Biophys Acta*, **102**, 1069.

Chau Y. K., Wong P. T. S., 1991, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **339**, 640.

Chen L., Shen H., Eisenberg A., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9488.

Chen L., Xiao J. X., Ruan K., Ma J., 2002, *Langmuir*, **18**, 7250.

Chen S. J., Chang H. T., *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 3727.

Chen X., Zou G., Deng Y., Zhang Q., 2008, *Nanotechnology*, **19**, 1088.

Cheng W. , Dong S., Wang E., 2003, *Langmuir*, **19**, 9434.

Chevalier Y., Zemb T., 1990, *Rep. Prog. Phys.*, **53**, 279.

Chidsey C. E. D., Bertozzi C. R., Putvinski T. M., Muijsce A. M., 1990, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4301.

Chiruvolu S., Warriner H. E., Naranjo E., Idziak S. H. J., Radler J. O., Plano R. J., Zasadzinski J. A., Safinya C. R., 1994, *Science*, **266**, 1222.

Choucair A. A., Kycia A. H., Eisenberg A., 2003, *Langmuir*, **19**, 1001.

Cline Love L. J., Habarta J. G., Dorsey J. G., 1984, *Anal. Chem.*, **56**, 1132.

Cline Love L. J., Skrilec M., Habarta J. G., 1980, *Anal. Chem.*, **52**, 754.

Constable E. C., Meier W., Nardin C., Mundwiler S., 1999, *Chem Comm*, 1483.

Costa Fernandez J. M., Lunzer F., Pereiro Garcia R., Sanz Medel A., Bordel Garcia N., 1995, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 1019.

Cresser M.S., 1978, *Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis*, Butterwoths.

Daniel M. C., Astruc D., 2004, *Chem. Rev.*, **104**, 293.

Darbha G. K., Singh A. K., Rai U. S., Yu E., Yu H., Ray P. C., 2008, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8038.

de Haas K. H., Bloom C., van den Ende M. H. G., Duits B., Haveman B., Mellema J., 1997, *Langmuir*, **13**, 6658.

de la Guardia M., Salvador A., Berenguer V., 1981, *Analisis*, **9**, 4.

de la Guardia M., Salvador A., Berenguer V., 1982, *Ann.Quim.*, **78B**, 321.

de la Peña A. M., Ndou T. T., Zung J. B., Greene K. L., Live D. H., Warner I. M., 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1572.

Dean J. A., Rains T. C., 1975, *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry-Elements and Matrices*, Vol. 3, Marcel Dekker, Inc. New York.

Deme B., Dubois M., Gulik-Krzywicki T., Zemb T., 2002, *Langmuir*, **18**, 997.

Deng H., Gin D. L., Smith R. C., 1998, *J Am Chem Soc.*, **120**, 3522.

Diat O., Roux D., 1993, *J. Physique II*, **3**, 9.

Diat O., Nallet F., Roux D., 1993, *J. Physique II*, **3**, 1427.

Ding L., Li J., Wang E., Dong S., 1997, *Thin Solid Films*, **293**, 153.

Donath E., Sukhorukov G. B., Caruso F., Davis S. A., Mohwald H., 1998, *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, **37**, 2202.

- Doyle E. L., Hunter C. A., Phillips H. C., Webb S. J., Williams N. H., 2003, *J Am Chem Soc.*, **125**, 4593.
- Dubois M., Deme B., Gulik-Krzywicki T., Dedieu J. C., Vautrin C., D'esert S., Perez E., Zemb T., 2001, *Nature*, **411**, 672.
- Ebdon L., Evans E. H., Fisher A. S., Hill S. J., 1998, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England, 1.
- Ediger R. D., 1975, *At. Absorpt. Newsl.* **14**, 127.
- Edwards K., Gustafsson J., Almgren M., Karlsson G., 1993, *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 299.
- Egelhaaf S. U., Schurtenberger P., 1994, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8560.
- Egelhaaf S. U., Schurtenberger P., 1997, *Physica B*, **234–236**, 276.
- Egelhaaf S. U., Schurtenberger P., 1999, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2804.
- Egelhaaf S. U., Olsson U., Schurtenberger P., 2000, *Physica B*, **276**, 326.
- Ekwall P., Mandell L., Fontell K., 1969, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8**, 157.
- El-Sayed M. A., 2001, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 257.
- Escalante J. I., Gradzielski M., Hoffmann H., Mortensen K., 2000, *Langmuir*, **16**, 8653.
- Esumi K., 1994, *Colloids Surf.*, **84**, 49.
- Farino J., Browner R.F., 1984, *Anal. Chem.*, **56**, 2709.
- Fard T. J., Armstrong D. W., Czech B. P., Koszok J. F., Bartsch R. A., 1986, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 301.
- Farquhar K. D., Misran M., Robinson B. H., Steytler D. C., Morini P., Garrett P. R., Holzwarth J. F., 1996, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 9397.
- Feitosa E., Barreleiro P. C. A., Olofsson G., 2000, *Chem. Phys. Lipids*, **105**, 201.
- Felgner P. L., 1990, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **5**, 163.
- Fernandez de la Campa M. R., Diaz Garcia M. E., Sanz-Medel A., 1988, *Anal. Chim. Acta*, **212**, 235.
- Fontell K., 1990, *Adv. Colloid. Polym. Sci.*, **268**, 264.
- Förster S., Berton B., Hentze H. P., Krämer E., Antonietti M., 2001, *Macromolecules*, **34**, 4610.
- Fournier J. B., Durand G., 1994, *J. Physique II*, **4**, 975.
- Fournier J. B., Galatola P., 1997, *Europhys. Lett.*, **39**, 225.

Franklin T.C., Iwunze M., 1980, *Anal. Chem.* **52**, 973.

Fukuda H., Kawata K., Okuda H., 1990, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1635.

Gan L. M., Chew C. H., Friberg S. E., 1983, *J Macromol Sci Chem.*, **19**, 739.

Gan L. M., Chew C. H., Friberg S. E., 1983, *J Polym Sci Polym Chem Ed.*, **21**, 513.

Gander B., Blanco-Prieto M. J., Thomasin C., Wandrey Ch., Hunkeler D., 2002, Coacervation/Phase Separation. In *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*; Marcel Dekker: New York.

Garcia Alvarez-Coque M. C., Torres Lapasio J. R., Baeza Baeza J. J., 1996, *Anal. Chim. Acta*, **324**, 173.

Garcia Gutierrez M. C., Karger-Kocsis J., Riekel C., 2002, *Macromolecules*, **35**, 7320.

Garidel P., Richter W., Rapp G., Blume A., 2001, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1504.

Garrell R., 1989, *Anal. Chem.*, **61**, 401.

Gazeau D., Bellocq A. M., Roux D., Zemb T., 1989, *Europhys. Lett.*, **9**, 447.

Gebicki J. M., Hicks M., 1973, *Nature*, **243**, 232.

Gebicki J. M., Hicks M., 1976, *Chem. Phys. Lipids*, **16**, 142.

Ghaedi M., Shokrollahi A., Niknam K., Niknam E., Najibi A., Soylak M., 2009, *J Haz. Mater.*, **168**, 1022.

Ghosh S., Singh P., Verma S., 2008, *Tetrahedron*, **64**, 1250.

Gin D. L., Gu W., Pindzola B. A., Zhou W., 2001, *J. Acc Chem Res.*, **34**, 973.

Giokas D. L., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G., Karayannis M. I., 2004, *Anal. Chem.*, **76**, 1302.

Giokas D. L., Paleologos E. K., Tzouwara-Karayanni S. M., Karayannis M. I., 2001, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **16**, 521.

Gomati R., Appell J., Bassereau P., Marignan J., Porte G., 1987, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6203.

Gonzalez La Fuente J. M., Fernandez Sanchez M.L., Sanz Medel A., 1996, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 1163.

Goodall P., Foulkes M.E., Ebdon L., 1993, *Spectrochim. Acta*, **48B**, 1563.

Grabner D., Matsuo T., Hoinkis E., Thunig C., Hoffmann H., 2001, *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 1.

Gradzielski M., Hoffmann H., Horbaschek K., Witte F., 2001, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 589.

Gradzielski M., Hoffmann H., Panitz J. C., Wokaun A., 1995, *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 103.

Granadillo V.A., Parra Machado L., Romero R.A., 1994, *Anal. Chem.*, **66**, 3624.

Guan J., Jiang L., Zhao L., Li J., Yang W., 2008, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **325**, 194.

Guo C. Y., Shankar R. R., Cai S. H., Wu J. Q., Abe S., Thomas R. N., Kup, J. E., 1992, *Langmuir*, **8**, 815.

Guo H. T., Xu F., Zhou X. H., Dong J. F., Zhang G. Y., Hong X. L., 2005, *Chin. Chem. Lett.*, **16**, 1667.

Gutierrez J. M., Madrid Y., Camara C., 1993, *Spectrochim. Acta*, **48B**, 1551.

Haering G., Luisi P. L., 1986, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5892.

Hao J., Hoffmann H., Horbaschek K., 2000, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10144.

Hargreaves J. W., Deamer D. W., 1978, *Biochemistry*, **17**, 3759.

Hartmann P. C., Sanderson R. D., 2005, *Macromol Symp.*, **225**, 229.

Hassan P. A., Narayanan J., Menon S. V. G., Salkar R. A., Samant S. D., Manohar C., 1996, *Colloids Surf. A*, **117**, 89.

Hassan P. A., Valaulikar B. S., Manohar C., Bourdieu L., Kern F., Candau S. J., 1996, *Langmuir*, **12**, 4350.

Hebrant M., 2009, *Coord Chem Rev.*, **253**, 2186.

Helfrich W., 1973, *Z. Naturf. C*, **28**, 693.

Helfrich W., 1986, *J. Physique*, **47**, 321.

Helfrich W., 1994, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 79.

Hentze H. P., Raghavan S. R., McKelvey C. A., Kaler E. W., 2003, *Langmuir*, **19**, 1069.

Hentze H. P., Kaler E. W., 2003, *Chem Mater.*, **15**, 708.

Hentze H. P., Krämer E., Berton B., Förster S., Antonietti M., Dreja M., 1999, *Macromolecules*, **32**, 5803.

Hentze H.P., Kaler E.W., 2003, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, **8**, 164.

Herrington K. L., Kaler E. W., Miller D. D., Zasadzinski J. A. N., Chiruvolu S., 1993, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13792.

- Herve P., Roux D., Bellocq A. M., Nallet F., Gulik-Krzywicki T., 1993, *J. Physique II*, **3**, 1255.
- Hill S. J., Bloxham, M. J., Worsfold P. J., 1993, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 499.
- Hinze W. L., Mittal K. L., 1979, *Plenum Press, New York*, 79.
- Hinze W. L., Pramauro E., 1993, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24**, 133.
- Hoffmann H., Ulbricht W., 1996, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 726.
- Hoffmann H., Bergmeier M., Gradzielski M., Thunig C., 1998, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **109**, 13.
- Hoffmann H., Grabner D., Hornfeck U., Platz G., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 611.
- Hoffmann H., Horbaschek K., Hao J., 2001, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **132**, 69.
- Hoffmann H., Munkert U., Thunig C., Valiente M., 1994, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 217.
- Hoffmann H., Thunig C., Miller D., 2002, *Colloids Surf A*, **210**, 147.
- Hoffmann H., Thunig C., Schmiedel P., Munkert U., 1994, *Langmuir*, **10**, 3972.
- Hofland H. E. J., Bouwstra J. A., Gooris G. S., Spies F., Talsma H., Junginger H. E., 1993, *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 366.
- Horbaschek K., Gradzielski M., Hoffmann H., 2002, *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution* ed K Mittal and D Shah (New York: Dekker).
- Horbaschek K., Hoffmann H., Thunig C., 1998, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 439.
- Huang C. H., 1969, *Biochemistry*, **8**, 344.
- Igarashi S., Yotsuyanagi, T., 1992, *Mikrochim Acta*, **106**, 37.
- Imura K., Nagahara T., Okamoto H., 2004, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12730.
- Ishii F., Takamura A., Ishigami Y., 1995, *Langmuir*, **11**, 483.
- Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W., 1976, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **72**, 1525.
- Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W., 1977, *Biochim. Biophys. Acta*, **470**, 185.
- Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J., 2001, *Langmuir*, **17**, 6782.
- Jenekhe S. A., Chen X. L., 1998, *Science*, **279**, 1903.
- Jin Z., Zhu M., Conte E. D., 1999, *Anal. Chem.*, **71**, 514.
- Jindal V. K., Kalus J., Pils H., Hoffmann H., Lindner P., 1990, *J Phys Chem.*, **94**, 3129.



- Joannic R., Auvray L., 1997, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3402.
- Johnson S. M., Bangham A. D., Hill M. W., Korn E. D., 1971, *Biochim. Biophys. Acta*, **233**, 820.
- Johnston D. S., Sanghera S., Pons M., Chapman D., 1980, *Biochim. Biophys. Acta*, **602**, 57.
- Jonsson B., Wennerstrom H., 1987, *J. Phys. Chem.*, **91**, 338.
- Jonstromer M., Strey R., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5993.
- Jung H. T., Coldren B., Zasadzinski J. A., Iampietro D. J., Kaler E. W., 2001, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **98**, 1353.
- Jung H. T., Lee S. Y., Kaler E. W., Coldren B., Zasadzinski J. A., 2002, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **99**, 15318.
- Jung M., Casteren I., Monteiro M. J., Herk A. M., 2000, *German AL. Macromolecules*, **33**, 3620.
- Jung M., Hubert D. H. W., Bomans P. H. H., Frederik P. M., Meuldijk J., Herk A. M., 1997, *Langmuir*, **13**, 6877.
- Jung M., Ouden den I., Montoya-Godi A., Hubert D. H. W., Frederik P. M., Herk M., 2000, *Langmuir*, **16**, 4185.
- Kaler E. W., Herrington K. L., Murthy A. K., Zasadzinski J. A. N., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698.
- Kaler E. W., Murthy A. K., Rodriguez B. E., Zasadzinski J. A. N., 1989, *Science*, **245**, 1371.
- Kamenka N., Chorro M., Talmon Y., Zana R., 1992, *Colloids Surf.*, **67**, 213.
- Kanie K., Muramatsu A., 2005, *J Am Chem Soc.*, **127**, 11578.
- Kapakoglou N. I. , Giokas D. L., Tsogas G. Z., Vlessidis A. G., 2008, *Anal. Chem.*, **80**, 9787.
- Kara D., 2009, *Talanta*, **79**, 429.
- Kawasaki H., Souda M., Tanaka S., Nemoto N., Karlsson G., Almgren M., Maeda H., 2002, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1524.
- Khiew P. S., Radiman S., Huang N. M., Kan C. S., Ahmad M. S., 2004, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, **247**, 35.
- Kihara K., Tamori K., Esumi K., Meguro K., 1993, *J. Japan. Oil Chem. Soc.*, **42**, 140.

- Kim Y., Johnson R. C., Hupp J. T., 2001, *Nano Lett.*, **1**, 165.
- Kodama M., Shimizu S., Sato M., Tominaga T., 1977, *Anal. Lett.*, **10**, 591.
- Kodoma M., Miyagawa S., 1980, *Anal. Chem.*, **52**, 2358.
- Kondo Y., Uchiyama H., Yoshino N., Nishiyama K., Abe M., 1995, *Langmuir*, **11**, 2380.
- Kord A.S., Khaledi M.G., 1992, *Anal. Chem.* **64**, 1901.
- Kornahrens H., Cook K. D., Armstrong D. W., 1982, *Anal. Chem.*, **54**, 1325.
- Kubrakova I.V., Kudinova T. F., Kuz N. M., Kovalez I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu A., 1996, *Anal. Chim. Acta* **334**, 167.
- Kunieda H., Nakamura K., Evans D. F., 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1051.
- Kunieda H., Nakamura K., Infante M. R., Solans C., 1992, *Adv. Mater.*, **4**, 291.
- Kunieda H., Nakamura K., Olsson U., Lindman B., 1993, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9525.
- Kuong C. L., Chen W. Y., Chen Y. C., 2007, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 2091.
- Lakatos J., Lakatos G., Bagdi G., 1987, *Proc. Third Italo-Hungarian Symp.on Spectrochemistry*, **43**.
- Lambropoulou D. A., Giokas D. L., Sakkas V. A., Albanis T. A., Karayannis M. I., 2002, **967**, 253.
- Lamparski H., O'Brien D. F., 1995, *Macromolecules*, **28**, 1786.
- Lang J., Morgan R. D., 1980, *J. Phys. Chem.*, **73**, 5849.
- Lang J., Auborn J. J., Eyring E. M., 1972, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 484.
- Lasic D. D., 1997, *Liposomes Gene Delivery* (Boca Raton, FL: Chemical Rubber Company Press).
- Lasic D. D., Rosoff M., 1996, *Vesicles (Surface Science Series vol 62)* (New York: Dekker), 447.
- Lasic D. D., 1997, *Liposomes In Gene Delivery, CRC Press, Boca Raton, Fl*, 295.
- Laughlin R., G., 1994, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants* (London: Academic).
- Laughlin R. G., 1997, *Colloids Surf. A*, **128**, 27.
- Laughlin R. G., 1994, *The aqueous phase behavior of surfactants. San Diego: Academic Press*.
- Laversanne R., 1992, *Macromolecules*, **25**, 489.
- Lee J. S., Han M. S., Mirkin C. A., 2007, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4093.

- Lee J., Lee H. K., Rasmussen K. E., Pedersen-Bjergaard S., 2008, *Anal. Chim. Acta*, **624**, 253.
- Lee Y. S., Yang J. Z., Sisson T. M., Frankel D. A., Gleeson J. T., Aksay E., 1995, *J Am Chem Soc.*, **117**, 5573.
- Lei J., O'Brien D. F., 1994, *Macromolecules*, **27**, 1381.
- Lekkerkerker H. N. W., 1989, *Physica A*, **159**, 319.
- Leng J., Egelhaaf S. U., Cates M. E., 2002, *Europhys. Lett.*, **59**, 311.
- Lesieur P., Kiselev M. A., Barsukov L. I., Lombardo D., 2000, *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 623.
- Lestage D. J., Urban M. W., 2005, *Langmuir*, **21**, 4266.
- Lin S. Y., Chen C. H., Lin E. C., Hsu H. F., 2005, *Anal. Chem.*, **77**, 4821.
- Lin S. Y., Liu S. W., Lin C. M., Chen C. H., 2002, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 330.
- Lin Z., Chai J. J., Scriven L. E., Davis H. T., 1994, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5984.
- Lin Z., He M., Scriven L. E., Davis H. T., Snow S. A., 1993, *J. Phys. Chem.* **97**, 3571.
- Link S., El-Sayed M. A., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410.
- Lipowsky R., Sackmann E., 1995, *Structure and Dynamics of Membranes* (Amsterdam: Elsevier).
- Liu L., John V. T., McPherson G., Maskos K., Bose A., 2005, *Langmuir*, **21**, 3795.
- Liu S., O'Brien D. F., 1999, *Macromolecules*, **32**, 5519.
- Liu W. X., Bi G.R., 1991, *Analisis*, **19**, 52.
- Lockyer R., Scott J.E., Slade S., 1961, *Nature London*, **189**, 830.
- Lopez Fernandez R., Fernandez de la Campa M.R., A. Sanz Medel M.R., 1997, *X Reunion de la Sociedad Espanola de Quimica Analitica. Almeria\_Espana*.
- López-Jiménez F. J., Rubio S., Pérez-Bendito D., 2008, *J Chromatogr A.*, **1195**, 25.
- Luo L., Eisenberg A., 2001, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1012.
- Luo L., Eisenberg A., 2001, *Langmuir*, **17**, 6804.
- Madrid Y., Gutierrez J.M., Camara C., 1994, *Spectrochim. Acta*, **49B**, 163.
- Makino K., Yamada T., Kimura M., Oka T., Oshima H., Kondo T., 1991, *Biophys. Chem.*, **41**, 175.
- Marchante Gayon J.M., Gonzalez LaFuente J.M., Fernandez Sanchez M.L., Blanco E., Sanz Medel A., 1996, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 615.

Marchi-Artzne V., Brienne M. J., Gulik-Krzywicki T., Dedieu J. C., Lehn J. M., 2004, *Chem Eur J.*, **10**,2342.

Marques E. F., Regev O., Khan A., da Graca Miguel M., Lindman B., 1998, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6746.

Marques E. F., Regev O., Khan A., da Graca Miguel M., Lindman B., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8353.

Mason P. C., Gaulin B. D., Epanand R. M., Wignall G. D., Lin J. S., 1999, *Phys. Rev. E*, **59**, 3361.

Mayer L. D., Hope M. J., Culles P. R., 1986, *Biochim. Biophys. Acta*, **858**, 161.

Mays H., Almgren M., Dedinaite A., Claesson P. M., 1999, *Langmuir*, **15**, 8072.

McCalden T. A., 1990, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **5**, 253.

McKelvey C. A., Kaler E. W., 2002, *Langmuir*, **245**, 68.

McKelvey C. A., Kaler E. W., Coldren B., Jung H. T., Zasadzinski J. A., 2000, *Langmuir*, **16**, 8285.

Meier W., Nardin C., Winterhalter M., 2000, *Angew. Chem.*, **112**, 4747.

Mendes E., Narayanan J., Oda R., Kern F., Candau S. J., Manohar C., 1997, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2256.

Mendes E., Oda R., Manohar C., Narayanan J., 1998, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 338.

Menger F., 1991, *Angew Chem Int Ed.*, **30**, 1086.

Menger F.M., 1979, *Acc. Chem. Res.* **12**, 111.

Merino F., Rubio S., Pérez-Bendito D., 2002, *J Chromatogr A.*, **962**,1.

Michaélet X., Bensimon D., 1995, *Science*, **269**, 666.

Michałowski J., Hałaburda P., Kojło A., 2001, *Anal. Chim. Acta*, **438**, 143.

Miller C. A., Gradzielski M., Hoffmann H., Kramer U., Thunig C., 199,1 *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 243.

Miller-Ihli N.J., 1988, *J.Anal. At. Spectrom.*, **3**, 73.

Miller-Ihli N.J., 1993, *Fresenius' J.Anal. Chem.*, **345**, 482.

Miller-Ihli N.J., 1994, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1129.

Mirkin C. A., Letsinger R. L., Mucic R. C. and Storhoff J. J., 1996, *Nature*, **382**, 607.

Mishra B. K., Samant S. D., Pradhan P., Mishra S. B., Manohar C., 1993, *Langmuir*, **9**, 894.

Mitchell D. J., Ninham B. W., 1981, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 601.

Monnard P. A., Deamer D. W., 2002, *Anat. Rec.*, **268**, 196–207.

Montalvo G., Rodenas E., Valiente M., 1998, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 232.

Montalvo G., Rodenas E., Valiente M., 2000, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 171.

Mora J., Canals A., Hernandis V., 1991, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 139.

Morse D. C., Milner S. T., 1995, *Phys. Rev. E.*, **52**, 5918.

Munkert U., Hoffmann H., Thunig C., Meyer H. W., Richter W., 1992, *Langmuir*, **8**, 2629.

Murphy C. J., Sau T. K., Gole A. M., Orendorff C. J., Gao J., Gou L., Hunyadi S. E., Li T., 2005, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857.

Nam J. M., Park S. J., Mirkin C. A., 2002, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3820.

Narayanan J., Mendes E., Manohar C., 2002, *Int. J. Mod. Phys.*, **16**, 375.

Nardin C., Hirt T., Leukel J., Meier W., 2000, *Langmuir*, **16**, 1035.

Nerín C., Salafranca J., Aznar M., Batlle R., 2009, *Bioanal Chem.*, **393**, 809.

Neumann R., Ringsdorf H., 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4487.

Nie S., Emory S. R., 1997, *Science*, **275**, 1102.

Niemeyer C. M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 4128.

Ninham B. W., Evans D. F., Wei G. J., 1983, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5020.

O'Brien D. F., Armitage B., Benedicto A., Bennett E. D., Lamparski H. G., Lee Y. S., Warunee S., Sisson T. M., 1998, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 861–868.

O'Connor A. J., Hatton T. A., Bose A., 1997, *Langmuir*, **13**, 6931.

Oberdisse J., 1998, *Eur. Phys. J.*, B **3**, 463.

Oberdisse J., Porte G., 1997, *Phys. Rev. E*, **56**, 1965.

Oberdisse J., Couve C., Appell J., Berret J. F., Ligoure C., Porte G., 1996, *Langmuir*, **12**, 1212.

Oberdisse J., Regev O., Porte G., 1998, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1102.

O'Brien D. F., Armitage B., Benedicto A., Bennett D. E., Lamparski H. G., Lee Y., 1998, *Acc Chem Res*, **31**, 861.

O'Brien D. F., Sisson T. M., Srisiri W., 1998, *J Am Chem Soc.*, **120**, 2322.

Oda R., Bourdieu L., Schmutz M., 1997, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5913.

- Okamura H., Imae T., Takagi K., Sawaki Y., and Furusaka M., 1996, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 98.
- Olson F., Hunt C. A., Szoka F. C., Vail W. J., Papahadopoulos D., 1979, *Biochim. Biophys. Acta*, **557**, 9.
- Olsson U., Nakamura K., Kunieda H., Strey R., 1996, *Langmuir*, **12**, 3045.
- Ozdemir N., Soylak M., Elci L., Dogan M., 2004, *Anal Chim Acta*, **505**, 37.
- Pain D.J., Metayer C., Amiard J.C., 1993, *J. Environ. Anal.Chem.*, **53**, 29.
- Paleologos E. K., Giokas D. L., Karayannis M. I., 2005, *Trends Anal Chem*, **24**,426.
- Paleologos K. E., Stalikas D. C., Tzouwara-Karayanni M. S., Pilidis A. G., Karayannis I. M., 2000, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 287.
- Panizza P., Colin A., Coulon C., Roux D., 1998, *Eur. Phys. J. B*, **4**, 65.
- Panizza P., Roux D., Vuillaume V., Lu C. Y. D., Cates M. E., 1996, *Langmuir*, **12**, 248.
- Papahadopoulos D., 1978, *Ann. New York Acad. Sci.*, **308**, 371.
- Papahadopoulos D., Watkins J. C., 1967, *Biochim. Biophys. Acta*, **135**, 639.
- Parsegian A., 1969, *Nature*, **221**, 844.
- Paul E. J., Prud'homme R. K., 2001, *In: Texter J, editor. Reactions and synthesis in surfactant systems. Marcel Dekker.*
- Pavelic Z., Skalko-Basnet N., Schubert R., 2001, *Int. J. Pharm.*, **219**, 139.
- Pellizetti E., Pramauro E., 1985, *Anal. Chim. Acta*, **169**, 1.
- Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., 1994, *J Macromol Sci Pure Appl Chem.*, **A31**, 1719.
- Perez Mendez S., Blanco Gonzalez E., Fernandez Sanchez M.L., Sanz Medel A., 1998, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 893.
- Platz G., Thunig C., Polike J., Kirchhoff W., Nickel D., 1994, *Colloids Surf. A*, **88**, 113.
- Porte G., Marignan J., Bassereau P., May R., 1988, *J. Physique*, **49**, 511.
- Prichard E., MacKay G. M., Points J., 1996, *Trace Analysis*, **28**, 1245.
- Pungor E., Mahr M., 1963, *Talanta*, **10**, 537.
- Puskin J. S., Martin T., 1979, *Biochim Biophys Acta*, **552**,53.
- Quellet C., Eicke H. F., 1986, *Chimia*, **40**, 238.
- Radlinska E. Z., Ninham B. W., Dalbiez J. P., Zemb T., 1990, *Colloids Surf.*, **46**, 213.
- Rai D., Sass B. M., Moore D. A., 1987, *Inorg. Chem.*, **26**, 345.

Raman N., Anderson M., Brinker C., 1996, *Chem Mater.*, **8**, 1682.

Regen S. L., Czech B., Singh A., 1980, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6638.

Regen S. L., Singh A., Oehme G., Singh M., 1982, *J Am Chem Soc.*, **104**, 791.

Regev O., 1999, *Langmuir*, **15**, 4357.

Regev O., Khan A., 1994, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **97**, 298.

Regev O., Khan A., 1996, *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 95.

Regev O., Leaver M. S., Zhou R., Puntambekar S., 2001, *Langmuir*, **17**, 5141.

Reichmuth D. S., Kirby B. J., 2003, *J Chromatogr A*, **1013**, 93.

Reppy M. A., Gray D. H., Pindzola B. A., Smithers J. L., Gin D. L., 2001, *J Am Chem Soc*, **123**, 363.

Resel R., Leising G., Markart P., Kreichbaum M., Smith R., Gin D. L., 2000, *Macromol Chem Phys.*, **20**, 1128.

Richtering W., 2001, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 446.

Ricoul F., Dubois M., Zemb T., Plusquellec D., 1998, *Eur. Phys. J. B*, **4**, 333.

Ringsdorf H., Schlarb B., 1988, *J. Angew Chem Int Ed*, **27**, 113.

Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J., 1998, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 113–158.

Ristori S., Appell J., Porte G., 1996, *Langmuir*, **12**, 686.

Robinson B. H., Bucak S., Fontana A., 2000, *Langmuir*, **16**, 8231.

Rodriguez Roza R.M., Ph D. Thesis, Oviedo University 1989.

Roux D., Cates M. E., Olsson U., Ball R. C., Nallet F., Bellocq A. M., 1990, *Europhys. Lett.*, **11**, 229.

Roux D., Coulon C., Cates M. E., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96b**, 4174.

Ruiz F. J., Rubio S., Perez-Bendito D., 2006, *Anal. Chem.* **78**, 7229.

Ruiz F. J., Rubio S., Perez-Bendito D., 2007, *Anal. Chem.*, **79**, 7473.

Ryan M.D., Chambers J.Q., 1992, *Anal. Chem.*, **64**, 79.

Sadownik A., Stefely J., Regen S. L., 1986, *J Am Chem Soc.*, **108**, 7789.

Saegusa K., Ishii F., 2002, *Langmuir*, **18**, 5984.

Safran S. A., MacKintosh F. C., Pincus P. A., Andelman D. A., 1991, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 3.

Safran S. A., Pincus P. A., Andelman D., MacKintosh F. C., 1991, *Phys. Rev. A*, **43**, 1071.

Sanz Medel A., Aizpun B., Marchante J.M., Segovia E., Fernandez M.L., Blanco E., 1994, *J. Chromatogr. A.*, **683**, 233.

Sanz-Medel A., Blanco Gonzalez E., Garcia Alonso J.I., 1985, *Anal. Chem.* **57**, 1681.

Sanz-Medel A., Martinez P.L., Diaz Garcia, M.E., 1987, *Anal. Chem.* **59**, 774.

Sanz-Medel A., Valdes-Hevia y Temprano M. C., Bordel Garcia N., Fernandez de la Campa M.R., 1995, *Anal. Chem.*, **67**, 2216.

Sanz-Medel A., Valdes-Hevia y Temprano M.C., Bordel Garcia N., Fernandez de la Campa M.R., 1996, *Anal. Proc.*, **32**, 49.

Sato K., Hosokawa K. and Maeda M., 2003, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8102.

Scartazzini R., Luisi P. L., 1988, *J. Phys. Chem.*, **92**, 829.

Schaeffer U., Krivan V., 1996, *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1211.

Schepers F. J., Toet W. K., Van de Pas J. C., 1993, *Langmuir*, **9**, 956.

Schomacker R., Strey R., 1994, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3908.

Schrage S., Sigel R., Schlaad H., 2003, *Macromolecules*, **36**, 1417.

Schurtenberger P., Mazer N., Kanzig W., 1985, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1042.

Seddon J. M., 1990, *Biochim Biophys Acta*, **1**, 1031.

Seddon K. M., Hogan J. L., Warrender N. A., Pebay-Peyroula E., 1990, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **81**, 189.

Seifert U., 1997, *Adv. Phys.*, **46**, 13.

Sells T. D., O'Brien D. F., 1994, *Macromolecules*, **27**, 226.

Shamsai B. M., Monbouquette H. G., 1997, *J. Membr. Sci.*, **130**, 173.

Shchipunov Y. A., Shumilina E. V., 1996, *Colloid J.*, **58**, 117.

Shen H., Eisenberg A., 1999, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9473.

Shioi A., Hatton T. A., 2002, *Langmuir*, **18**, 7341.

Shortreed M. R., Dourado S., Kopelman R., 1997, *Sensors & Actuators B*, **38**, 8.

Shotyk W., Krachler M., Chen B., 2006, *J Environ. Monit* **8**, 288.

Sidorov V., Douglas T., Dzekunov S. M., Abdallah D., Ghebremariam B., Roepe P. D., Matile S., 1999, *Chem. Commun.*, 1429.

Silvander M., Karlsson G., Edwards K., 1996, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 104.

Simmons B. A., Agarwal V., Singh M., McPherson G. L., John V. T., Bose A., 2003, *Langmuir*, **19**, 6329.



Simmons B. A., Irvin G. C., Agarwal V., Bose A., John V. T., McPherson G. L., 2002, *Langmuir*, **18**, 624.

Simon B. H., Ando H. Y., 1995, *J Pharm Sci.*, **84**, 1249.

Simons B. D., Cates M. E., 1992, *J. Physique II*, **2**, 1439.

Sisson T. M., Lamparski H. G., Kölchens S., Elyadi A., O'Brien D. F., 1996, *Macromolecules*, **29**, 8321.

Smith R. C., Fischer W. M., Gin D. L., 1997, *J Am Chem Soc.*, **119**, 4092.

Soderman O., Herrington K. L., Kaler E. W., Miller D. D., 1997, *Langmuir*, **13**, 5531.

Soldado Cabezuelo A., Montes Bayon M., Blanco Gonzalez E., Garcia Alonso J.I., Sanz Medel A., 1998, *Analyst*, **123**, 865.

Sotelo M. F., Andrade M. J., Carlosena A., Prada D., 2003, *Anal. Chem.*, **75**, 5254.

Sperling M., Xu S., Welz B., 1992, *Anal. Chem.*, **64**, 3101.

Spicer P. T., 2005, *Curr Opin Colloid Interface Sci.*, **10**, 274.

Srisiri W., Benedicto A., O'Brien D. F., Trouard T. P., Orädd G., Person S., 1998, *Langmuir*, **14**, 1921.

Srisiri W., Sisson T. M., O'Brien D. F., McGrath K. M., Han Y., Gruner S. M., 1997, *J Am Chem Soc.*, **119**, 4866.

Stanish I., Monbouquette H. G., 2000, *J. Membr. Sci.*, **179**, 127.

Stefely J., Markowitz M. A., Regen S. L., 1988, *J Am Chem Soc.*, **110**, 7463.

Strey R., Jahn W., Porte G., Bassereau P., 1990, *Langmuir*, **6**, 1635.

Strey R., Schomacker R., Roux D., Nallet F., Olsson U., 1990, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2253.

Ström P., Anderson D. M., 1992, *Langmuir*, **8**, 961.

Stubenrauch C., Frank C., Strey R., Burgemeister D., Schmidt C., 2002, *Langmuir*, **18**, 5027.

Stupar J., Dawson J.B., 1968, *Appl. Opt.*, **7**, 1351.

Subramaniam K.S., 1986, *Prog. Anal. Spectrosc.* **9**, 237.

Sugunan A., Thanachayanont C., Dutta J. and Hilborn J. G., *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 2005, **6**, 335.

Summers M., Eastoe J., 2003, *Adv Colloid Interface Sci*, **100**, 137.

Suwalsky M., Castro R., Villena F., Sotomayor C. P., 2008, *J. Inorg. Biochem.*, **102**, 842.

- Swager T. M., 1998, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 201.
- Szoka F., Papahadjopoulos D., 1980, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, **9**, 467.
- Szonyi S., Watzke H. J., 1993, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 364.
- Tadros T. F., 1993, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **46**, 1.
- Taga M., Takabatake Y., Yoshida H., 1984, *Bunseki Kagaku*, **33**, 439.
- Tahan J. E., Granadillo V. A., Romero R. A., 1994, *Anal. Chim. Acta*, **295**, 187.
- Takeoka S., Mori K., Ohkawa H., Sou K., Tsuchida E., 2000, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7927.
- Talmon Y., Evans D. F., Ninham B. W., 1983, *Science*, **221**, 1047.
- Tanford C., 1980, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* 2nd edn (New York: Wiley).
- Tedesco M. M., Ghebremariam B., Sakai N., Matile S., 1999, *Angew. Chem. Int. Edn*, **38**, 540.
- Terabe S., Otsuba K., Ando T., 1989, *Anal. Chem.*, **61**, 251.
- Terech P., Furman I., Weiss R. G., 1995, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9558.
- Texter J., 2000, *Colloids Surf A*, **167**, 115.
- Thanh N. T. K., Rosenzweig Z., Z., 2002, *Anal. Chem.*, **74**, 1624.
- Thomaidis S. N., Piperaki A. E., Polydorou K. C., Efstathiou E. C., 1996, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 31.
- Thundathil R., Stoffer J. O., Friberg S. E., 1980, *J Polym Sci*, **18**, 2629.
- Thunig C., Platz G., Hoffmann H., 1992, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 667.
- Tiddy G. J. T., 1980, *Phys. Rep.*, **57**, 1.
- Tondre C., Caillet C., 2001, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **93**, 115.
- Tsien A., 1989, *J. Biol. Chem.*, **264**, 19449.
- Tsogas G. Z., Giokas D. L., Paleologos E. K., Vlessidis A. G., Evmiridis N. P., 2004, *Anal Chim Acta*, **537**, 239.
- Tsogas Z. G., Giokas L. D., Vlessidis G. A., Evmiridis P. N., 2004, *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 957.
- Tundo P., Kippenberger D. J., Klahn P. L., Pietro N. E., Tao T. C., Fendler J. H., 1982, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 456.

- Valdes-Hevia y Temprano M. C., Aizpun Fernandez B., Fernandez de la Campa M.R., Sanz-Medel A., 1993, *Anal. Chim. Acta.*, **283**, 175.
- Valdes-Hevia y Temprano M.C., Fernandez de la Campa M.R., Sanz-Medel A., 1993, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 847.
- van der Werff J. C., de Kruif C. G., 1989, *J. Rheol.*, **33**, 421.
- van der Werff J. C., de Kruif C. G., Dhont J. K. G., 1989, *Physica A*, **160**, 205.
- Vela N. P., Caruso J. A., 1993, *J. Anal. Atom Spectrom.*, **8**, 787.
- Venable R.L., Ballard R.V., 1974, *Anal. Chem.*, **46**, 131.
- Vien S.H., Fry R. C., 1988, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 381.
- Vinas P., Campillo N., Lopez Garcia I., Hern'andez Cordoba M., 1995, *At. Spectrosc.*, **16**, 86.
- Vincent J. M., Skoulios A., 1966, *Acta Crystallogr.*, **20**, 441.
- Volkov A. G. S., Paula S., Deamer D. W., 1997, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **42**, 153.
- Voskuhl J., Ravoo B. J., 2009, *Chem Soc Rev.*, **38**, 495.
- Wadekar M. N., Pasricha R., Gaikwad A. B., Kumaraswamy G., 2005, *Chem Mater.*, **17**, 2460.
- Walcerz M., Garbos S., Bulska E., Hulanicki A., 1994, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **350**, 662.
- Wang H., Wang Y., Jin J. and Yang R., 2008, *Anal. Chem.*, **80**, 9021.
- Wang J., Hansen E. H., 2002, *Anal Chim Acta*, **456**, 283.
- Wang W., Tetley L., Uchegbu I. F., 2001, *J. Colloid Interface Sci.*, **237** 200.
- Wang X. F., Shen Y. Z., Pan Y., Liang Y., Chu B., 2000, *Langmuir*, **16**, 7538.
- Wang X. Y., Zeng G. M., Wang Y. L., Wang J. B., Xu X. H., Zhou T. T., Yan H. K., 2008, *Chin J Chem.*, **26**, 439.
- Warnheim T., Bergenstahl B., Henriksson U., Malmvik A. C., Nilsson P., 1987, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 233.
- Watanabe H., Saitoh T., Kamidate T., Haraguchi K., 1992, *Mikrochim Acta*, **106**, 83.
- Watanabe K., Nakama Y., Yanaki T., Hoffmann H., 2001, *Langmuir*, **17**, 7219.
- Watanabe K., Nakama Y., Yanaki T., Hoffmann H., 2001, *Langmuir*, **19**, 7224.
- Watzke H. J., 1993, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 15.
- Wennerstrom H., Lindman B., 1979 *Phys. Rep.*, **52**, 1.

Wennerstrom H., Evans D. F., 1994, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*. New York: VCH Publishers.

Wershaw L. R., 1986, *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 29.

Winterhalter M., Helfrich W., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 327.

Wurtz J., Hoffmann H., 1995, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 304.

Xia Y., Goldmints I., Johnson P. W., Hatton T. A., Bose A., 2002, *Langmuir*, **18**, 3822.

Xu L., Basheer C., Lee H. K., 2007, *J. Chromatogr. A*, 1152, 184.

Xu Y., Gu W., Gin D. L., 2004, *J Am Chem Soc.*, **126**, 1616.

Yamaoka K., Kaneko T., Gong J. P., Osada Y., 2003, *Langmuir*, **19**, 8134.

Yan F., Texter J., 2006, *Adv Colloid Interface Sci.*, **128–130**, 27.

Yan F., Texter J., 2006, *Soft Matter*, **2**, 109.

Yang D., O'Brien D. F., Marder S. R., 2002, *J Am Chem Soc.*, **124**, 13388.

Yang Y., Matsubara S., Nogami M., Shi J. and Huang W., 2006, *Nanotechnology*, **17**, 2821.

Yatcilla M. T., Herrington K. L., Brasher L. L., Kaler E. W., Chiruvolu S., Zasadzinski J. A. N., 1996, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5874.

Yee H.Y., Nelson J.D., Jackson B., 1994, *J.Anal. Toxicol.*, **18**, 415.

Yethiraj A., Capitani D., Burlinson N.E., Burnell E. E., 2005, *Langmuir*, **21**, 3311.

Yin Yan Z., Zang W., 1989, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 797.

Yu H.F., Wang A.X., Xu S.S., Yang G.Q., 1994, *Fenxi Huaxue*, **22**, 973.

Yu K., Eisenberg A., 1996, *Macromolecules*, **29**, 6359.

Yuan Y. X. , Ling L., Wang X. Y., Wang M., Gu R. A. and Yao J. L., 2007, *J. Raman Spectrosc.*, **38**, 1280.

Yuet P. K., Blankschtein D., 1996, *Langmuir*, **12**, 3802.

Yuet P. K., Blankschtein D., 1996, *Langmuir*, **12**, 3819.

Zasadzinski J. A. N., 1986, *Biophys. J.*, **49**, 1119.

Zhang L., Eisenberg A., 1995, *Science*, **268b**, 1728.

Zhang L., Eisenberg A., 1998, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 677.

Zhang L., Eisenberg A., 1999, *Macromolecules*, **32**, 2239.

Zhang L., Bartels C., Yu Y., Shen H., Eisenberg A., 1997, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5034.

Zhou J.K., Zhang Y., Liu D.M., 1992, *Guangpuxue YuGuanngpu Fenxi*, **12**, 98.

- Zhou M., Kidd T. J., Noble R. D., Gin D. L., 2005, *Adv Mater.*, **17**, 1850.
- Zhou S., Burger C., Chu B., Sawamura M., Nagahama N., Toganoh M., Hackler U. E., Isobe H., Nakamura E., 2001, *Science*, **291**, 1945.
- Zhou Y., Wang S., Zhang K., Jiang X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7454.
- Zilker A., Ziegler M., Sackmann E., 1992, *Phys. Rev. A*, **46**, 7998.
- Zoorob G. K., McKiernan J. W., Caruso J. A., 1998, *Mikrochim. Acta*, **128**, 145.
- Λιοδάκης Σ., 2001, *Αναλυτική Χημεία: Θέματα και Προβλήματα*, Εκδ. Παπασωτηρίου Αθήνα.

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από μελέτες οι οποίες και αποσκοπούσαν στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την εκλεκτική απομόνωση και το διαχωρισμό μεταλλικών ιόντων με τη χρήση υπερμοριακών επιφανειοδραστικών συστημάτων από πολυμερισμένα κυστίδια.

Στην πρώτη πειραματική προσπάθεια, εξετάστηκε για πρώτη φορά η δυνατότητα της χρήσης συσσωματωμάτων πολυμερισμένων κυστιδίων από επιφανειοδραστικά βρωμιούχου αμμωνίου για το ποσοτικό διαχωρισμό και απομόνωση μεταλλικών ιόντων από φυσικά ύδατα. Τα γραμμικώς συνδεδεμένα πολυμερισμένα κυστίδια τα οποία

παρασκευάστηκαν με διέγερση από ακτινοβολία UV του μονομερούς (4-carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoxy)ethyl]methylammonium bromide (4-CBUAB) χαρακτηρίστηκαν όσον αφορά τη δομή τους και εξεταστήκαν όλοι οι παράγοντες εκείνοι που μπορεί να επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους όσον αφορά τη διαδικασία διαχωρισμού φάσεων. Προφανώς η διαπερατότητα της πολυμερισμένης μεμβράνης από μεταλλικά στοιχεία βρέθηκε πως είναι ευαίσθητη ως προς την ιοντική ακτίνα, αποκλείοντας κατά αυτό τον τρόπο μεταλλικά ιόντα με ακτίνα μεγαλύτερη από το μέγεθος του κενού μεταξύ των δύο στρωμάτων της πολυμερισμένης μεμβράνης. Εξαιτίας του φαινομένου αυτού, τα ιόντα του  $Cr^{3+}$  μπορούν και εκλεκτικά διαπερνούν τη μεμβράνη του πολυμερούς. Η βελτιστοποίηση της δομής του κυστιδίου και του επιφανειακού φορτίου αποτέλεσαν τις ρυθμιστικές παραμέτρους για τη μοναδική αυτή μέθοδο για τον εκλεκτικό διαχωρισμό των ειδών του χρωμίου σε φυσικά ύδατα. Όρια ανίχνευσης της τάξεως του  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  επετεύχθησαν με τη προσυγκέντρωση μόνο 10 mL υδατικού διαλύματος με επανακτήσεις της τάξεως του 97 με 105.5% και πολύ καλή επαναληπτικότητα (RSD) 1.51%.

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος για την οπτική ανίχνευση ιόντων  $Cr^{3+}$  σε υδατικά διαλύματα στηριζόμενη στις μορφολογικές αλλαγές λόγω της παρουσίας των ιόντων του  $Cr^{3+}$  σε πολυμερισμένα κυστίδια(4-carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoxy)ethyl]methyl ammonium bromide (4-CBUAB). Νανοσωματίδια του χρυσού των οποίων η δομή σταθεροποιείται από την παρουσία CTAB αντιδρούν με τα πολυμερισμένα κυστίδια (4-CBUAB) και σχηματίζουν γραμμικά αλυσιδωτής μορφής συσσωματώματα με αλληλεπιδράσεις κυστιδίων-μικκυλίων χωρίς να υπάρξει καταβύθιση τους, λόγω των απωστικών δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των κυστιδίων, σχηματίζοντας έτσι ένα μεγαλομόριο αποτελούμενο από νανοσωματίδια και πολυμερισμένα κυστίδια.

Η ενσωμάτωση των ιόντων  $Cr^{3+}$  μέσω της πολυμερισμένης μεμβράνης του 4-CBUAB οδηγεί σε δομικές αλλαγές στη μορφολογία των πολυμερισμένων κυστιδίων μέσω της διόγκωσης της μεμβρανώδους φάσης, μία αλλαγή η οποία αντανakλάται και στη μορφολογία του μεγαλομορίου το οποίο σχηματίζεται από την ένωση των πολυμερισμένων κυστιδίων με τα νανοσωματίδια του χρυσού. Αυτές οι χωρικές μεταβολές έχουν ως αποτέλεσμα μια γραμμική αύξησης στην απορρόφηση των

διαλυμάτων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ιόντων του  $\text{Cr}^{3+}$  που περιέχεται σε αυτά, μία ιδιότητα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον αναλυτικό προσδιορισμό των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  σε πραγματικά δείγματα. Εξαιτίας της πολύ υψηλής εκλεκτικότητας που παρέχει το πολυμερισμένο κυστίδιο δεν υπήρξαν παρεμποδίσεις από συνυπάρχοντα ιόντα, επιτρέποντας έτσι την εκλεκτική απομόνωση και προσδιορισμό των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  σε πραγματικά δείγματα με ελάχιστη προεργασία των δειγμάτων και χωρίς να είναι απαραίτητη η προσυγκέντρωσή τους. Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου δίνουν όρια ανίχνευσης στα  $0.72 \mu\text{g L}^{-1}$  χρησιμοποιώντας μόνο 5 mL όγκου δείγματος με ικανοποιητική επαναληπτικότητα της τάξεως του ( $\text{RSD} = 5.21\%$ ,  $C=10 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n=6$ ), τιμές οι οποίες μπορούν να συγκριθούν με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις τιμές που προκύπτουν από πολύ πιο πολύπλοκες τεχνικές.

Στο τελευταίο μέρος της πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, εξετάστηκε η έλξη που παρουσιάζουν οι επιφανειακές μεμβράνες των πολυμερισμένων κυστιδίων για μεταλλικά ιόντα και η αξιοποίηση της ιδιότητας τους αυτής ως μέσο για τη ταυτόχρονη απομόνωση και προσυγκέντρωση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα. Η μέθοδος ερευνά την αυξημένη εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν τα πολυμερισμένα κυστίδια, σε σχέση με τα μη πολυμερισμένα μονομερή τους, για ορισμένα μεταλλικά ιόντα τα οποία συνδέονται με την επιφάνεια των πολυμερών με διακυστιδιακές γέφυρες, μία διαδικασία η οποία επιτυγχάνει διαχωρισμό φάσεων μέσω συγκαταβύθισης. Ως προς την αναλυτική εφαρμογή της μεθόδου, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των συνθηκών για την απομόνωση και τον ποσοτικό διαχωρισμό αντιμονίου από φυσικά νερά. Υπό βέλτιστες συνθήκες η μέθοδος έδωσε όρια ανίχνευσης της τάξεως των  $0.31 \mu\text{g L}^{-1}$ , με ικανοποιητική ακρίβεια ( $\text{RSD} = 6.11\%$ ,  $n=7$ ,  $C= 2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) και αναλυτικές επανακτήσεις από φυσικά υδατικά δείγματα ( $102.5 \pm 2.4 \%$ ).





## **Summary**

In the scope of this thesis, a series of studies have been materialized, in order to develop new analytical methods for the selective isolation and separation of metallic ions with the usage of supermolecular surfactant systems delivered by polymerized vesicles.

In our first experimental attempt, the potential of polymerized vesicle coacervates made up of ammonium bromide surfactants for the extraction of metallic ions from natural waters was examined for the first time. Linear linked polymerized vesicles prepared by UV excitation of (4-carboxybenzyl)bis[2-(10-undecenoyloxy)ethyl]methylammonium bromide monomer were characterized, and several factors

affecting their phase behaviour were investigated. Evidently, the permeation of metallic elements through the polymeric membrane was found to be sensitive to ionic radius excluding ions larger than the interbilayer space of the vesicle assembly. To this effect,  $\text{Cr}^{3+}$  ions could selectively diffuse through the polymeric membrane. Optimization of vesicle structure and surface charge were the regulating parameters in exploiting this unique feature toward the analytical speciation of Cr species in natural waters. Detection limits as low as  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  were achieved by preconcentrating only 10 mL of sample volume with recoveries in the range of 97.0- 105.5% and very good reproducibility (RSD) 1.51%).

Our next step, we developed a new approach for visual sensing of  $\text{Cr}^{3+}$  in aqueous solutions, based on the morphological changes induced by  $\text{Cr}^{3+}$  on (4-carboxybenzyl)bis[2-(undec-10-enyloxycarbonyl)ethyl]methylammonium bromide (4-CBUAB) polymerized vesicles. CTAB stabilized gold nanoparticles (GNPs) react with 4-CBUAB polymerized vesicles to form aggregates via vesicle-micelle interactions, which does not further proceed because of vesicle-vesicle repulsive forces, creating a large polymerized vesicle-gold nanoparticle (PV-GNP) conjugate. The incorporation of  $\text{Cr}^{3+}$  through the 4-CBUAB polymeric membrane induces structural perturbations on the polymerized vesicle morphology by swelling of the lamellar phase which is reflected in the morphology of the polymerized vesicle-gold nanoparticle conjugate assembly. These steric perturbations induce a linear increase in the absorbance of the solutions as a function of  $\text{Cr}^{3+}$  concentration, a feature which was exploited for the analytical determination of  $\text{Cr}^{3+}$  in real samples. Owing to the high selectivity of the polymerized vesicular aggregate no interferences from co-existing species were observed, enabling the determination and speciation of  $\text{Cr}^{3+}$  in real samples with minimal sample pre-treatment and without preconcentration. The analytical merits afford detection limits as low as  $0.72 \mu\text{g L}^{-1}$  by extracting only 5 mL of sample volume with satisfactory reproducibility (RSD = 5.21%,  $C=10 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $n=6$ ), which are directly comparable to those attained with more sophisticated techniques.

Finally, the affinity of anionic polymerized vesicular membranes for metal cations in aqueous solutions is explored as means for accomplishing the simultaneous extraction and preconcentration of metallic ions in a single-step procedure. The method explores the

increased selectivity offered by the polymerized vesicles, in comparison to their unpolymerized monomers, towards certain metal species which are linked to the vesicle charged surface via intervesicular bridges, a procedure that facilitates phase separation via coacervation. As an analytical demonstration, the experimental conditions that enable the determination of antimony in natural waters were optimized. The good calibration linearity, achieved under the optimum experimental conditions, afforded detection limits as low as  $0.31 \mu\text{g L}^{-1}$ , with satisfactory precision ( $\text{RSD} = 6.11\%$ ,  $n=7$ ,  $C= 2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and analytical recoveries from fortified natural water samples ( $102.5\pm 2.4\%$ ).