

Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Διάλεξη 1

-Εισαγωγή

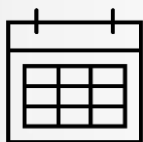
-Τεχνικές Προκατεργασίας Δείγματος

Αλίκη Ντζιφά, PhD

Γενικές πληροφορίες

715. Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές
Επιλεγόμενο Μάθημα 7^{ου} Εξαμήνου

<https://eclass.uoa.gr/courses/CHEM165/>



Κάθε Παρασκευή, 9:00-12:00



Μεγάλη Αίθουσα Αναλυτικής Χημείας



Δρ. Αλίκη Ντζιφά
➤ alntzi@chem.uoa.gr
➤ Γραφείο19



Προτεινόμενα συγγράμματα

- Skoog, Holler, Crouch: «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»
- Ενόργανη Ανάλυση, Θ.Π. Χατζηιωάννου, Μ. Κουμπάρης
- Σημειώσεις διαλέξεων



Τελικός βαθμός από τη βαθμολογία των εξετάσεων

Περιεχόμενο μαθήματος

- ❖ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
- ❖ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ (ΥΓΡΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ)
- ❖ ΕΙΔΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ Α- ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ
- ❖ ΕΙΔΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ Β- ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ
- ❖ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ
- ❖ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ-ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ
- ❖ ΑΝΟΣΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ
- ❖ ΑΥΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
- ❖ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
- ❖ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Ενδεικτικό πρόγραμμα

Ημερομηνία	Περιεχόμενο διαλέξεων
11/10/2024	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ-ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
18/10/2024	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ (ΥΓΡΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ)
25/10/2024	ΕΙΔΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ Α- ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ
1/11/2024	ΕΙΔΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ Β- ΑΤΟΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ
8/11/2024	ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ
15/11/2024	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ-ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ
22/11/2024	ΑΝΟΣΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ
29/11/2024	ΑΥΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
6/12/2024	ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
13/12/2024	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
20/12/2024	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΠΙΔΕΙΞΗ
10/01/2025	ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ

Δομή μαθημάτων

Επανάληψη της θεωρίας και των γνώσεων της Αναλυτικής των υποχρεωτικών μαθημάτων.

Αρχή μεθόδου και βασική οργανολογία κάθε τεχνικής

Εφαρμογές και σύγχρονες τάσεις στην Αναλυτική Χημεία

Κλασική Αναλυτική Χημεία

- Η εκτέλεση των περισσότερων αναλύσεων γινόταν με διαχωρισμό των αναζητούμενων ουσιών με καθίζηση, εκχύλιση, ή απόσταξη.
- Στις ποιοτικές αναλύσεις, τα διαχωριζόμενα συστατικά υφίστανται κατεργασία με αντιδραστήρια με σκοπό να παραχθούν προϊόντα που θα μπορέσουν αναγνωριστούν από το χρώμα τους, το σημείο βρασμού ή τήξης, τη διαλυτότητα τους σε μια σειρά διαλυτών, την οσμή τους, την οπτική τους δραστηριότητα ή τον δείκτη διάθλασης
- Στις ποσοτικές αναλύσεις, η ποσότητα του αναλύτη προσδιοριζόταν με βαρυμετρία (μάζα) ή σταθμική ανάλυση και με τιτλομετρία ή ογκομετρική ανάλυση (όγκος)



Σύγχρονη Αναλυτική Χημεία

- Οι αυξημένες ανάγκες για προσδιορισμό όλο και μικρότερων ποσοτήτων αναλυτών σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σταδιακά αντικατέστησαν κάποιες κλασικές μεθόδους με την εισαγωγή των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης
 - Ανάγκη αναπτύξεως ταχέων και ευαίσθητων μεθόδων
 - Ανάγκη συνεχούς ελέγχου (βελτίωση ποιότητας ζωής)
 - Ανάπτυξη ηλεκτρονικών και νανοτεχνολογίας
 - Ανάγκη μη καταστροφικών μεθόδων αναλύσεως (αρχαιολογικά δείγματα, πολύτιμα βιολογικά δείγματα)
 - Αναλύσεις πολύπλοκων δειγμάτων
- Οι ενόργανες μέθοδοι αξιοποιούν φυσικές ιδιότητες των αναλυτών διαφορετικές από αυτές των κλασικών μεθόδων:
 - Αγωγιμότητα
 - Δυναμικό ηλεκτροδίου
 - Απορρόφηση ή εκπομπή φωτός
 - Λόγος μάζα-προς-φορτίο
 - Φθορισμός

Σύγχρονη Αναλυτική Χημεία

- Οι χρωματογραφικές και ηλεκτροφορητικές τεχνικές άρχισαν να αντικαθιστούν τις κλασικές μεθόδους (καθίζηση, απόσταξη, εκχύλιση) πριν από τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό λόγω της εξαιρετικής απόδοσης στο διαχωρισμό των συστατικών πολύπλοκων μιγμάτων
- Σήμερα, υπάρχει εξελιγμένη οργανολογία

Πλεονεκτήματα

- Ταχύτητα
- Ευαισθησία/ Ανιχνευσιμότητα (προσδιορισμός ιχνοποσοτήτων)
- Ανάλυση μικρών ποσοτήτων δείγματος
- Δυνατότητα αυτοματοποιήσεως μερικών ή όλων των σταδίων

Βασική ορολογία στην Αναλυτική Χημεία

- **Αναλυτική Τεχνική (Analytical Technique):** Η εφαρμογή ενός φυσικοχημικού φαινομένου για τον προσδιορισμό μιας χημικής ή φυσικής παραμέτρου μίας χημικής ουσίας , ενός χημικού στοιχείου ή ενός μίγματος).
- **Αναλυτική Μέθοδος (Analytical Method):** Χρησιμοποίηση μιας ή περισσοτέρων αναλυτικών τεχνικών για την επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος .
- **Αναλυτικό Πρόβλημα (Analytical Problem):** Ταυτοποίηση ή ποσοτικός προσδιορισμός μιας συγκεκριμένης ουσίας ή ομάδας ουσιών σε ένα συγκεκριμένο δείγμα Είναι το ερώτημα που απευθύνονται προς το Εργαστήριο Ελέγχου, έλεγχος ταυτότητας , έλεγχος καθαρότητας, έλεγχος ορίων, ποσοτικός προσδιορισμός

Βασική ορολογία στην Αναλυτική Χημεία

- **Ανάλυση (Analysis):** Εφαρμογή μιας ή περισσότερων αναλυτικών μεθόδων ή και δοκιμασιών δοκιμών , tests), σε ένα συγκεκριμένο δείγμα για την απάντηση επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος
- **Πορεία (procedure) ή πρωτόκολλο:** Η λεπτομερής περιγραφή μιας μεθόδου για τον προσδιορισμό ενός συστατικού, η οποία περιλαμβάνει βάρη και όγκους αντιδραστηρίων, χρόνους εκτελέσεως διαφόρων σταδίων, πειραματικές συνθήκες κλπ.

Βασική ορολογία στην Αναλυτική Χημεία



Οι όροι «**ανάλυση**» και «**αναλύεται**» αναφέρεται μόνο στο δείγμα και ποτέ στις ουσίες. Το δείγμα **αναλύεται** και οι ουσίες **προσδιορίζονται**.

• π.χ.: Προσδιορισμός Cu σε ιστούς ψαριών. Ανάλυση δείγματος νερού για Cu.



❑ «**Analyte**»: **αναλύτης**, δηλαδή η ουσία που προσδιορίζεται

❑ «**Analyst**»: **αναλυτής**, ο αναλυτικός επιστήμονας που είναι υπεύθυνος για τη μέτρηση και το αποτέλεσμα.

❑ «**Analyzer**»: **αναλυτής**, ένα αυτοματοποιημένο σύστημα που παράγει αποτελέσματα, π.χ. βιοχημικός αναλυτής, μέτρησης παραμέτρων στο αίμα.

Στάδια Ανάλυσης

1. Παραγωγή αναλυτικού σήματος

- Παράγεται από το δείγμα

Π.χ. Εκπομπή κίτρινης ακτινοβολίας από νάτριο σε φλόγα

- Υπάρχει στο όργανο και τροποποιείται από το δείγμα

Π.χ. Απορρόφηση ακτινοβολίας (λυχνίας) από την ουσία

2. Ανίχνευση **αναλυτικού σήματος** ή μετατροπή του με **μεταλλάκτη** σε σήμα καταλληλότερο για μέτρηση

3. Ενίσχυση **αναλυτικού σήματος** και παρουσίαση σε ψηφιακή μορφή

Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης

Χαρακτηριστικές Ιδιότητες	Ενόργανες Μέθοδοι
Εκπομπή ακτινοβολίας	Φασματοσκοπία εκπομπής, φθορισμό;, φωσφορισμός και φωταύγεια
Απορρόφηση ακτινοβολίας	Φασματοφωτομετρία και φωτομετρία, φωτοακουστική φασματομετρία, φασματομετρίες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού & συντονισμού ηλεκτρονιακού Spin
Σκέδαση ακτινοβολίας	Θολωσιμετρία, νεφελομετρία, φασματοσκοπία Raman
Διάθλαση ακτινοβολίας	Διαθλασιμετρία, συμβολομετρία
Περίθλαση ακτινοβολίας	Μέθοδοι περίθλασης ακτίνων X και ηλεκτρονίων
Στροφή ακτινοβολίας	Πολωσιμετρία, οπτική στροφική διασπορά, κυκλικός διχρωισμός
Ηλεκτρικό δυναμικό	Ποτενσιομετρία, χρονοποτενσιομετρία
Ηλεκτρικό φορτίο	Κουλομετρία
Ηλεκτρικό ρεύμα	Αμπερομετρία, πολαρογραφία
Ηλεκτρική αντίσταση	Αγωγιμομετρία
Μάζα	Βαρυμετρία
Λόγος μάζας-προς-φορτίο	Φασματομετρία μαζών
Ταχύτητα αντίδρασης	Κινητικές μέθοδοι
Θερμικά χαρακτηριστικά	Θερμική βαρυμετρία & τιτλομετρία, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, διαφορικές θερμικές αναλύσεις, μέθοδοι θερμικής αγωγιμότητας
Ραδιενέργεια	Μέθοδοι ενεργοποίησης & ισοτοπικής αραίωσης

Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης

1. Ηλεκτροχημικές ή Ηλεκτρικές

Βασίζονται στη μέτρηση με όργανα ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ουσιών

– Ικανότητα οξειδώσεως ή αναγωγής

– Ικανότητα αναπτύξεως διαφοράς δυναμικού σε επαφή με ηλεκτροχημική μεμβράνη

2. Φασματοχημικές ή Οπτικές

Βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και δείγματος:

– Μέτρηση εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

– Μέτρηση απορροφούμενης ακτινοβολίας

– Μέτρηση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

– Μέτρηση πόλωσης ακτινοβολίας φθορισμού

3. Μέθοδοι διαχωρισμού

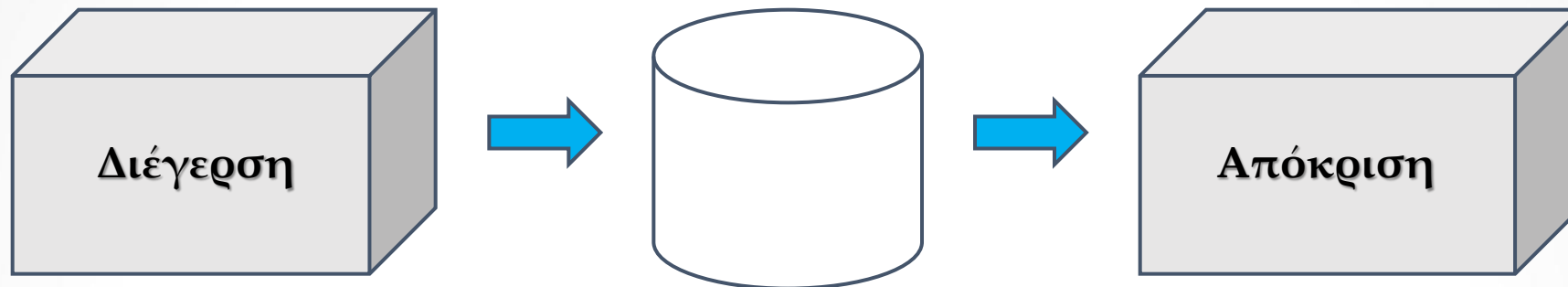
Χρωματογραφικές

– Τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται και ανιχνεύονται με οπτικές ή ηλεκτρικές τεχνικές

4. Ειδικές τεχνικές

- Κινητικές
- Θερμομετρικές
- Ραδιοχημικές
- Ανοσοπροσδιορισμοί

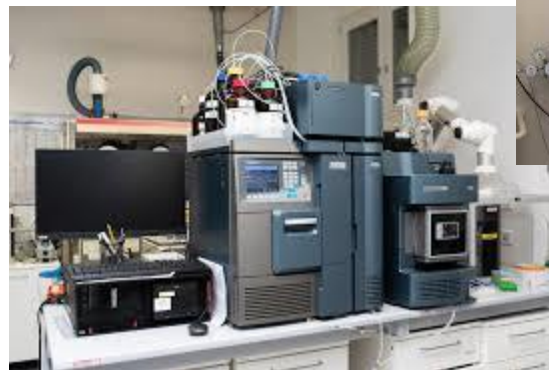
Βασική Οργανολογία



Πηγή
ενέργειας

Εξεταζόμενο
σύστημα

Αναλυτική
πληροφορία

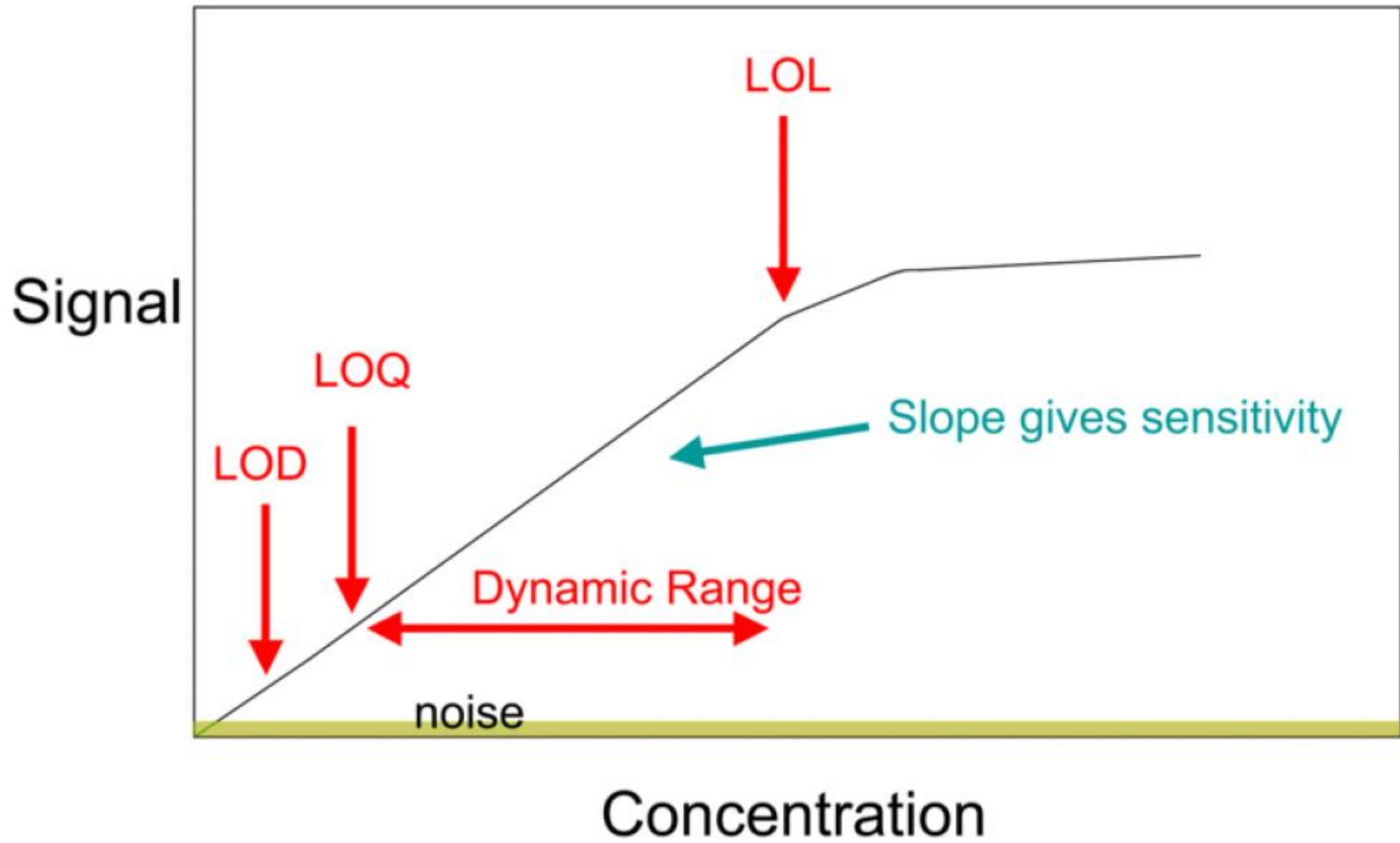


Κριτήρια επιλογής αναλυτικής μεθόδου

- ✓ Δυνατότητα εφαρμογής στο συγκεκριμένο δείγμα
- ✓ Διαθέσιμη ποσότητα δείγματος
- ✓ Περιοχή συγκεντρώσεων (απαιτούμενη ευαισθησία)
- ✓ Κόστος
- ✓ Χρόνος αναλύσεως
- ✓ Είδος δείγματος (αρχαιολογικό εύρημα, πολύτιμο βιολογικό υγρό)
- ✓ Πολυπλοκότητα δείγματος
- ✓ Συχνότητα

Κριτήρια Ποιότητας

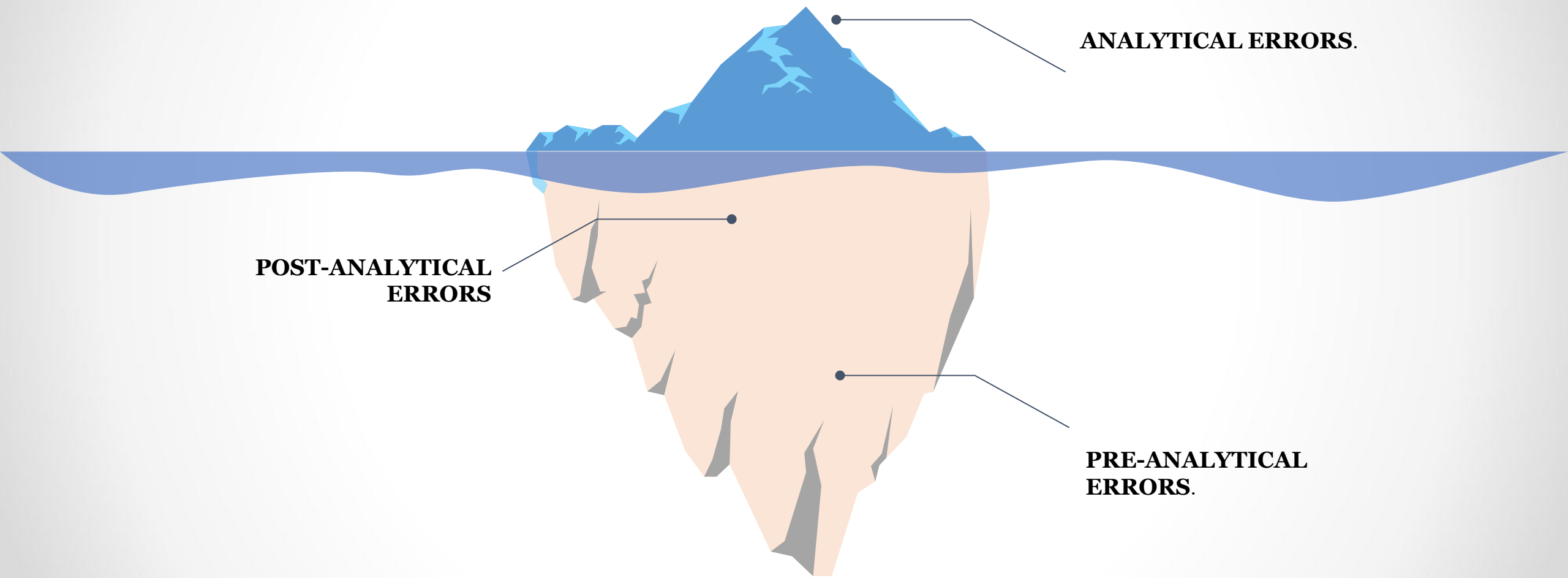
- ✓ **Ισχύς:** Δυνατότητα εφαρμογής σε συγκεκριμένο δείγμα
- ✓ **Αξιοπιστία:** Ακρίβεια και Επαναληψιμότητα
- ✓ **Ευαισθησία:** $\Delta P/\Delta C$ (κλίση καμπύλης αναφοράς)
- ✓ **Χρήσιμη Αναλυτική Περιοχή Συγκεντρώσεων**
- ✓ **Εκλεκτικότητα:**
 - Μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση παρεμποδιστήγια αποδεκτό σφάλμα
 - Λόγος [παρεμποδιστή] / [προσδιοριζόμενη ουσία] για αποδεκτό σφάλμα, π.χ. 5%.
- ✓ **Περιοχή συγκεντρώσεων**
 - **Όριο Ανίχνευσης(LOD, Limit of detection):** Μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα που μπορεί να ανιχνευθεί με αξιοπιστία
 - **Όριο ποσοστικοποίησης(LOQ, Limit of quantitation):** Μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα που μπορεί να μετρηθεί ποσοτικά με αξιοπιστία, ορίζεται ως το $LOD \times 3$
 - **Όριο γραμμικότητας(LOL, Limit of linearity):** περιοχή συγκεντρώσεων όπου η μέθοδος δίνει
 - γραμμική καμπύλη αναφοράς



Προετοιμασία Δειγμάτων προς Ανάλυση

- Δειγματοληψία
- Αποθήκευση και συντήρηση δειγμάτων
- Μεταφορά δειγμάτων
- Προετοιμασία δειγμάτων
- Αραίωση δειγμάτων
- Απομάκρυνση σωματιδίων
- Απομόνωση δειγμάτων
- Παραγωγοποίηση

Προ-αναλυτική διαδικασία



ANALYTICAL ERRORS.

**POST-ANALYTICAL
ERRORS**

**PRE-ANALYTICAL
ERRORS.**

Τεχνικές Προκατεργασίας Δειγμάτων

- Η μέθοδος προκατεργασίας εξαρτάται από τη πολυπλοκότητα της μήτρας του δείγματος. Ειδικά στις περιπτώσεις πολυ-υπολειμματικών υποστρωμάτων, όπου οι αναλύτες έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες δεν είναι πάντα εύκολη η επιλογή της σωστής τεχνικής μεθόδου για την προκατεργασία του δείγματος.
- Συνήθως, η προκατεργασία της μήτρας του δείγματος είναι χρονοβόρο και απαιτητικό στάδιο, καθώς θεωρείται ότι το 60%–80% του συνολικού χρόνου κάθε ανάλυσης αναλώνεται στην προκατεργασία.
- Επίσης, η ανεπαρκής ή λανθασμένη προκατεργασία του δείγματος μπορεί να εισάγει στην ανάλυση σφάλματα με αποτέλεσμα την εξαγωγή μη ορθών αποτελεσμάτων. Έχει υπολογιστεί ότι τα σφάλματα κατά την προκατεργασία των δειγμάτων μπορεί να φτάσουν μέχρι και το 30% του συνολικού πειραματικού σφάλματος.
- Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές εκχύλισης με σκοπό την υψηλή ευαισθησία, την ακρίβεια, την επαναληψιμότητα, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, το χαμηλό κόστος, την απλότητα και τη ταχύτητα, και φυσικά να είναι φιλικές προς το περιβάλλον

Επιλογή κατάλληλης μεθόδου προκατεργασίας

Βασικά ερωτήματα:

- Ποια αναλυτική τεχνική θα χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του δείγματος; (LC, LC/MS, GC/MS, HPLC...)
- Επίπεδο ανάκτησης ώστε να καλύπτει το LOD/LOQ της μεθόδου;
- Μέθοδος ποσοτικοποίησης; (εσωτερικά ή εξωτερικά πρότυπα;)
- Απαιτούμενη ακρίβεια και πιστότητα;
- Μήτρα δείγματος; (οργανική, βιολογική, ανόργανη, στερεά, υγρή, αέρια;)
- Όγκος ή μάζα δείγματος;
- Παρεμποδιστές;
- Απαιτούμενη προετοιμασία δείγματος; (αραίωση, καθαρισμός, διήθηση, ρύθμιση pH...)
- Απαιτείται στάδιο προσυγκέντρωσης του δείγματος;
- Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη

Επιλογή κατάλληλης μεθόδου προκατεργασίας

- ❖ Απομάκρυνση παρεμποδιστών, που μπορούν να δράσουν ως:
 - Αύξηση αναλυτικού σήματος
 - Καταστολή αναλυτικού σήματος
 - Μείωση αναλυτικού σήματος
 - Επίδραση στην λειτουργία της αναλυτικής τεχνικής
- ❖ Προσυγκέντρωση των αναλυτών ώστε να μπορούν να προσδιοριστούν.
- ❖ Μετατροπή στην κατάλληλη μορφή του αναλυτή ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί.

Είδη Δειγμάτων

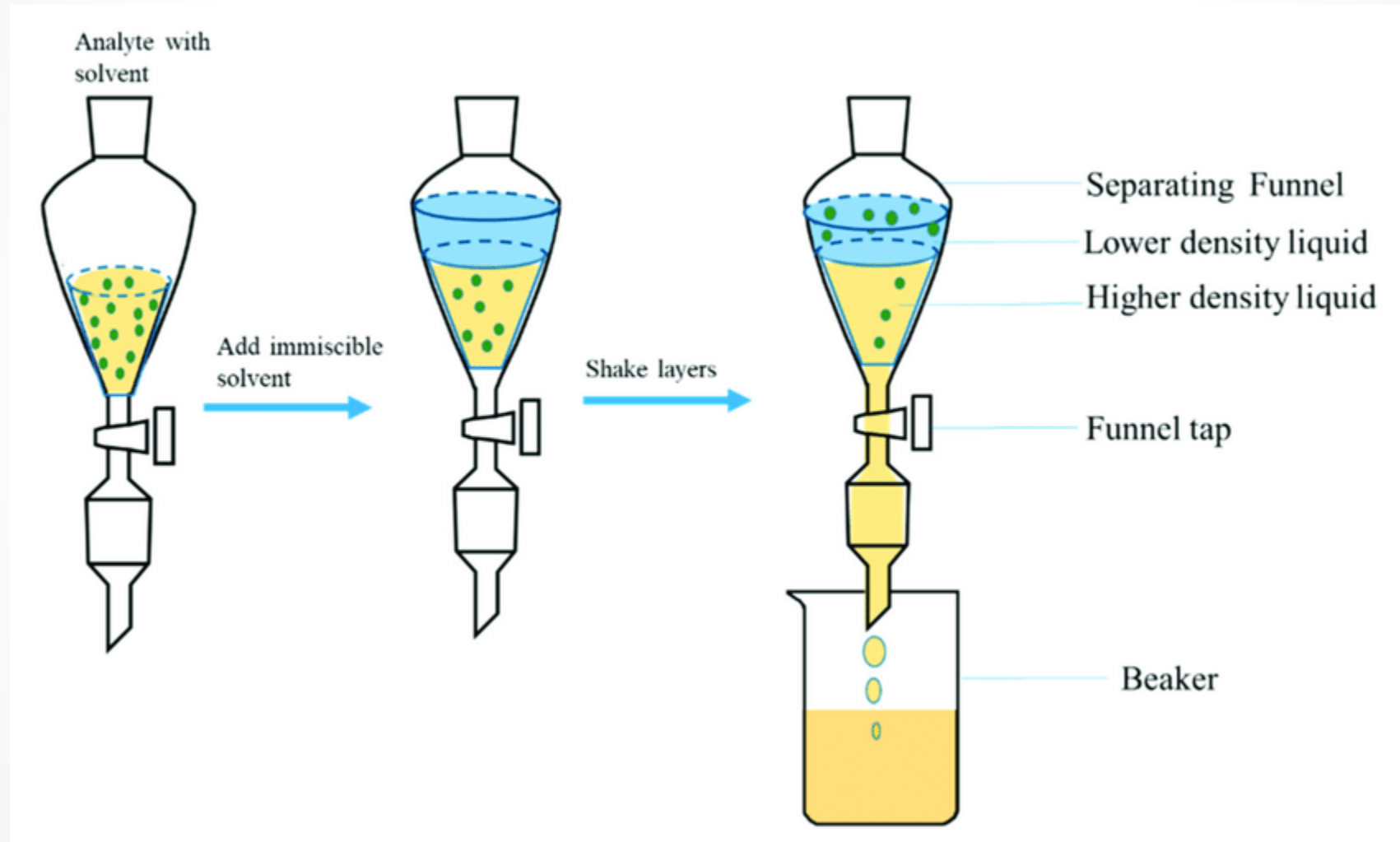
- Οι μήτρες των δειγμάτων μπορούν να ταξινομηθούν σε
 - i. οργανικές (π.χ. βιολογικά υγρά)
 - ii. ανόργανες

- Μπορούν περαιτέρω να υποδιαιρεθούν σε
 - στερεές
 - ημι-στερεές (π.χ. κρέμες, αλοιφές, γέλες, εναιωρήματα και κολλοειδή)
 - υγρές
 - αέριες

Υγρά δείγματα & Εναιωρήματα

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
1. Υγρό-Υγρό εκχύλιση (Liquid-liquid extraction, LLE)	<p>Για το διαχωρισμό των προσδιοριζόμενων ουσιών από τις παρεμποδίζουσες με κατανομή του δείγματος μεταξύ δύο μη μιγνυομένων υγρών φάσεων. Η μία φάση είναι η υδατική και η άλλη ένας οργανικός διαλύτης</p> <ul style="list-style-type: none">• Ουσίες που εκχυλίζονται στην οργανική φάση εύκολα ανακτώνται με εξάτμιση του διαλύτη• Ουσίες που εκχυλίζονται στην υδατική φάση μπορούν να ενεθούν απ' ευθείας σε μια αντίστροφης φάσης χρωματογραφική στήλη• Η εκχύλιση μπορεί να συνδεθεί με χημικές ισορροπίες μεταβολής του pH, συμπλοκοποίησης, δημιουργίας ιοντικών ζευγών κ.α. με σκοπό την αύξηση της ανάκτησης του αναλύτη και την εξάλειψη των παρεμποδισουσών ουσιών

➤ Υγρό-Υγρό εκχύλιση (Liquid-liquid extraction, LLE)

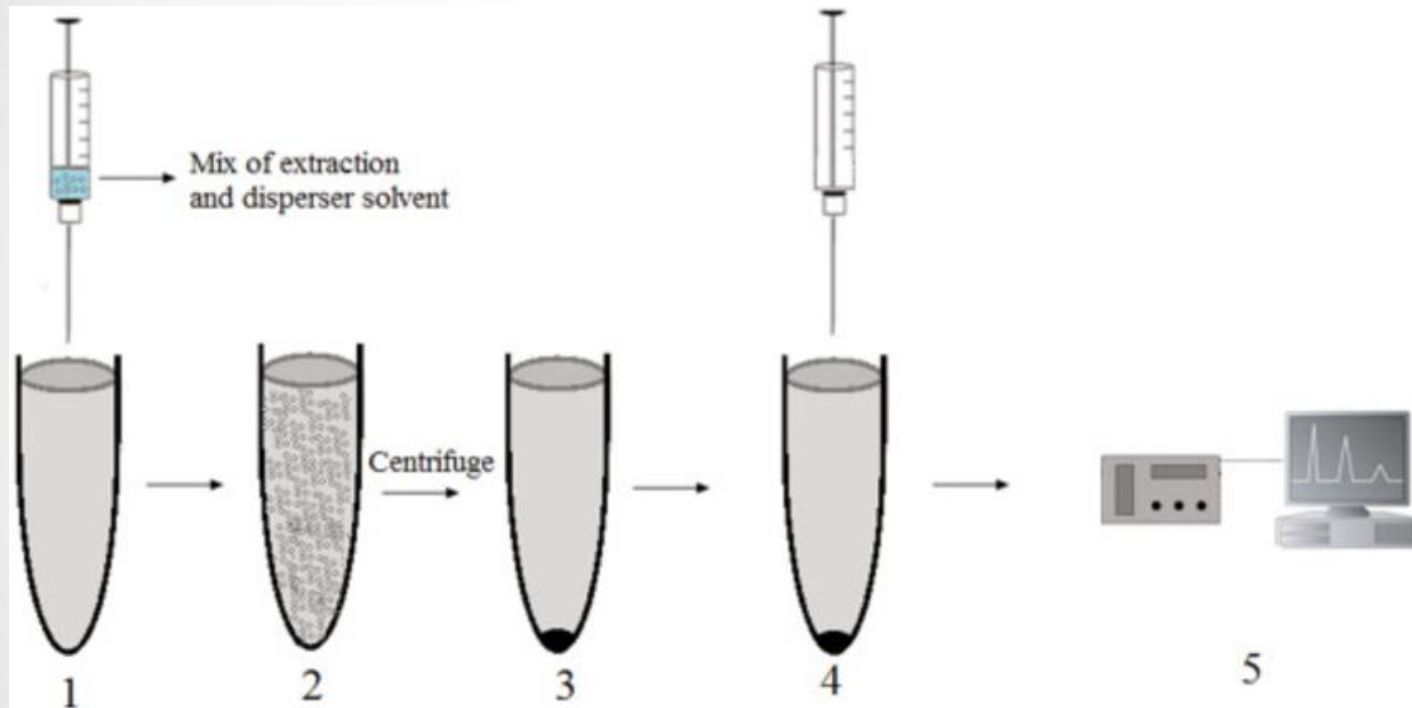


➤ Μικροεκχύλιση υγρής φάσης (Liquid Phase Microextraction, LPME)

Χρησιμοποιεί μια υγρή φάση εκχύλισης, της τάξης των μικρολίτρων, και εισήχθη ως τροποποίηση της LLE με σκοπό να εκμεταλλευτεί τα πλεονεκτήματα της LLE, αλλά παράλληλα να μειώσει τα μειονεκτήματά της. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις της LPME:

- Η LPME **δύο φάσεων**, όπου η φάση εκχύλισης είναι σε άμεση επαφή με το διάλυμα του δείγματος, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η διαδικασία της εκχύλισης. Ωστόσο, μειώνεται η εκλεκτικότητα και η καθαρότητα του δείγματος, ενώ περιορίζεται ο διαλύτης εκχύλισης σε οργανικά υγρά μη αναμίξιμα με το νερό.
- Η LPME **τριών φάσεων**, όπου το διάλυμα του δείγματος και ο διαλύτης εκχύλισης διαχωρίζονται μέσω ενός τρίτου διαλύτη που είναι μη αναμίξιμος και με τις δύο φάσεις. Με αυτόν τον τρόπο, βελτιώνεται η εκλεκτικότητα της μεθόδου και γίνεται δυνατή η χρήση υδατικού διαλύτη εκχύλισης.

➤ Μικροεκχύλιση υγρού-υγρού με διασπορά (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)

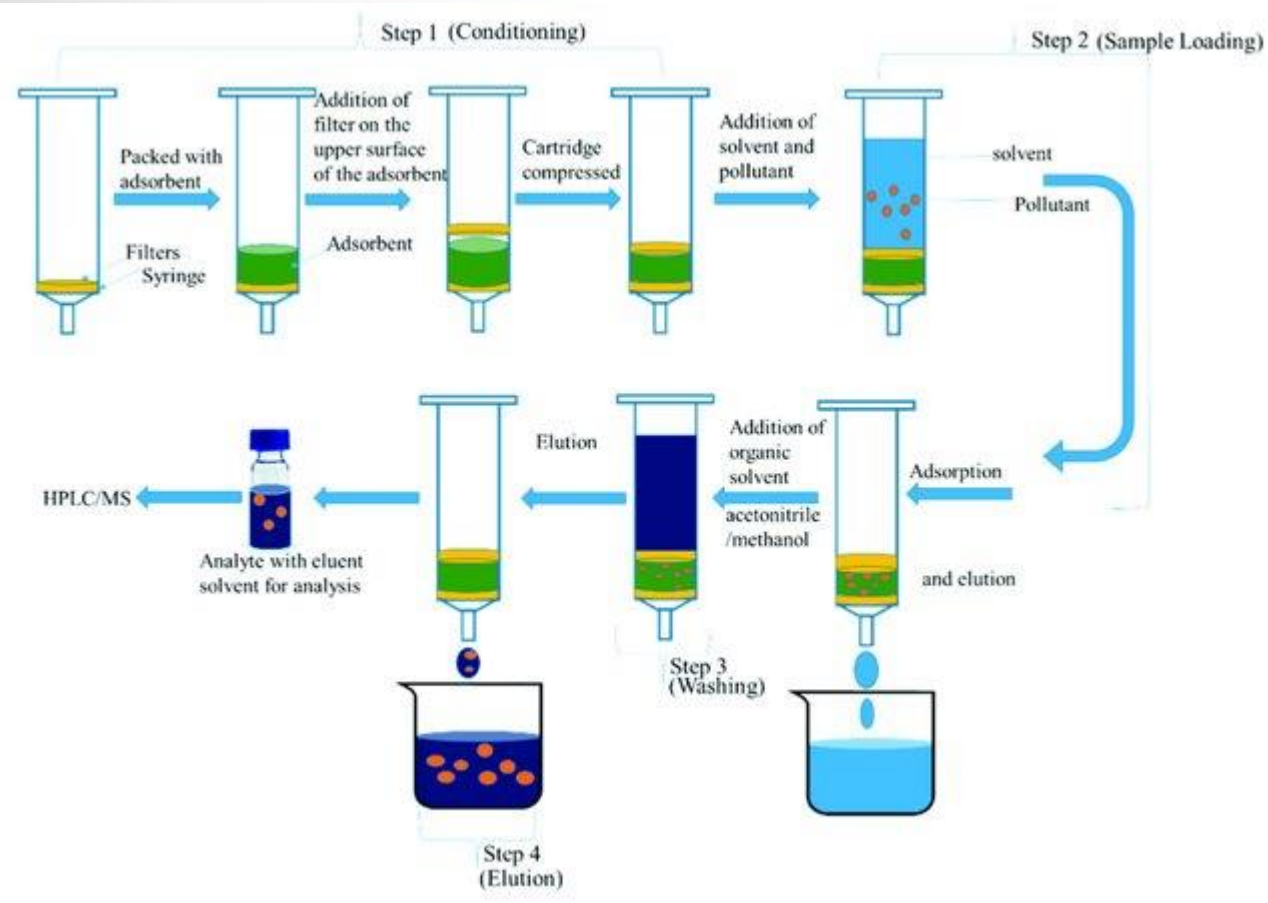


- πραγματοποιείται με τη χρήση ενός διαλύτη εκχύλισης, ο οποίος είναι διασκορπισμένος στο υδατικό διάλυμα δείγματος με τη βοήθεια ενός δεύτερου διαλύτη, γνωστού ως διαλύτη διασποράς
- Η υψηλή επιφάνεια επαφής του διαλύτη εκχύλισης με το δείγμα οδηγεί σε γρήγορη και αποτελεσματική εκχύλιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων.
- Έχουν προταθεί διάφορες τροποποιήσεις της τεχνικής, όπως:
 - DLLME υποβοηθούμενη από υπερήχους (ultrasound-assisted DLLME),
 - DLLME με ιοντικά υγρά (ionic liquid-DLLME),

Υγρά δείγματα & Εναιωρήματα

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
2. Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction (SPE))	Το υγρό περνά μέσα από τη στερεή φάση, η οποία επιλεκτικά απομακρύνει τον αναλύτη (ή τις παρεμποδίζουσες ουσίες). Ο αναλύτης μπορεί να εκλουσθεί με ισχυρό διαλύτη. Σε μερικές περιπτώσεις, οι παρεμποδίζουσες ουσίες κατακρατούνται και οι αναλύτες αφήνονται να περάσουν χωρίς να κατακρατηθούν: ίδιοι μηχανισμοί όπως στην HPLC

➤ Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction (SPE))



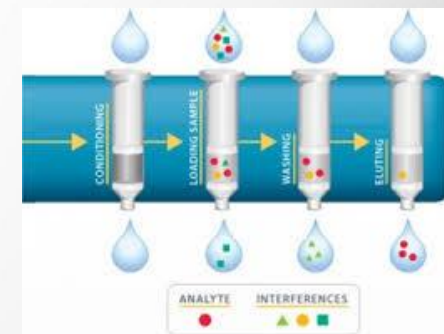
Γενικώς, περιλαμβάνει τέσσερα στάδια:

1. Ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού
2. Προσθήκη του δείγματος
3. Έκπλυση του φυσιγγίου
4. Έκλυση του αναλύτη



Δύο ειδών SPE:

1. **Απομάκρυνση/παγίδευση:** Ο αναλύτης δεν κατακρατείται, αλλά κατακρατούνται οι παρεμποδιστές.
2. **Δέσμευση και έκλυση:** Κατακρατείται ο αναλύτης και εκλύεται με άλλο διαλύτη, ενώ οι παρεμποδιστές δεν κατακρατούνται.

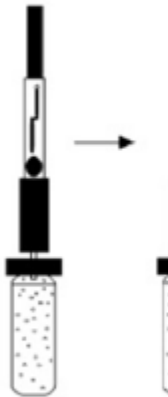


➤ Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid phase microextraction, SPME)

ΕΚΧΥΛΙΣΗ

ΕΚΡΟΦΗΣΗ

1. Διάτρηση του διαφράγματος του φιαλιδίου από την βελόνα



3. Προστασία της ίνας εντός της βελόνας - Απόσυρση της ίνας από το φιαλίδιο



2. Έκθεση της ίνας/Εκχύλιση των επιθυμητών συστατικών



Εικόνα2.png

5. Έκθεση της ίνας/ Εκρόφιση των επιθυμητών συστατικών



4. Εισαγωγή της βελόνας στον εισαγωγέα δείγματος του οργάνου



6. Εξαγωγή της βελόνας από τον εισαγωγέα δείγματος

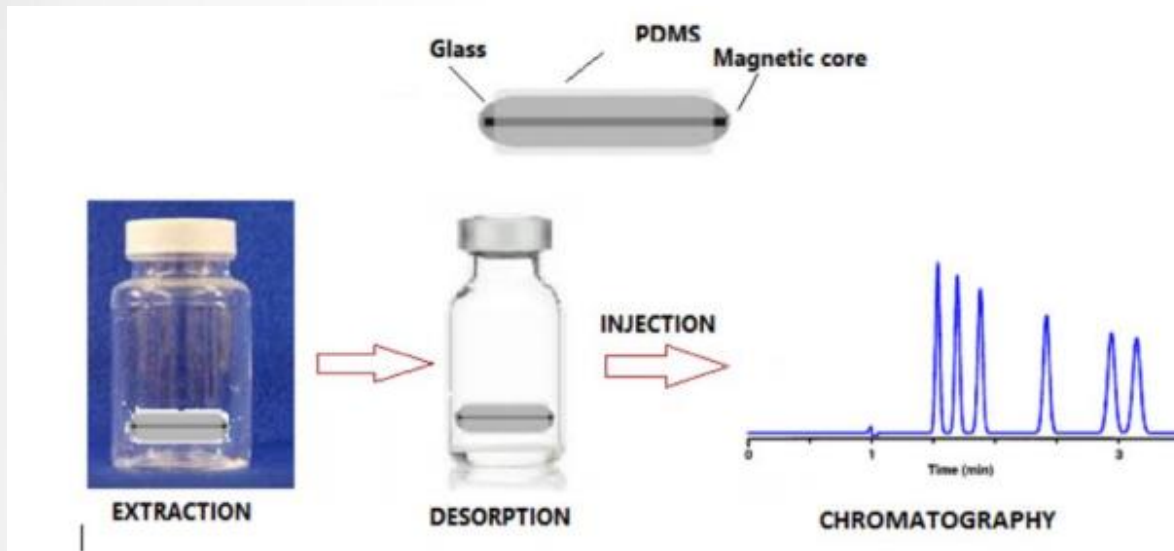


Μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- SPME με απευθείας εμβάπτιση (direct immersion), DI-SPME: η ίνα βυθίζεται απευθείας μέσα στο διάλυμα του δείγματος
- SPME στον υπερκείμενο χώρο (headspace), HS-SPME: η ίνα εκτίθεται στο χώρο εντός κλειστού φιαλιδίου δειγματοληψίας πάνω από το διάλυμα του δείγματος.

- περιορίζει σε μεγάλη κλίμακα δύο σημαντικά προβλήματα που είναι ο χρόνος προκατεργασίας και κυρίως η ανάγκη για χρήση οργανικών διαλυτών.
- Η ίνα που χρησιμοποιείται είναι από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) επικαλυμμένη από ένα πολυμερές υλικό υψηλής εκλεκτικότητας, λόγω της οποίας συνήθως δεν απαιτείται ενδιάμεσος καθαρισμός κατά την προκατεργασία.
- Το πέρας της εκχύλισης λαμβάνει χώρα όταν έχει επέλθει ισορροπία στη συγκέντρωση της ένωσης μεταξύ του υποστρώματος του δείγματος και του πολυμερούς της ίνας, και πλέον η ποσότητα που έχει εκχυλιστεί είναι σταθερή, εντός του πειραματικού σφάλματος, και ανεξάρτητη του επιπλέον χρόνου εκχύλισης
- Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης ενσωματώνει τη δειγματοληψία, την εκχύλιση και την προσυγκέντρωση των προσδιοριζόμενων ενώσεων σε ένα μόνο βήμα.

➤ Εκχύλιση με χρήση ράβδου προσρόφησης (stir bar sorptive extraction, SBSE)

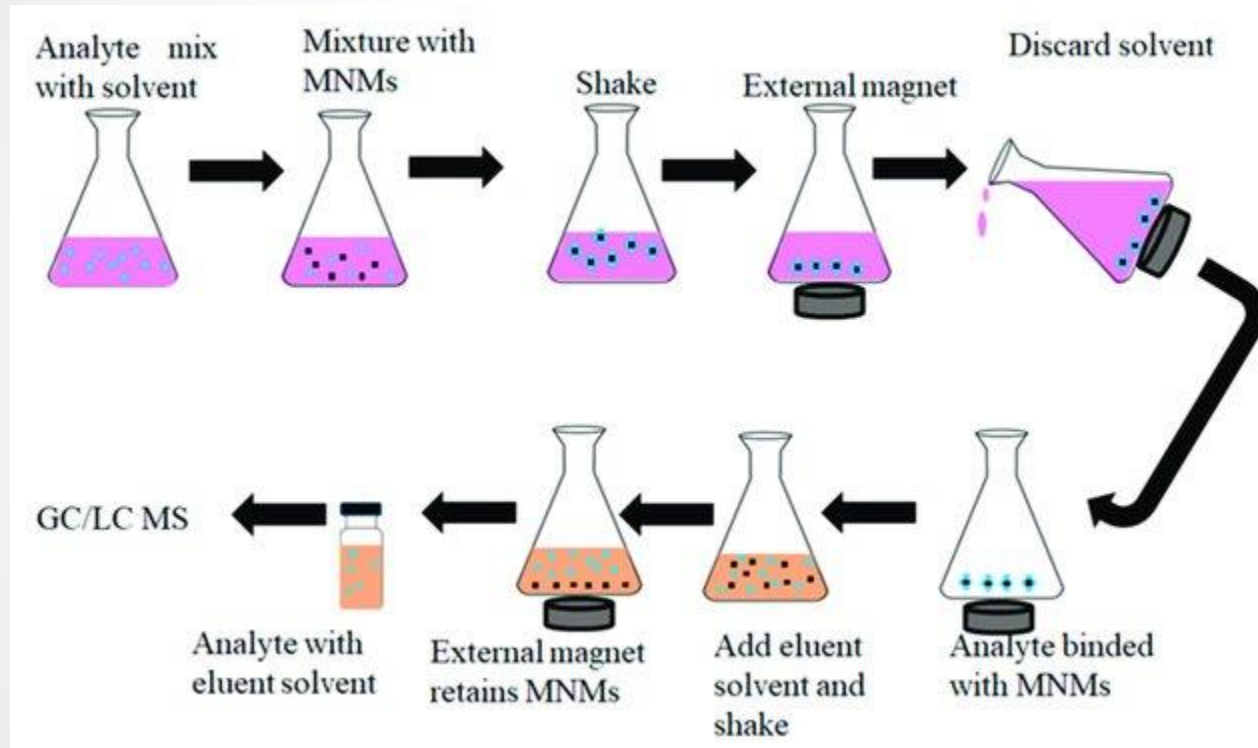


Η SBSE είναι μια τεχνική που περιλαμβάνει διαχωρισμό των ουσιών μεταξύ του υγρού δείγματος και μιας σταθερής ράβδου ανάδευσης επικαλυμμένη με πολυδιμεθυλο σιλοξάνιο (polydimethylsiloxane, PDMS). Η διαδικασία πραγματοποιείται σε δύο βήματα.

Στο πρώτο βήμα η ράβδος ανάδευσης προστίθεται στο υγρό δείγμα και αναδεύεται. Μετά την εκχύλιση, η ράβδος ανάδευσης αφαιρείται, ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό για να αφαιρεθούν τα συστατικά του δείγματος. Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται θερμική ή υγρή εκρόφηση πριν από τον χρωματογραφικό διαχωρισμό και την ανίχνευση.

Η θερμική εκρόφηση εισάγει τη ράβδο ανάδευσης στη θερμαινόμενη έγχυση GC και μετακινεί τις εκροφημένες ουσίες στη στήλη για το επόμενο βήμα. Η θερμική εκρόφηση χρησιμοποιείται σε περίπτωση θερμικά σταθερών πτητικών διαλυμένων ουσιών, ενώ η υγρή εκρόφηση χρησιμοποιείται όταν αναλύονται θερμικά ασταθείς ουσίες

➤ Magnetic Solid Phase Extraction (MSPE)



- χρησιμοποιούνται σωματίδια με μαγνητικές ιδιότητες (Magnetic Particles, MPs), τα οποία είναι επικαλυμμένα με διάφορες οργανικές ενώσεις, ενώ κατάλληλες λειτουργικές ομάδες μπορούν να ακινητοποιηθούν στην επιφάνειά τους. Αυτά τα τροποποιημένα σωματίδια εφαρμόζονται ως προσροφητικά των προσδιοριζόμενων ενώσεων.
- Ως μέσο εκχύλισης στα επικαλυμμένα μαγνητικά νανοσωματίδια (Magnetic nanoparticles, MNPs) έχουν χρησιμοποιηθεί τα ιονικά υγρά (Ionic liquids, ILs), ενώ η τελευταία εξέλιξη είναι η χρήση μοριακά εντυπωμένων πολυμερών (Molecular imprinted polymers, MIPs).

➤ **QuEChERS: Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe**



➤ Αποτελεί παραλλαγή της SPE, dispersive SPE (διασκορπιστική εκχύλιση στερεάς φάσης) Χρησιμοποιείται στον τομέα των τροφίμων για τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων και γενικότερα υπολλειμάτων.

➤ Δύο στάδια προκατεργασίας:

1.Εξαλάτωση σε ACN μεMgSO₄

2.Καθαρισμός με προσροφητικά υλικά (C18 κλπ)

➤ **QuEChERS or SPE??**

Πλεονεκτήματα

- Απλή, δεν απαιτεί εξειδίκευση
- Βελτιώνει την ικανότητα του διαχωρισμού και παρέχει καλύτερο καθαρισμό
- Δεν απαιτείται εξοπλισμός και κενό
- Δεν υπάρχουν στάδια κατακράτησης, γρήγορη και χαμηλότερη κατανάλωση διαλυτών
- Μικρές απαιτήσεις σε χώρο
- Μικρό ρίσκο επικινδυνότητας
- Απαιτείται μικρότερη ποσότητα προσροφητικών υλικών

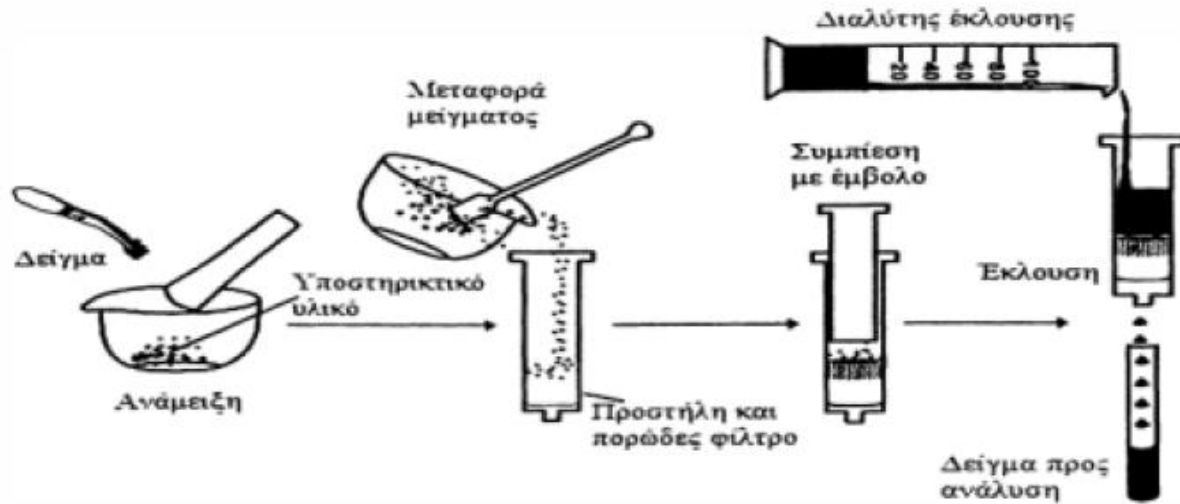
Μειονεκτήματα

- Απομακρύνει μόνο τα συστατικά της μήτρας και όχι αναλύτες
- Δεν διαχωρίζει αποτελεσματικά ενώσεις με μικρή διαφορά στην πολικότητα.

➤ Διασπορά Στερεάς Φάσης Υποστρώματος (Matrix Solid-Phase Dispersion, MSPD)

- Σχετικά πρόσφατη τεχνική εκχύλισης και εφαρμόζεται κυρίως για την προκατεργασία στερεών ή ημιστερεών ή υγρών δειγμάτων με υψηλό ιξώδες.
- Απλή και ευέλικτη τεχνική για την εκλεκτική απομόνωση ενώσεων – στόχων



➤ Οι προσδιοριζόμενες ουσίες αναμιγνύονται με το κατάλληλο προσροφητικό υλικό (όπως αμινοπροπύλιο (NH_2), οκταδεκυκλιλλύλιο (C18), οκτύλιο (C8), florisil και διοξείδιο του πυριτίου ή silica (SiO_2)) και το μείγμα ομογενοποιείται, οπότε οι επιθυμητές ουσίες αλληλοεπιδρούν με το προσροφητικό υλικό και απορροφώνται από αυτό. Το ομογενοποιημένο μείγμα στη συνέχεια μεταφέρεται σε μια μικροστήλη και πακτώνεται μεταξύ δύο φριτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την καλύτερη συγκράτηση του μείγματος και βρίσκονται στο πάνω και στο κάτω άκρο της μικροστήλης. Τέλος, οι ενώσεις – στόχοι εκκλύονται με χρήση του κατάλληλου διαλύτη



Υγρά δείγματα & Εναιωρήματα

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
3. Αραίωση	Το δείγμα αραιώνεται με διαλύτη που είναι συμβατός μεκινητή φάση HPLC ή στατική φάση GC- προς αποφυγή υπερφόρτωσης της στήλης ή λειτουργία στη γραμμική περιοχή του ανιχνευτή
4. Εξάτμιση	Το υγρό απομακρύνεται με ήπια θέρμανση σε ατμοσφαιρική πίεση υπό συνεχή ροή αέρα ή αδρανούς αερίου ή σε κενό
5. Απόσταξη	Το δείγμα θερμαίνεται στο σημείο ζέσεως του διαλύτη και οι πτητικοί αναλύτες συγκεντρώνονται σε κατάσταση ατμών, συμπυκνώνονται και συλλέγονται
6. Μικροδιάλυση	Μια ημιπερατή μεμβράνη τοποθετείται μεταξύ δύο υδατικών υγρών φάσεων και οι αναλύτες μεταφέρονται από το ένα υγρό στο άλλο βασισμένοι στη διαφορετική συγκέντρωση
7. Λυοφιλίωση	Το υδατικό δείγμα καταψύχεται και το νερό απομακρύνεται με εξάχνωση υπό κενό

Εναιωρήματα

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
8. Διήθηση	Το υγρό περνά μέσα από χάρτινα φίλτρα ή φίλτρα μεμβράνης προς απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων	
9. Φυγοκέντρηση	Το δείγμα τοποθετείται σε κλειστούς σωλήνες φυγοκέντρησης, που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα. Το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται.	<p>Ασκούνται δύο δυνάμεις: βαρύτητα & φυγόκεντρος δύναμη. Μονάδες: RCF (relative centrifugal field) ή RPM (rotation per minutes)</p> 
10. Κατακρήμνιση	Το δείγμα αφήνεται να κατασταλάξει σε ηρεμία χωρίς να ανακινείται σε μια δεξαμενή κατακρήμνισης	

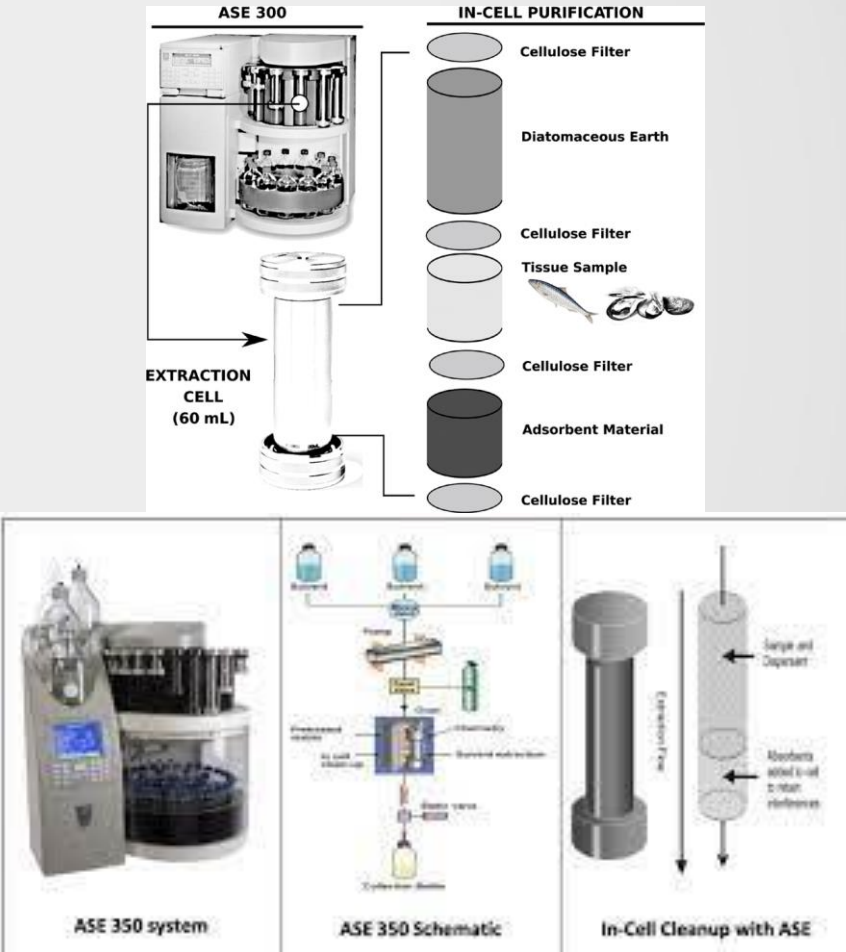
Στερεά & ημι-στερά δείγματα

□ Παραδοσιακές Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
1. Στερεό-Υγρό Εκχύλιση	Το δείγμα τοποθετείται σε κλειστό περιέκτη και διαλύτης προστίθεται για τη διαλυτοποίηση της προσδιοριζόμενης ουσίας. Το διάλυμα διαχωρίζεται από το στερεό με διήθηση
2. Εκχύλιση Soxhlet	Το δείγμα τοποθετείται σε πορώδη περιέκτη μιας χρήσεως. Διαλύτης που συνεχώς βράζει με κάθετο ψυκτήρα επαναρρέει μέσω του περιέκτη και διαλύει τους αναλύτες, οι οποίοι συλλέγονται συνεχώς σε φιάλη βρασμού
3. Ομογενοποίηση	Το δείγμα τοποθετείται σ' ένα αναμικτήρα, προστίθεται διαλύτης και το δείγμα ομογενοποιείται σε πολύ λεπτό διαμερισμό. Ο διαλύτης απομακρύνεται για περαιτέρω επεξεργασία.
4. Υπέρηχοι	Λεπτότατα διαμερισμένο δείγμα εμβαπτίζεται σε λουτρό υπερήχων με διαλύτη και τίθενται σε λειτουργία οι υπέρηχοι
5. Διάλυση	Το δείγμα κατεργάζεται με κατάλληλο διαλύτη και λαμβάνεται με ή χωρίς χημική αλλαγή.

Στερεά & ημι-στερά δείγματα

□ Σύγχρονες Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
<p>1. Επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη (Accelerated Solvent extraction)</p>	<p>Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δοχείο με διάφορα προσροφητικά υλικά. Στη συνέχεια τοποθετείται στη συσκευή όπου θερμαίνεται (50 έως 200 ο C). Η υψηλή πίεση που δημιουργείτε στο δοχείο, επιτρέπει την θέρμανση σε συνθήκες πάνω από το σημείο ζέσης και η υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει την διάλυση των αναλυτών στο διαλύτη.</p>	 <p>The diagram illustrates the ASE 300 system and the In-Cell Purification process. The ASE 300 is a laboratory instrument used for accelerated solvent extraction. The In-Cell Purification process involves a column with several layers: Cellulose Filter, Diatomaceous Earth, Cellulose Filter, Tissue Sample, Cellulose Filter, Adsorbent Material, and Cellulose Filter. Below this, three smaller images show the ASE 350 system, its schematic, and the in-cell cleanup process with a syringe and dispenser.</p>

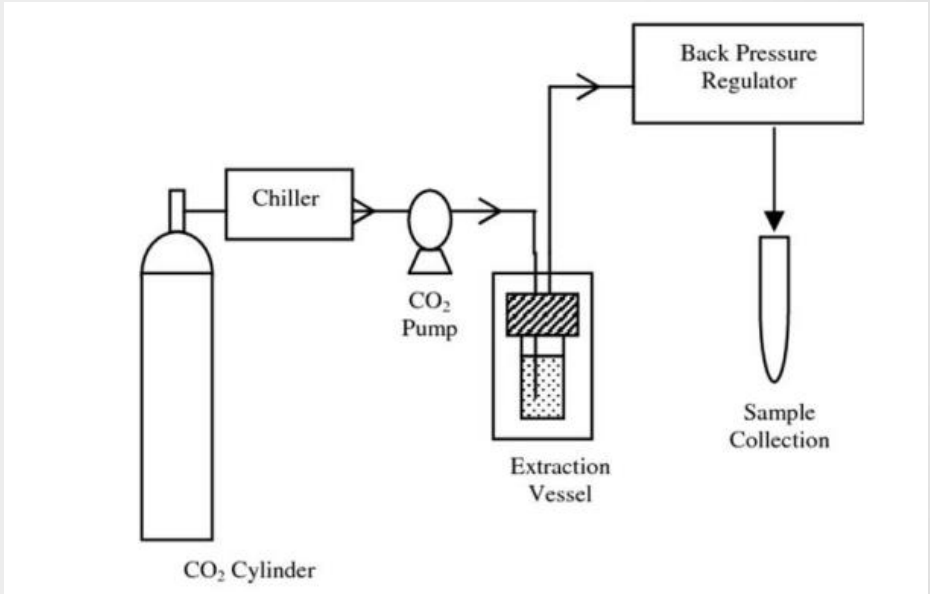
Στερεά & ημι-στερά δείγματα

□ Σύγχρονες Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
2. Αυτοματοποιημένη εκχύλιση Soxhlet	<p>Συνδυασμός θερμής εκχύλισης από αδιάλυτο στερεό και εκχύλισης Soxhlet. Το δείγμα στον πορώδη περιέκτη μιας χρήσεως κατ' αρχάς εμβαπτίζεται σε ζέοντα διαλύτη. Εν συνεχεία, ο περιέκτης ανυψώνεται για την παραδοσιακή Soxhlet εκχύλιση/έκπλυση με διαλύτη που βράζει με κάθετο ψυκτήρα.</p>	 A modern Soxhlet extraction apparatus, likely a multi-channel model. It features four vertical extraction cells, each with a glass body and a metal top section. The cells are mounted on a white base. A control unit with a digital display and buttons is positioned in front of the base. The entire setup is designed for automated extraction of samples.

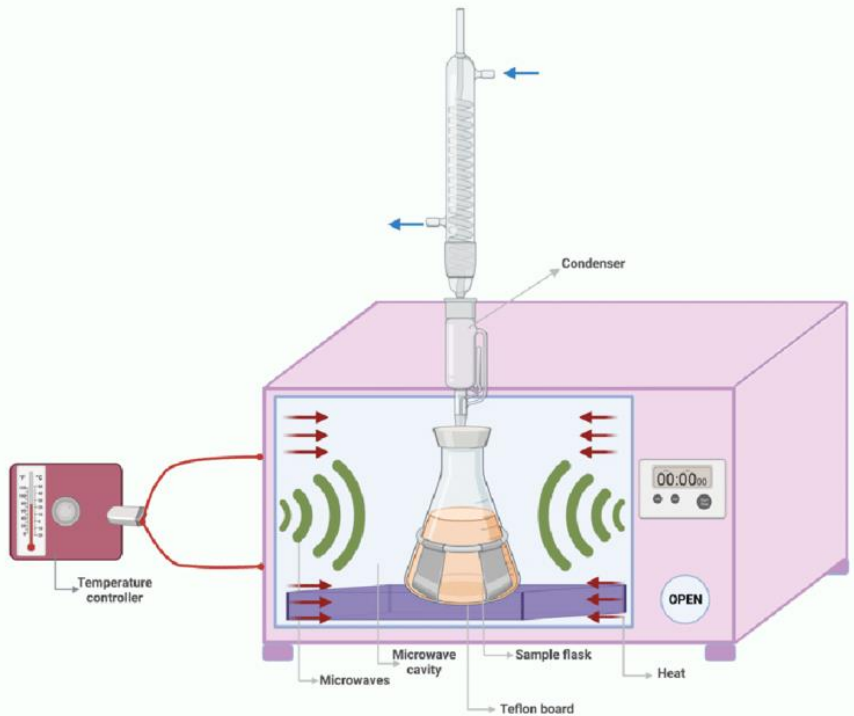
Στερεά & ημι-στερά δείγματα

□ Σύγχρονες Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
<p>3. Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (Supercritical Fluid Extraction, SFE)</p>	<p>Το δείγμα τοποθετείται σε περιέκτη ροής και υπερκρίσιμο ρευστό (π.χ. CO₂) περνά μέσα από το δείγμα. Μετά από αποσυμπίεση, ο εκχυλισμένος αναλύτης συλλέγεται σε διαλύτη ή εγκλωβίζεται σε προσροφητικό υλικό και εν συνεχεία ακολουθεί εκρόφηση με έκπλυση με διαλύτη.</p>	 <p>The diagram illustrates the SFE process flow: CO₂ Cylinder → Chiller → CO₂ Pump → Extraction Vessel → Back Pressure Regulator → Sample Collection.</p>

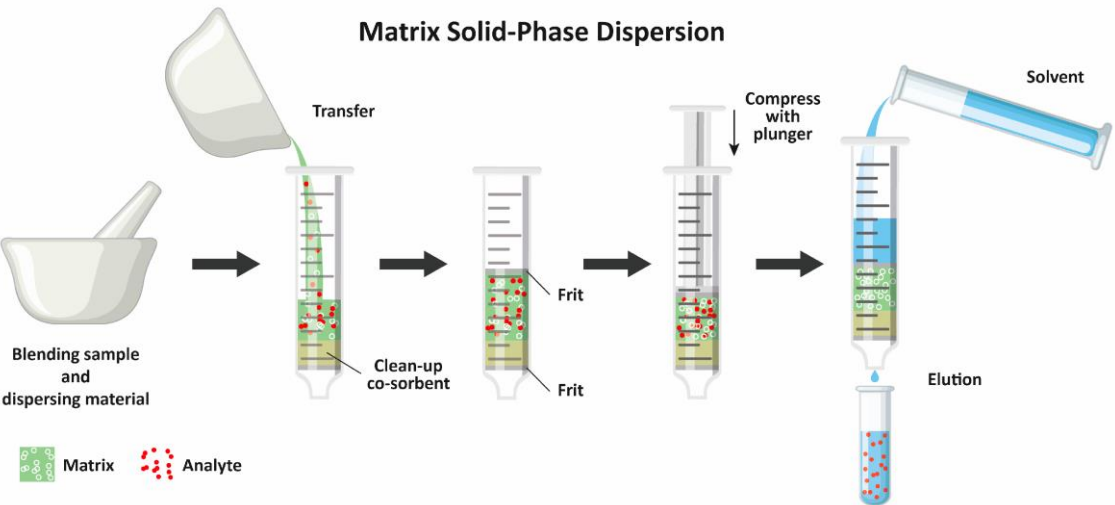
Στερεά & ημι-στερά δείγματα

□ Σύγχρονες Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

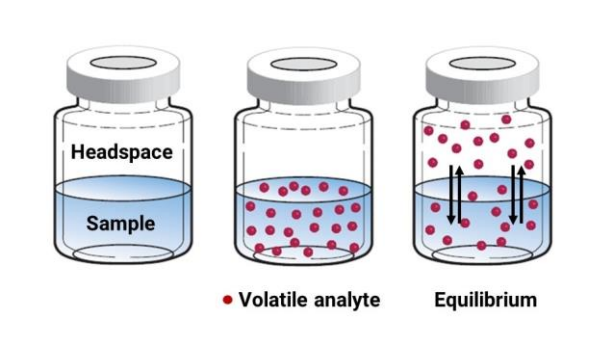
Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
4. Εκχύλιση βοηθούμενη από μικροκύματα	<p>Το δείγμα τοποθετείται σ' ένα ανοικτό ή κλειστό περιέκτη και θερμαίνεται με ενέργεια μικροκυμάτων, προκαλώντας έτσι εκχύλιση του αναλύτη σ' ένα διαλύτη.</p> <p>Τα μικροκύματα απορροφώνται από τις ενώσεις που υπάρχουν σε ένα δείγμα και χαρακτηρίζονται από υψηλή διηλεκτρική σταθερά. Ο διαλύτης πρέπει να επιλέγεται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπει τη διαλυτοποίηση του δείγματος</p>	 <p>The diagram illustrates a microwave-assisted extraction setup. A sample flask containing a liquid is placed on a Teflon board inside a microwave cavity. A condenser is attached to the top of the flask. A temperature controller is connected to the microwave cavity. The microwave cavity is connected to a microwave source. The microwave cavity is connected to a heat source. The microwave cavity is connected to a digital display showing 00:00:00. The microwave cavity is connected to an OPEN button.</p>

Στερεά & ημι-στερά δείγματα

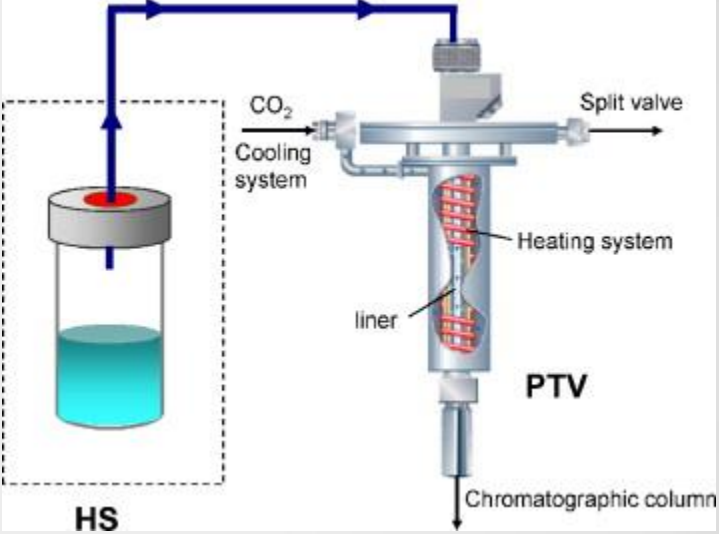
□ Σύγχρονες Μέθοδοι Εκχύλισης Στερεών Δειγμάτων

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
5. Θερμική εκχύλιση	Ένας τρόπος δειγματοληψίας δυναμικής υπερκείμενης φάσης, αλλά το δείγμα θερμαίνεται σε πολύ ψηλότερες ελεγχόμενες θερμοκρασίες (μέχρι 350°C).
6. Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD) Extraction	 <p>The diagram illustrates the Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD) extraction process in five sequential steps:</p> <ol style="list-style-type: none">Blending sample and dispersing material: A mortar and pestle are used to blend the sample with a dispersing material.Transfer: The blended sample is transferred into a syringe.Clean-up co-sorbent: A frit is placed at the bottom of the syringe, and a clean-up co-sorbent is added.Frit: A second frit is placed above the co-sorbent to hold it in place.Compress with plunger: The plunger is used to compress the material into the syringe.Elution: Solvent is added to the syringe, and the mixture is shaken to extract the analyte. The eluate is then collected in a vial. <p>Legend: Matrix (green circles), Analyte (red dots).</p>

Πτητικές οργανικές ουσίες & αέρια

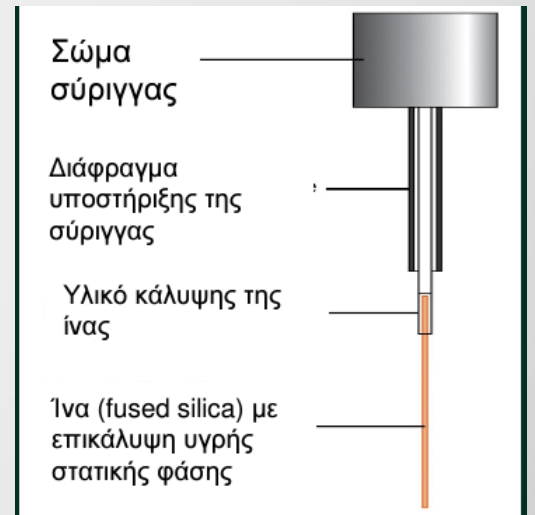
Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
1. Εγκλωβισμός σε στερεό υπόστρωμα (Solid phase trapping)	Το αέριο δείγμα περνά μέσα από σωλήνα επικαλυμμένο με προσροφητικό υλικό. Οι εγκλωβισμένοι αναλύτες εκλύονται με ισχυρό διαλύτη.
2. Εγκλωβισμός σε υγρό (Liquid trapping)	Το αέριο δείγμα περνά μέσα από διάλυμα, που είναι καλός διαλύτης για τους αναλύτες, οι οποίοι παραμένουν στο διάλυμα. Το αέριο συνήθως περνά από το διάλυμα χωρίς να προσροφηθεί.
3. Headspace Sampling	<p>Το δείγμα (στερεό ή υγρό) τοποθετείται σε ένα κλειστό, θερμοστατούμενο γυάλινο φιαλίδιο μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία- σε ισορροπία, οι αναλυτές κατανέμονται μεταξύ της αέριας φάσης και της στερεάς (ή υγρής) φάσης σε σταθερή αναλογία, Η αέρια φάση συλλέγεται και εισάγεται προς ανάλυση στο GC.</p> 

Πτητικές οργανικές ουσίες & αέρια

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής	
4. Purge and Trap (Dynamic Headspace)	<p>Το δείγμα (στερεό ή υγρό) τοποθετείται σε κλειστό, θερμοστατούμενο δοχείο και οι ατμοί του κενού χώρου απομακρύνονται συνεχώς μέσω ροής αδρανούς αερίου με επακόλουθη παγίδευση των συστατικών του δείγματος με εκχύλιση στερεάς φάσης ή ψυχρή παγίδευση- στη συνέχεια γίνεται θερμική εκρόφηση στη θύρα έγχυσης GC (θερμική εκρόφηση)</p>	 <p>The diagram illustrates the Purge and Trap (PTV) process. On the left, a vial labeled 'HS' (Headspace) contains a blue liquid. A tube leads from the vial to the PTV inlet. The PTV is a vertical chamber with a 'liner' inside. A 'Cooling system' is connected to the PTV, and a 'Heating system' is also present. A 'Split valve' is located at the top of the PTV. The PTV is connected to a 'Chromatographic column' at the bottom. The flow of gas is indicated by blue arrows: from the vial into the PTV, then through the liner and heating system, and finally through the split valve and chromatographic column.</p>
5. Θερμική Εκρόφηση (Thermal Desorption)	<p>Χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το purge and trap και τη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης για τη συγκέντρωση πτητικών αναλυτών- το προσροφητικό υλικό θερμαίνεται ταχέως για τη μεταφορά των συμπυκνωμένων αναλυτών στο GC με αέριο purge.</p>	

Πτητικές οργανικές ουσίες & αέρια

Μέθοδος προκατεργασίας	Αρχή της Τεχνικής
6. Θερμική εκχύλιση	Ένας τρόπος δειγματοληψίας δυναμικής υπερκείμενης φάσης, αλλά το δείγμα θερμαίνεται σε πολύ ψηλότερες ελεγχόμενες θερμοκρασίες (μέχρι 350°C).
7. Πυρόλυση	Το υπό μελέτη δείγμα θερμαίνεται σε οποιαδήποτε επιθυμητή θερμοκρασία ή έως αποικοδόμησης σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας, ώστε να προκύψουν μικρότερα μόρια τα οποία διαχωρίζονται με Αέρια Χρωματογραφία και ανιχνεύονται με Φασματομετρία Μάζας.
8. Solid Phase Microextraction (SPME)	<p>Επικαλυμμένη ίνα στερεωμένη σε ακροφύσιο σύριγγας που χρησιμοποιείται για μικροεκχυλίσσεις (SPME solid phase microextraction). Σ' αυτή την κατασκευή, μια λεπτή, στερεωμένη ίνα SiO₂ είναι επικαλυμμένη με πολυμερική στατική φάση όπως πολυμεθυλοσιλοξάνιο ή πολυακρυλικό εστέρα. Η ίνα εμβαπτίζεται στο προς ανάλυση διάλυμα και οι αναλύτες διαχέονται και κατανέμονται στην επίστρωση ως συνάρτηση των σταθερών κατανομής τους. Η ίνα απομακρύνεται από το διάλυμα και τοποθετείται στο σύστημα έγχυσης της GC</p>



'Green Analytical Chemistry'

analytical
chemistry

pubs.acs.org/ac

Review

Evolution of Green Sample Preparation: Fostering a Sustainable Tomorrow in Analytical Sciences

H. Martínez-Pérez-Cejuela and E. Gionfriddo*



Cite This: *Anal. Chem.* 2024, 96, 7840–7863



Read Online

❖ Η βιωσιμότητα (Sustainability) είναι μια κρίσιμη πτυχή για τους σύγχρονους επιστήμονες, επομένως, οι εκτιμήσεις για την παραγωγή αποβλήτων, την πηγή αντιδραστηρίων, την ασφάλεια των χειριστών και την κατανάλωση ενέργειας στην ανάπτυξη μεθόδων πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά την ανάπτυξη νέων αναλυτικών μεθοδολογιών.

Οι βασικές αρχές της Πράσινης Αναλυτικής Χημείας περιλαμβάνουν:

- ελάχιστο μέγεθος δείγματος
- ενσωμάτωση
- αυτοματοποίηση
- μικρογραφία (miniaturization)
- παραγωγή αποβλήτων
- κατανάλωση ενέργειας,
- ανανεώσιμη πηγή αναλυτών,
- τοξικά αντιδραστήρια ασφάλεια του χειριστή

❖ προετοιμασία δειγμάτων και αναλυτικές εκχυλίσσεις

Green Sample Preparation

Γενικά, η ελαχιστοποίηση της προετοιμασίας του δείγματος εξασφαλίζει περισσότερα βελτιωμένες διεργασίες (αραίωση και λήψη), ωστόσο, η άμεση έγχυση δειγμάτων σε αναλυτικά όργανα αντιμετωπίζει σημαντικούς περιορισμούς υπό το πρίσμα των σύγχρονων απαιτήσεων για αναλυτικές επιδόσεις, ιδίως όταν αναλύονται πολύπλοκα δείγματα.

Αρκετές πτυχές της αναλυτικής ροής εργασίας πρέπει να εφαρμοστούν:

- i) ένα βήμα καθαρισμού πριν από την έγχυση, απαραίτητο για δείγματα που χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων παρεμβαλλόμενων μητρών, γενικά σε 10-100 φορές υψηλότερη συγκέντρωση από τις ενώσεις-στόχους-
- ii) προσυγκέντρωση, βήμα υποχρεωτικό όταν οι συγκεντρώσεις των αναλυτών πρέπει να πρέπει να ποσοτικοποιηθούν σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (sub $\mu\text{g L}^{-1}$),
- iii) συμβατότητα διαλύτη/εργαλείου ή αναλυτών/τρόπου ανίχνευσης, ομοιογένεια του δείγματος (ιδίως σε στερεά δείγματα), αναπαραγωγιμότητα, πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπόψη
- iv) η οικονομική προσιτότητα από πλευράς κόστους απόκτησης και συντήρησης, φορητότητα και αναγκαιότητα για προηγμένη εκπαίδευση είναι σημαντικές παράμετρο κατά τη διάρκεια κατά την ανάπτυξη μεθόδου.

Greening the Sampling via SPME

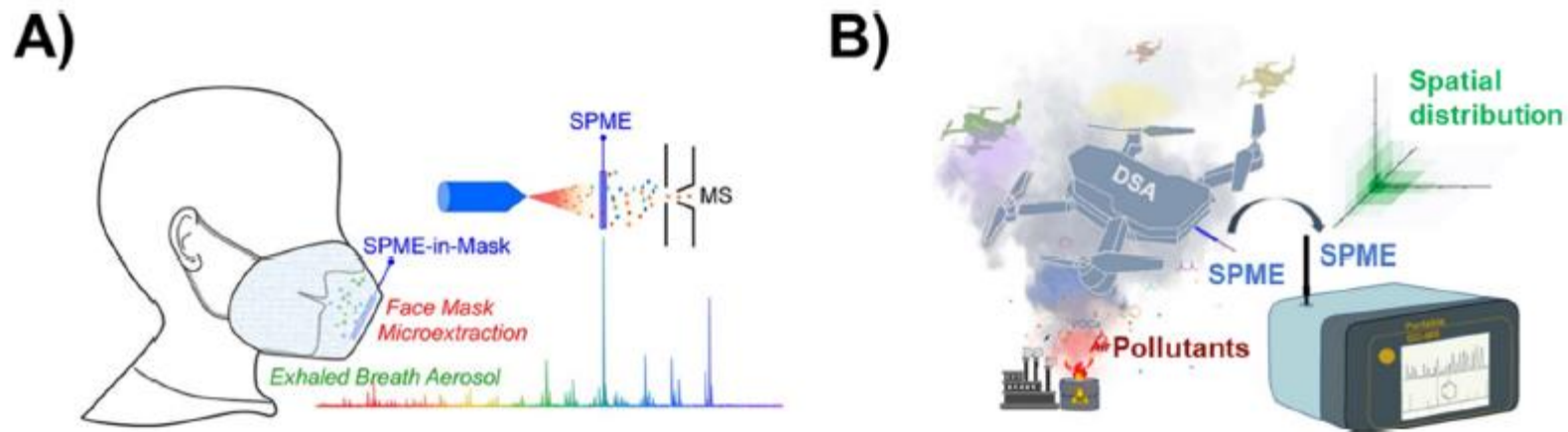


Figure 6. Schematic representation of A) SPME-in-mask-DART-MS for EBA analysis and B) on site drone-based SPME coupled to portable GC-MS for identifying hazardous air pollutants and their spatial distribution in ambient air. Reproduced from Chen, W.; Zou, Y.; Mo, W.; Di, D.;