

Ιχνοστοιχεία  
(Απαραίτητα και Τοξικά)  
ntho@chem.uoa.gr

# Ορισμός

- Ως **ιχνοστοιχείο** θεωρείται αυθαίρετα κάθε στοιχείο που οι απαιτήσεις του οργανισμού μας σ' αυτό είναι **μικρότερες των 25 mg ανά ημέρα**
- **Απαραίτητα ιχνοστοιχεία** είναι αυτά που η έλλειψη ή ανεπάρκεια τους προκαλεί στον ανθρώπινο οργανισμό σοβαρότατες ανωμαλίες. Αυτές προλαμβάνονται ή θεραπεύονται αποκλειστικά και μόνο με τη χορήγηση αυτού του στοιχείου

# Απαραίτητα ιχνοστοιχεία

- Zn
- Cu
- Mn
- Co
- I
- Se
- Cr
- V
- Mo
- F

Τα ιχνοστοιχεία (όπως και οι βιταμίνες) δεν παράγονται στον οργανισμό μας, αλλά προσλαμβάνονται από εξωτερικές πηγές (κυρίως τρόφιμα και συμπληρώματα διατροφής)

Τα Na, K, Ca, Mg, P, Cl και ο Fe είναι σαφώς απαραίτητα στοιχεία αλλά δεν είναι ιχνοστοιχεία

# Απαραίτητα ιχνοστοιχεία

- Συμμετέχουν σε ένζυμα (enzyme cofactors)
- Μικρές ποσότητες – Μεγάλες επιδράσεις
- Αλληλεπιδράσεις:
  - Συνεργιστική
  - Ανταγωνιστική
- Ορισμένες σοβαρές ανωμαλίες δεν οφείλονται στην έλλειψη κάποιου ιχνοστοιχείου, αλλά από την παρουσία ή απουσία κάποιου άλλου (π.χ. αλληλεπίδραση Cu-Fe ή Cu-Zn)
- Μεγάλη σημασία στις οριακές ελλείψεις ιχνοστοιχείων.

# Απαραίτητα ιχνοστοιχεία

- Πρόσληψη κυρίως με τις τροφές
- Κάθε άτομο ή ομάδα ατόμων έχουν, για διαφόρους (γενετικούς) λόγους, διαφορετικές απαιτήσεις σε ορισμένα ιχνοστοιχεία
- Η δυνατότητα απορρόφησης από τον οργανισμό μιας ποσότητας ιχνοστοιχείου εξαρτάται και από το είδος του τροφίμου
- Ακόμα και καλά διατρεφόμενα άτομα είναι δυνατόν να εμφανίζουν οριακές ανεπάρκειες – οι οποίες είναι δύσκολο να διαπιστωθούν (εκτός του Fe και του ιωδίου)

# Ψευδάργυρος

- Ένα από τα πιο απαραίτητα και σημαντικά ιχνοστοιχεία
- Περίπου 200 ένζυμα περιέχουν Zn ή η δράση τους εξαρτάται από την παρουσία Zn
- Συνεργική δράση με τις ορμόνες και τις βιταμίνες
- Απαραίτητη ημερήσια πρόσληψη: 15 mg
- Πηγές: πρωτεϊνούχες τροφές (άπαχο κρέας)
- Η έλλειψη του συνδέεται με: Διαταραχές στην ανάπτυξη, ψυχικές και διανοητικές ανωμαλίες, σεξουαλική ανωριμότητα και γονιμότητα, ακμή, νευρική ανορεξία ή λαιμαργία, άνοια και γήρας, προβλήματα όρασεως, διαβήτη, εξασθένιση οργανισμού

# Σελήνιο

- Το Se βρίσκεται σε όλα σχεδόν τα όργανα του ανθρώπου (κυρίως μύες, ήπαρ και νεφρά)
- Διατηρεί υψηλή την ενεργότητα της γλουτοθειόνης υπεροξειδάσης (καταστροφέας ελεύθερων ριζών)
- Απαραίτητη ημερήσια πρόσληψη: 50-200 μg
- Πηγές: μαγιά της μπύρας, κρέας, δημητριακά
- Η έλλειψη του συνδέεται με: Καρδιομυοπάθεια, καρκίνος, αύξηση τοξικότητας αλκοόλης και βαρέων μετάλλων, μείωση γονιμότητας (συνέργεια με βιταμίνη E), ρευματοειδής αρθρίτις, οστεοαρθροπάθεια
- Τοξικό πάνω από 1 mg/d (σεληνίωση (μυρωδιά σκόρδου), τερατογένεση, απώλειες μαλλιών και νυχιών κοκ)

# Χαλκός

- Ο Cu βρίσκεται κυρίως στους μύες, ήπαρ και οστά. Έχει υψηλή συγκέντρωση στο πλάσμα του αίματος.
- Βρίσκεται στα συνένζυμα πολλών ενζύμων (υπεύθυνα για το σχηματισμό μελανίνης, κολλαγόνου, ελαστίνης, ένζυμα υπεύθυνα για τη μεταβίβαση μηνυμάτων, κ.ά.)
- Απαραίτητη ημερήσια πρόσληψη: 2 mg. Σε ποσότητες >10 mg είναι τοξικός
- Πηγές: συκώτι, μύδια, μαγιά της μπύρας, ελιές, ξηροί καρποί
- Η έλλειψη του συνδέεται με: Αύξηση στεφανιαίας νόσου, αναιμία, εύθραυστα οστά, μείωση λευκών αιμοσφαιρίων



# Χρώμιο

- Το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Επίσης συμμετέχει στον μεταβολισμό των λιπιδίων.
- Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένα καρκινογόνο όταν εισπνέεται. Μελέτες δείχνουν ότι και πρόσληψη Cr(VI) με πόσιμο νερό οδηγεί σε καρκίνο.
- Απαραίτητη ημερήσια πρόσληψη σε Cr(III): 30-120 μg. Σε ποσότητες >200 μg είναι τοξικό
- Πηγές: μαγιά της μπύρας, συκώτι, μελάσα, κρέας, τυρί, ξηροί καρποί, μύδια, γαρίδες (Απορρόφηση 3-10%)
- Η έλλειψη του συνδέεται με: Αύξηση σακχάρου, που δεν υποχωρεί με χορήγηση ινσουλίνης, αύξηση τριγλυκεριδίων, νευρικότητα, κατάθλιψη, διανοητικές διαταραχές, επιτάχυνση γήρατος, κ.ά.

# ΕΞΑΣΘΕΝΕΣ ΧΡΩΜΙΟ: Cr(VI)

- Το Cr είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία: Χαλυβουργεία, Επιμετάλλωση (κυρίως αλουμινίου), Βυρσοδεψεία, Υαλουργία, Κεραμοποιία, Υφαντουργεία, Χαρτοβιομηχανία, Χημική Βιομηχανία, Παραγωγή ενέργειας κ.ά.
- **Ανιχνεύεται στο περιβάλλον στις οξειδωτικές καταστάσεις:**



- **Cr(VI)** : Ιδιαίτερα τοξικό, καρκινογόνο, μεταλλαξιογόνο
- Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III), προκαλώντας την παραγωγή δραστικών οξυγονούχων ριζών (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, OH·). Η πορεία αναγωγής Cr(VI) σε Cr(III) εντός του κυττάρου μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του DNA, όπως οξειδωτικές βλάβες, θραύση των κλώνων του, σχηματισμό ενώσεων προσθήκης Cr(III)-DNA, διακλωνικές συνδέσεις και συνδέσεις πρωτεϊνών-DNA.

# Τοξικά ιχνοστοιχεία

Ως **τοξικά στοιχεία** θεωρούνται αυτά που βρίσκονται στο περιβάλλον, ενώνονται ισχυρά με απαραίτητα βιολογικά μόρια και αναστέλλουν τη λειτουργία τους

- **Pb**
- **Cd**
- **Hg**
- **As**
- Al, Ag, Tl...
- Οργανοκασσιτερικές ενώσεις

# Εργασιακή έκθεση

- Η έκθεση σε τοξικά στοιχεία στον εργασιακό χώρο είναι υπεύθυνη για σειρά ασθενειών
- Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) και ο NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει **επιτρεπτά όρια έκθεσης** (Permissible Exposure Limits, PELs) και **προτεινόμενα όρια έκθεσης** (Recommended Exposure Limits, RELs) για τους εργασιακούς χώρους.
- Η έκθεση στους εργαζόμενους μετρείται κυρίως στα ούρα και εκφράζεται σε μονάδες μάζας ( $\mu\text{g}$ ) ανά  $\text{g}$  κρεατινίνης (κανονικοποίηση)

# Τοξικά βαρέα μέταλλα

- Ρύποι πρωταρχικής σημασίας
- Δεν αποικοδομούνται – μερικά δε μεταβολίζονται → Βιοσυσσωρεύονται
- Μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο
- Στα τρόφιμα ορίζονται ως περιβαλλοντικά κατάλοιπα
- Συστηματικά εξετάζονται: **Pb, Cd, Hg**
- [Υπό εξέταση: As και TBT (OTCs)]

# Πηγές βαρέων μετάλλων

## ◆ Μόλυβδος (Pb)

Πηγές: Αυτοκίνητα, Ορυχεία και Χυτήρια Pb, Βιομηχανία χάλυβα και χαλκού, καύση άνθρακα, κρύσταλλα με Pb

## ◆ Κάδμιο (Cd)

Πηγές: Χυτήρια ψευδαργύρου, επιμεταλλώσεις (Pb, Cu), Βιομηχανικές δραστηριότητες (χρώματα, πλαστικά, μπαταρίες, κράματα, κτλ)

## ◆ Υδράργυρος (Hg)

Πηγές: Ορυχεία και Χυτήρια μετάλλων, Βιομηχανία (χλωροάλκαλι, χρώματα, τσιμέντα, ηλεκτρικές κατασκευές και μπαταρίες, όργανα μέτρησης, λυχνίες, καταλύτες, εκρηκτικά, οδοντιατρικά παρασκευάσματα, φυτοφάρμακα)

# Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

- **Μόλυβδος**

Τοξικό (απενεργοποίηση ενζύμων ALAD και ομάδων –SH κυστεΐνης)

Διαταραχή της βιοσύνθεσης της αίμης και της ερυθροποίησης

Εγκεφαλοπάθεια – Νευροτοξικότητα

Αύξηση αρτηριακής πίεσης

- **Κάδμιο**

Συσσωρεύεται στο ήπαρ και στους νεφρούς, σπλήνα και θυροειδή αδένες

Αντικατάσταση Zn (απαραίτητο ιχνοστοιχείο)

Νεφρική ανεπάρκεια

Καρκινογόνο (ομάδα 2B)

- **Υδράργυρος**

Νευροτοξικότητα ( $Hg^0 < Hg^{2+} \ll CH_3Hg^+$ )

Επιβράδυνση ανάπτυξης, εγκεφαλοπάθειες (MeHg)

Αντιδρά με –SH πρωτεϊνών, καταστρέφοντας τη βιολογική δράση τους

# Ανθρώπινη έκθεση

## ■ Μόλυβδος

Τρόφιμα

<100 - 500  $\mu\text{g}/\text{d}$

(10-50% απορρόφηση)

Σημαντική χρόνια έκθεση: >10  $\mu\text{g}/\text{dL}$  στο ολικό αίμα και >25  $\mu\text{g}/\text{g}$  στις τρίχες

## ■ Κάδμιο

Τρόφιμα και νερό

10 - 50  $\mu\text{g}/\text{d}$  (5-20% απορρόφηση)

Σημαντική έκθεση: >3  $\mu\text{g Cd} / \text{g}$  κρεατινίνης

## ■ Υδράργυρος

Ψάρια (50-1400  $\text{ng}/\text{g}$ )

90% ως  $\text{CH}_3\text{Hg}$  (90% απορρόφηση)

Κλινικά δείγματα: Ολικό αίμα, ούρα, τρίχες.

Σημαντική χρόνια έκθεση: >10  $\mu\text{g}/\text{L}$  στο ολικό αίμα



# WHO: Όρια Διατροφικής Έκθεσης

- PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake  
Προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη
- TDI ή ADI: Tolerable ή Acceptable Daily Intake  
Ανεκτή Ημερήσια Πρόσληψη
- Πρόσληψη σε  $\mu\text{g}/\text{Kg bw}$   
Σωματικό βάρος: 60 ή 70 kg
- Μελέτες διατροφικής έκθεσης:  
Total Diet Studies (TDS)  
Household Budget Surveys (HBS) κ.ά.

# WHO: Ανεκτή πρόσληψη

- **Μόλυβδος**

PTWI: 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw (βρέφη, παιδιά, ενήλικες)

TDI: 3,5  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  bw

- **Κάδμιο**

PTWI: 7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw – TDI: 1  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  bw

- **Υδράργυρος**

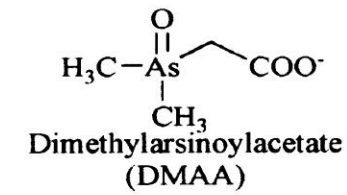
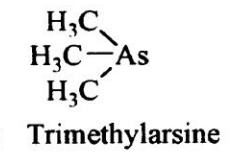
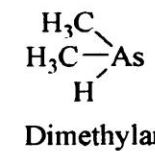
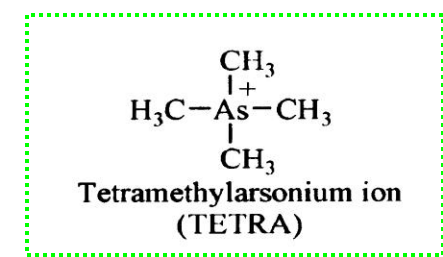
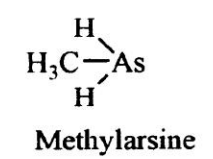
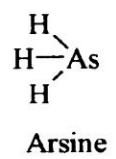
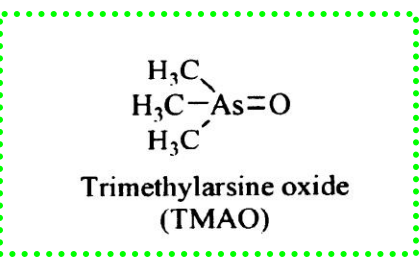
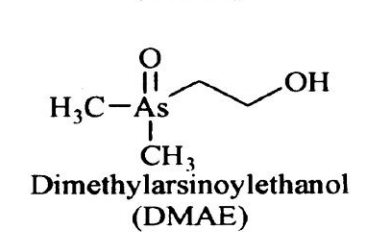
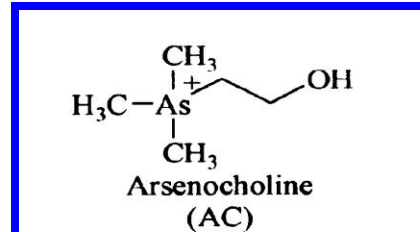
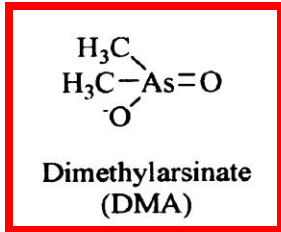
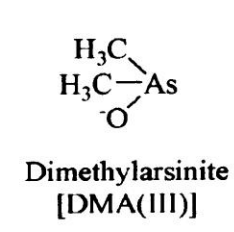
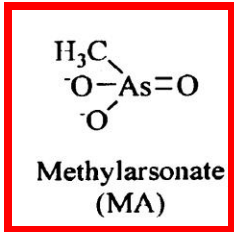
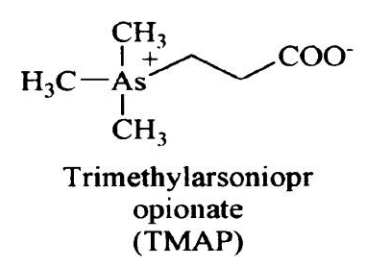
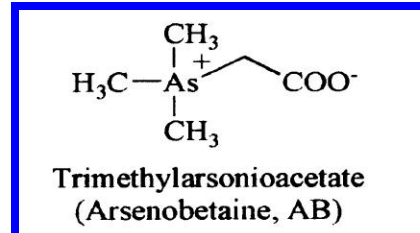
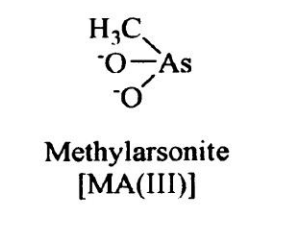
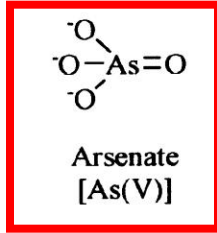
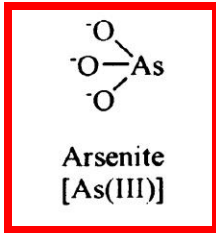
PTWI: 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw (ολικός Hg)

PTWI: 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bw (MeHg - 2003)

# ΑΡΣΕΝΙΚΟ - ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

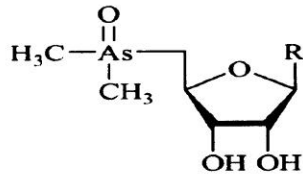
- Το As εμφανίζει πολύπλοκη βιολογική χημεία
- Οι ανόργανες ενώσεις του As – το **As(III)** και το **As(V)** – είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνες. Μεγάλο πρόβλημα το πόσιμο νερό σε κάποιες περιοχές του πλανήτη – όριο :  $10 \mu\text{g L}^{-1}$
- Φυτά και ζώα βιοσυσσωρεύουν εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες As, σε μορφές όμως μη τοξικές (οργανικές ενώσεις του As)
- Τα θαλασσινά (οστρακοειδή) περιέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες
- PTWI:  $15 \mu\text{g/kg bw}$  – TDI:  $2 \mu\text{g/Kg bw}$
- Διάφορα φάρμακα του As έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση της λευχαιμίας (2002)
- Τι συμβαίνει με το μεταβολισμό του στον άνθρωπο?
- Μπορούμε να έχουμε MRL για το As στα τρόφιμα?

# ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

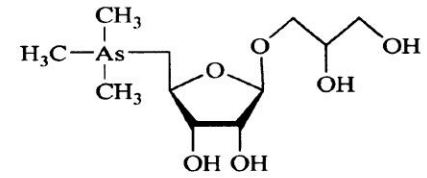


# ΕΝΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ

Dimethylated Arsenosugars:

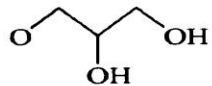


Trimethylated Arsenosugar:

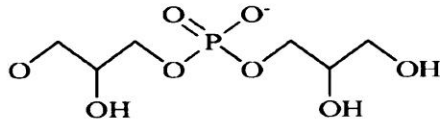


Arsenosugar 9

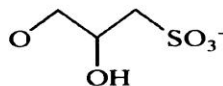
R =



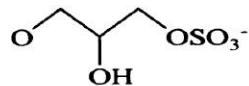
Arsenosugar 1  
(glycerol sugar)



Arsenosugar 2  
(phosphate sugar)



Arsenosugar 3  
(sulfonate sugar)



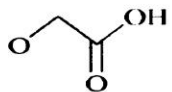
Arsenosugar 4  
(sulfate sugar)

H

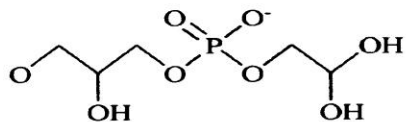
Arsenosugar 5

OH

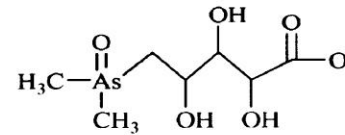
Arsenosugar 6



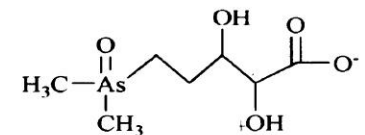
Arsenosugar 7



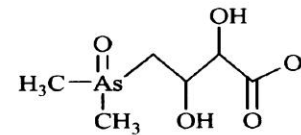
Arsenosugar 8



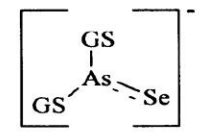
5-Dimethylarsinoyl-2,3,4-  
trihydroxypentanoate



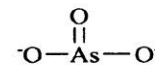
5-Dimethylarsinoyl-2,3-  
dihydroxypentanoate



4-Dimethylarsinoyl-2,3-  
dihydroxybutanoate



Seleno-bis(S-glutathionyl)arsinium ion  
(GS = Glutathione)



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H

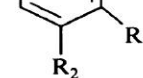
Phenylarsonate

R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>

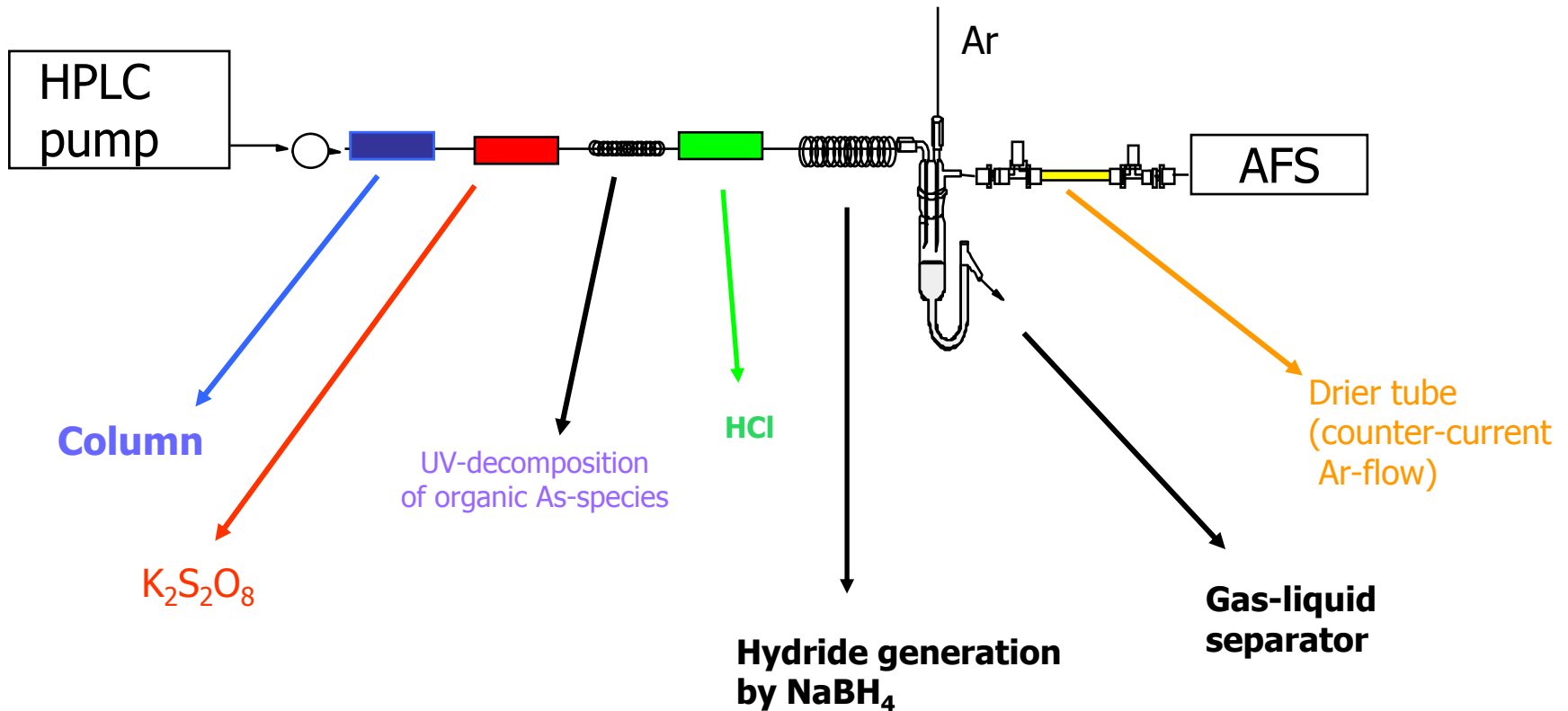
p-Arsanilate

R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = OH  
itrophenylarsonate

4-Hydroxy-3-  
(Roxarsone)



# Προσδιορισμός χημικών ειδών As με HPLC – (UV) – HG – AFS



Κλινικά δείγματα: (1) Ούρα (2) Τρίχες ή νύχια, ισχυρή σύνδεση με κερατίνη (υψηλή περιεκτικότητα σε κυστεΐνη)

# Άλλα τοξικά ιχνοστοιχεία

- **Αλουμίνιο:** Κύρια πηγή τα τρόφιμα. 5-10 mg/d απεκκρίνονται ποσοτικά. Ασθενείς με νεφρική ανεπάρκεια χάνουν αυτή τη δυνατότητα. Δεσμεύεται ισχυρά στην αλβουμίνη και συσσωρεύεται στον εγκέφαλο (συνδέεται με τη νόσο Alzheimer) και στα κόκαλα (επίσπευση οστεοπόρωσης). Τότε η συγκέντρωση του στον ορό είναι > 100 μg/L.
- **Νικέλιο:** Δεν έχει διευκρινιστεί αν είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Η ένωση Ni(CO)<sub>4</sub> είναι ισχυρά τοξική (διυλιστήρια πετρελαίου, τσιγάρο)
- **Θάλλιο:** Χυτήρια μολύβδου – τρωκτικοκτόνο. Ισχυρά τοξικό, δρα όπως ο Pb και ο Hg.

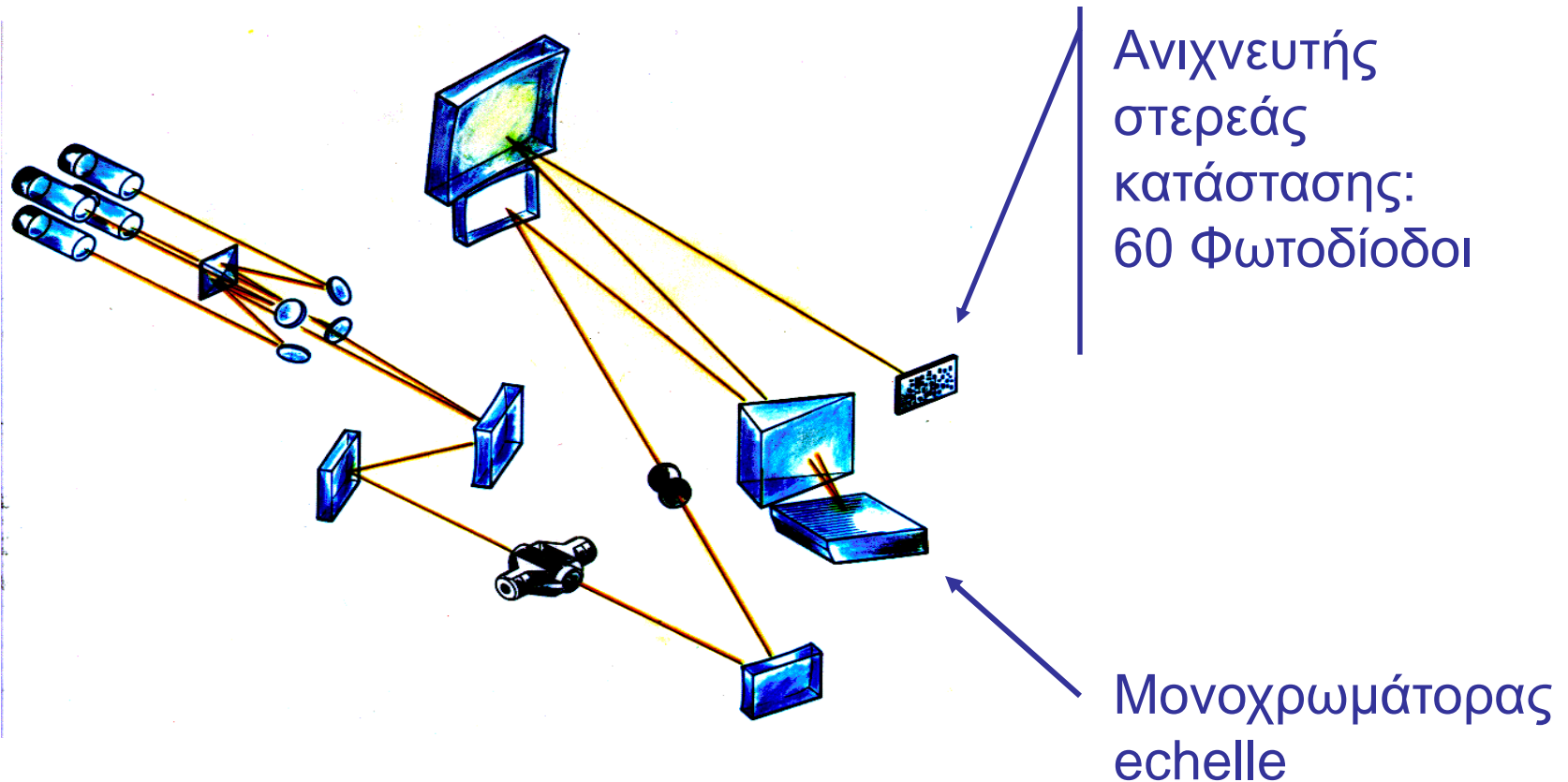
## ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΛΙΚΗΣ C ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ:

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

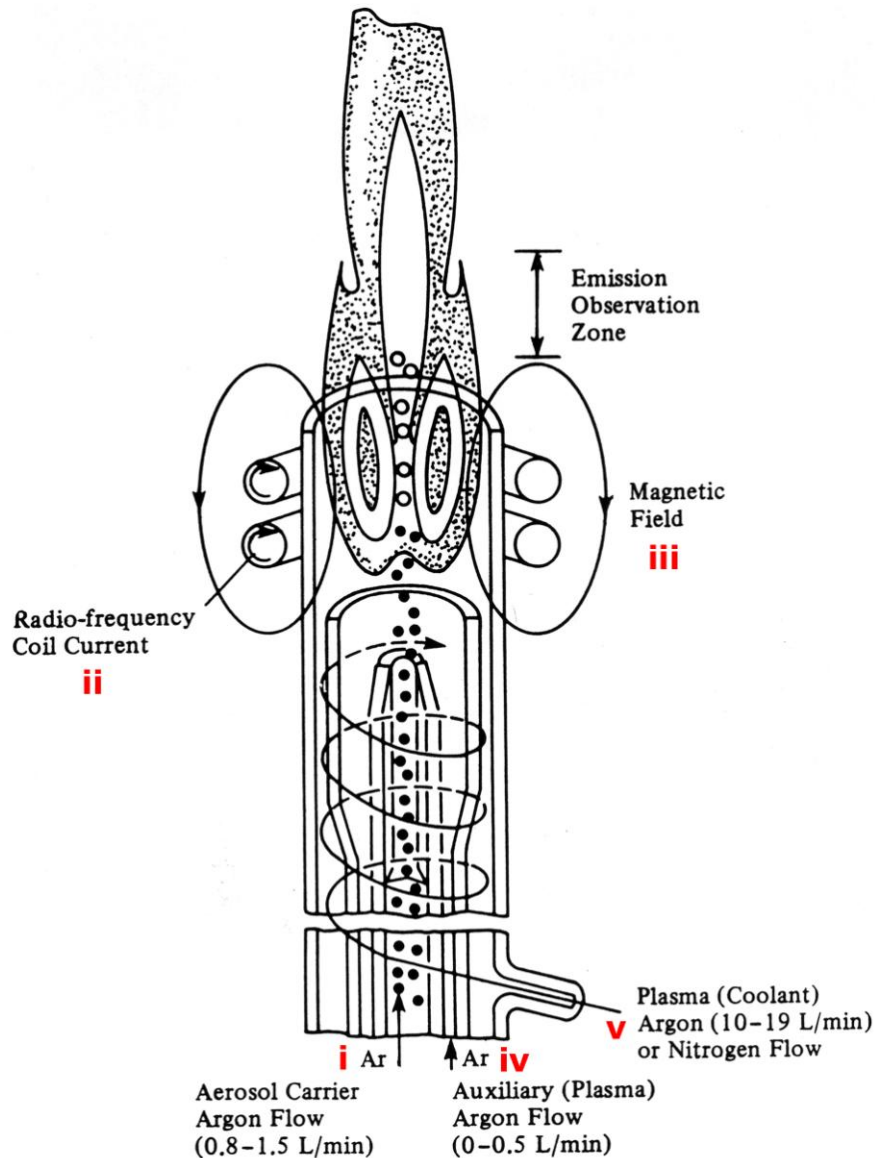


# Πολυστοιχειακή Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (SIMAA)

4-6 στοιχεία προσδιορίζονται ταυτόχρονα – THGA



# Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού (Inductively Coupled Plasma AES - ICP AES)

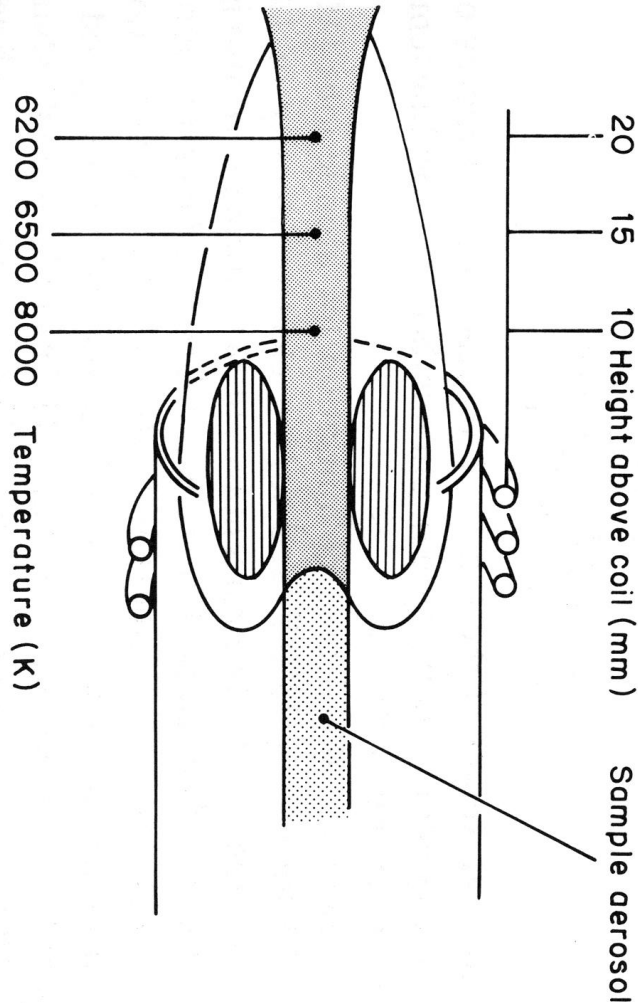


**Πλάσμα:** αεριώδες, ηλεκτρικά αγώγιμο μίγμα κατιόντων και  $e^-$

Πυρσός πλάσματος (Plasma torch)

- i.** Μεταφορά αερολύματος δείγματος με ρεύμα Ar
- ii.** Επαγωγικό πηνίο RF
- iii.** Μαγνητικό πεδίο
- iv.** Βοηθητική ροή Ar
- v.** Εφαπτομενική βοηθητική ροή Ar ή  $N_2$

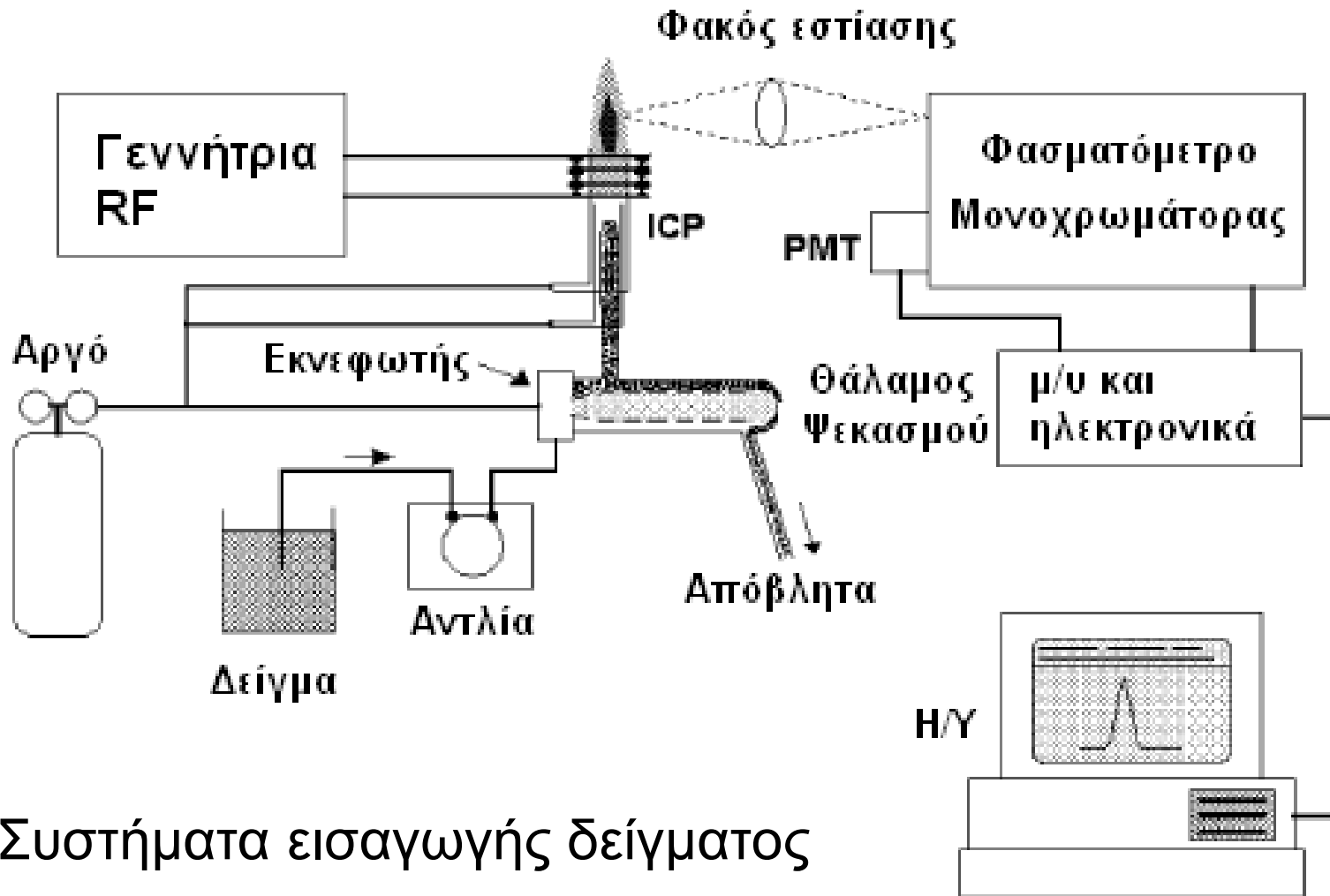
## Διεργασίες στο πλάσμα



Κατανομή θερμοκρασιών στο πλάσμα

- i. Αποδιαλύτωση – σχηματισμός αερολύματος
  - ii. Ατομοποίηση
  - iii. Διέγερση
  - iv. Ιοντισμός
- ✓ Οι θερμοκρασίες είναι 2-3 φορές υψηλότερες από τις τεχνικές φλόγας
  - ✓ Δεν υπάρχουν χημικές παρεμποδίσεις (χημικά αδρανές περιβάλλον)
  - ✓ Δεν υπάρχουν παρεμποδίσεις ιοντισμού (περίσσεια  $e^-$  από τον ιοντισμό του Ar)
  - ✓ Δεν υπάρχει αυτοαπορρόφηση
  - ✓ Μεγάλες γραμμικές περιοχές

# ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ICP-AES



- Συστήματα εισαγωγής δείγματος
- Φασματοόμετρα-Μονοχρωμάτορες



# ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

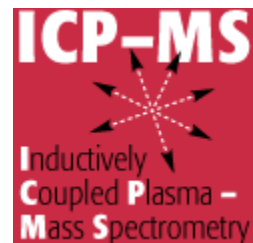
Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

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

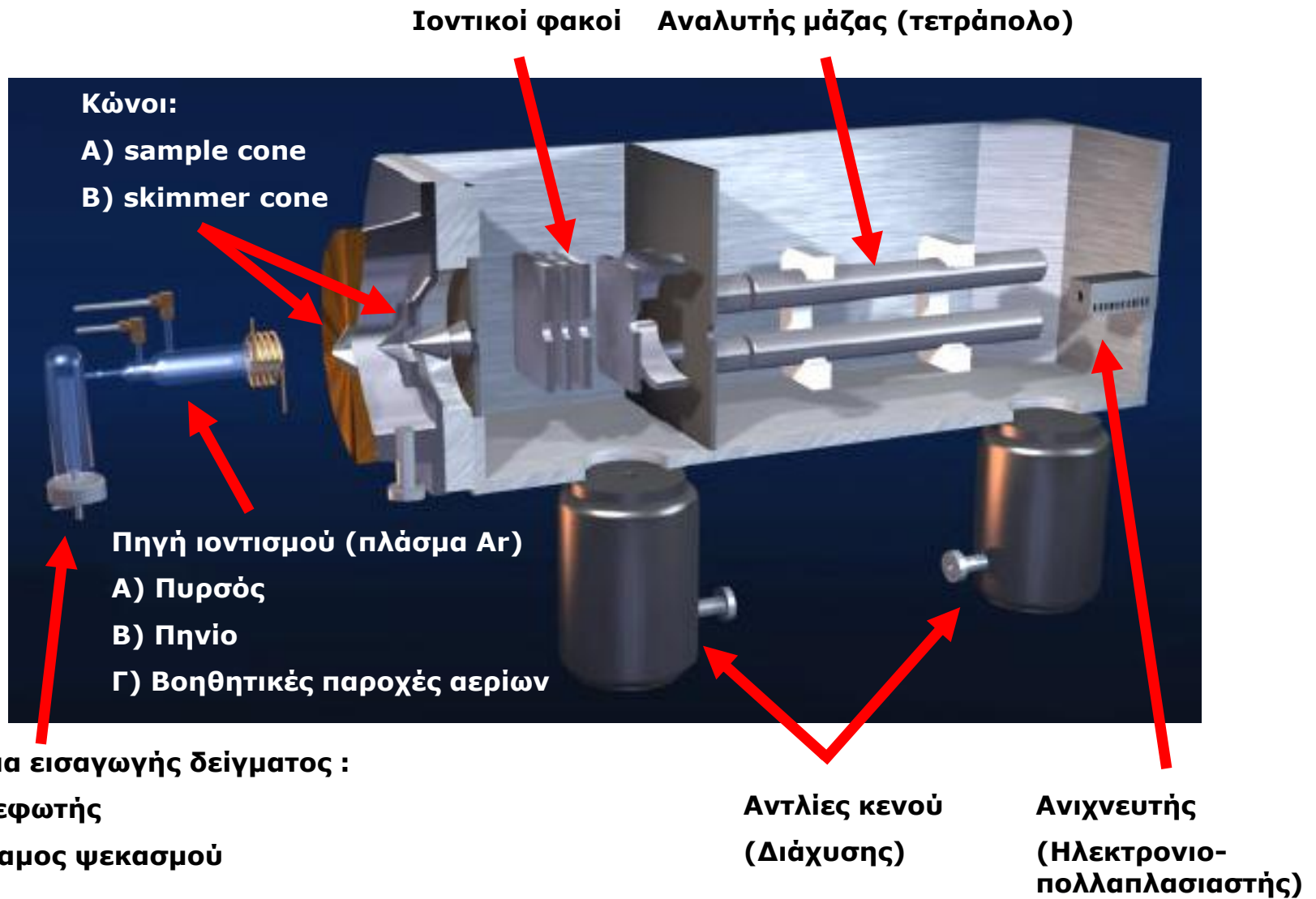
Τα στάδια (1) + (2) πραγματοποιούνται στο ICP

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

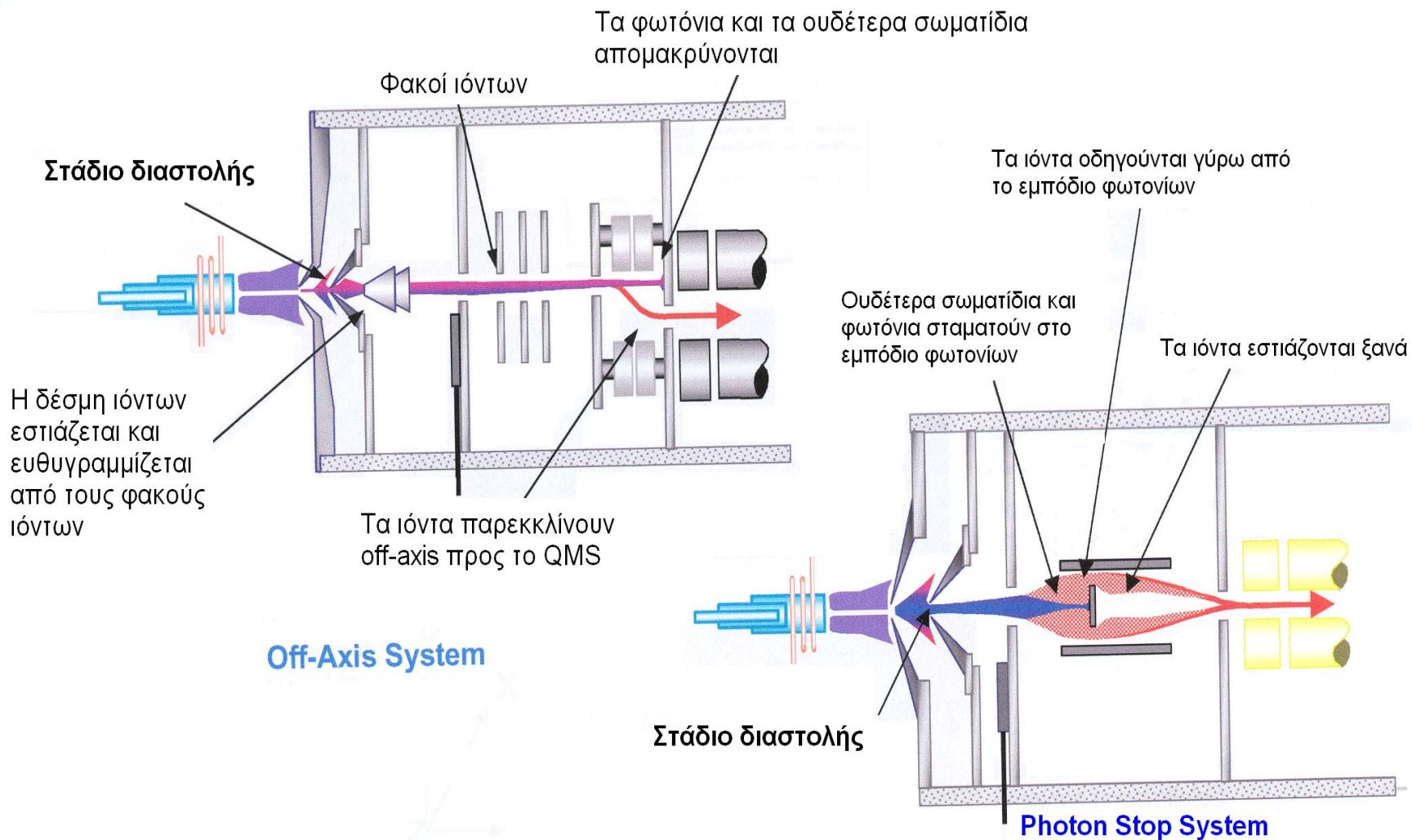
⇒ Συζευγμένη τεχνική : **ICP-MS**



# Αρχή λειτουργίας ICP-MS



# Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS





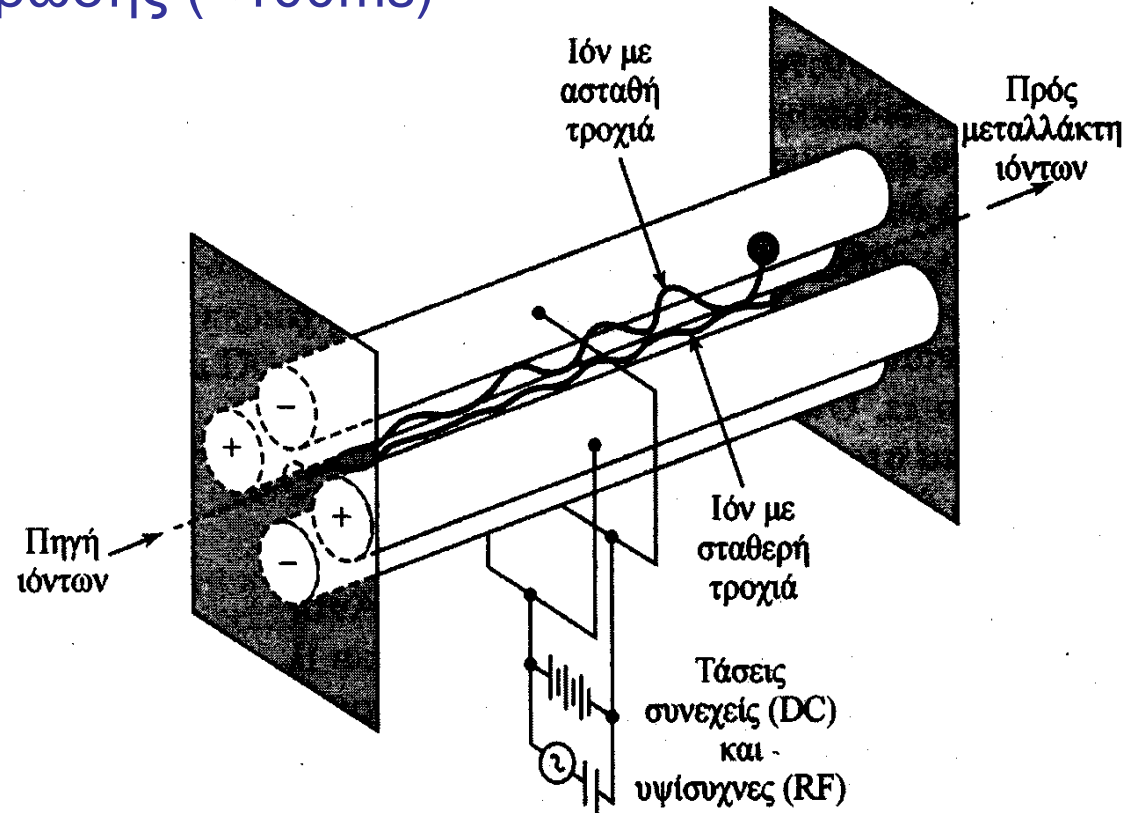
# ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

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

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

Διακριτική ικανότητα:  
~1Da (u)

- Φίλτρο μαζών

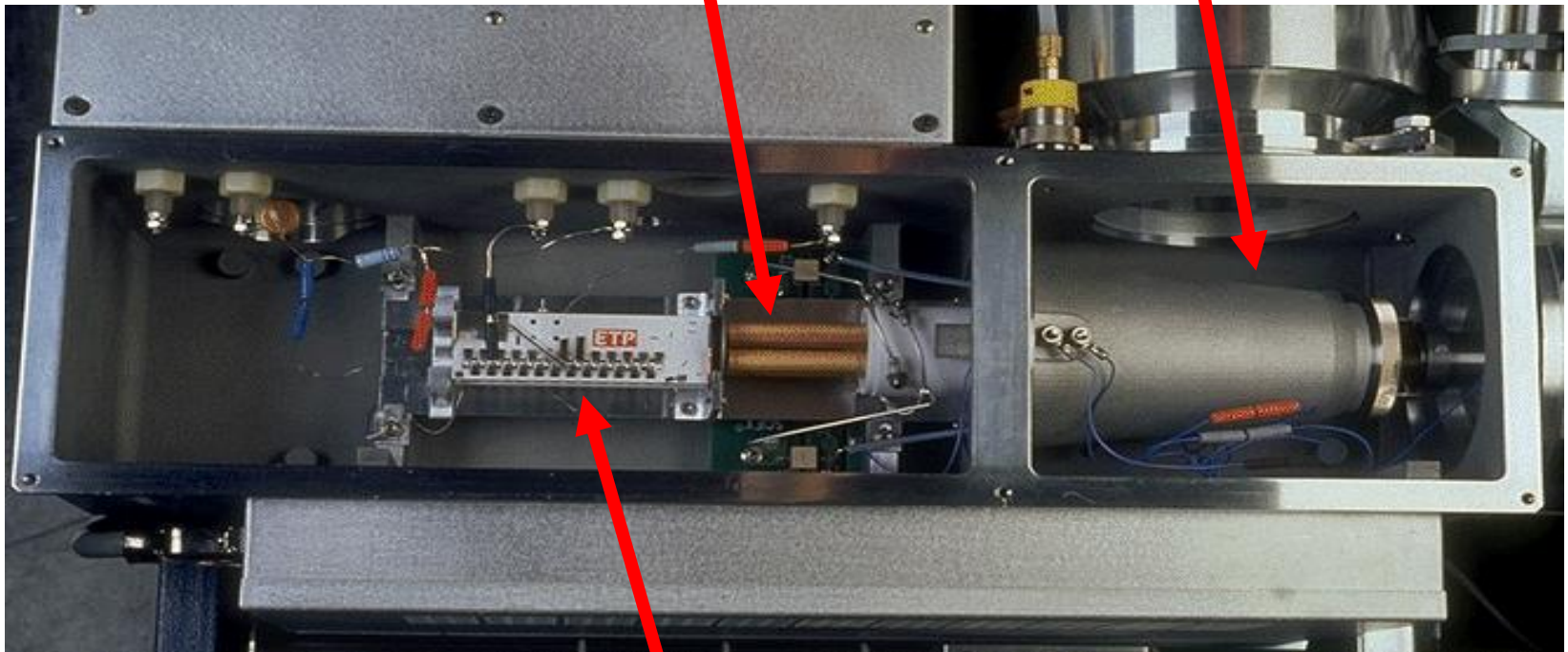


Τετραπολικό φασματομέτρο μαζών.

## Εσωτερικό οργάνου ICP-MS

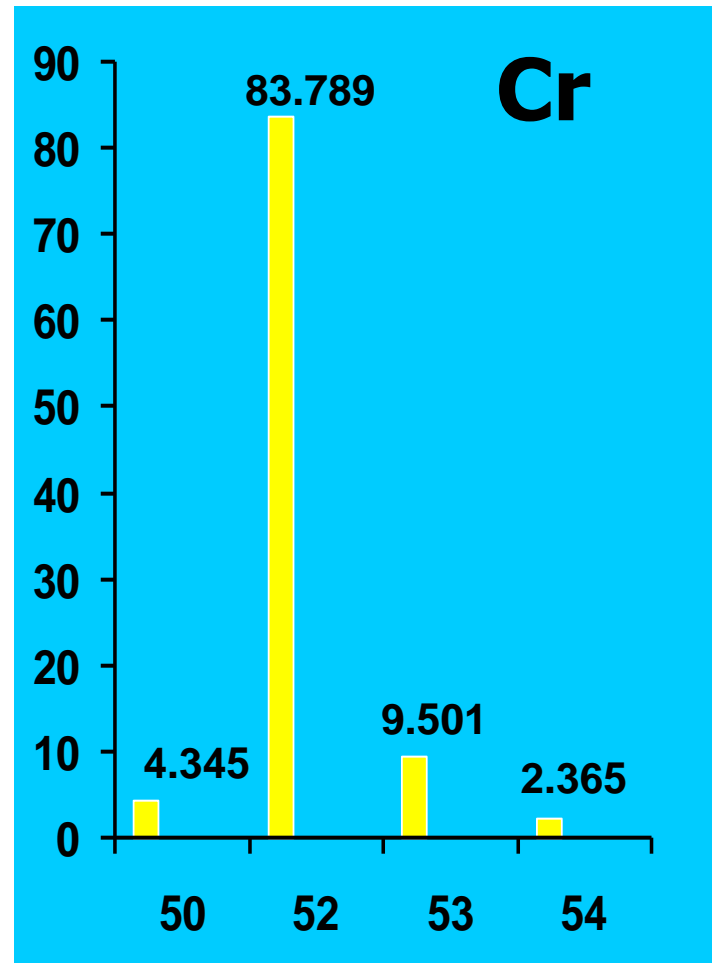
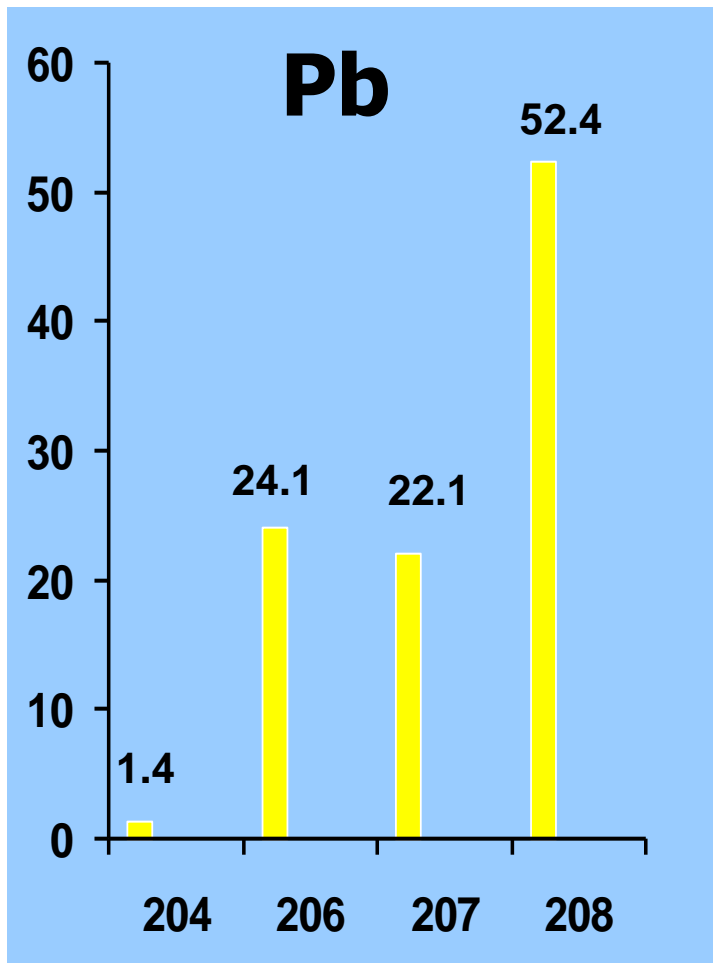
**Αναλυτής μάζας (τετράπολο)**

**Ιοντικοί φακοί**



**Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής  
Διακριτών δυνόδων**

# Πλεονέκτημα ICP-MS: Απλότητα φάσματος



# ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ στο ICP-MS

Φασματικές παρεμποδίσεις:

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

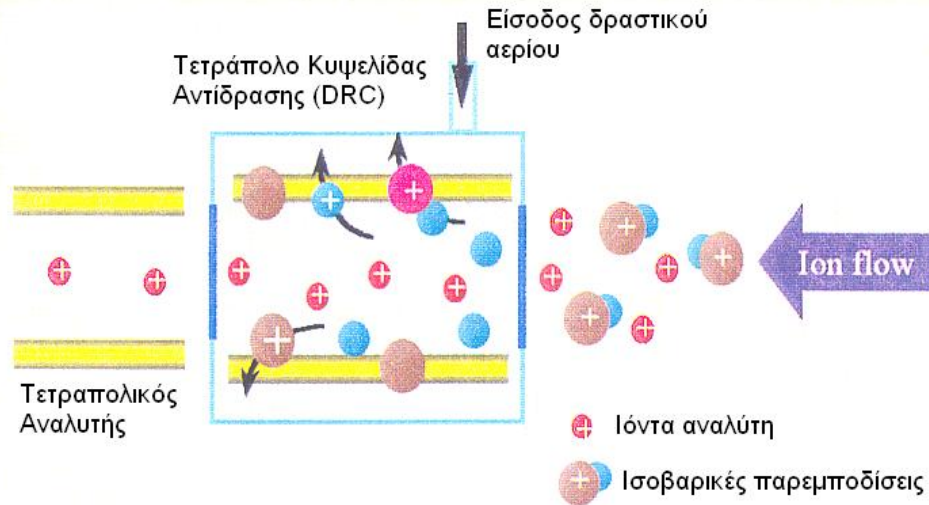
Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων:  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  στο  $^{56}\text{Fe}^+$

Μάζα	Πολυατομικό ión	Οξύ			Αναλύτης
		$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
51	$\text{ClO}^+$	0.12	12.0	0.84	V
52	$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	0.53	1.2	0.71	Cr
53	$\text{ClO}^+$	0.79	43.8	1.75	Cr
54	$\text{ArN}^+$	90.9	108	85.9	Fe, Cr
55	$\text{ArNH}^+$	0.71	0.56	0.84	Mn
56	$\text{ArO}^+$	18.0	15.8	15.1	Fe
57	$\text{ArOH}^+$	29.3	28.4	30.6	Fe
64	$\text{SO}_2^+$	1.26	1.21	480	Zn
66	$\text{SO}_2^+$	0.74	0.52	41.6	Zn
67	$\text{SO}_2\text{H}^+$	2.35	2.06	12.9	Zn
75	$\text{ArCl}^+$	0.19	2.1	0.46	As
80	$\text{Ar}_2^+$	1221	1257	1319	Se

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

# ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ

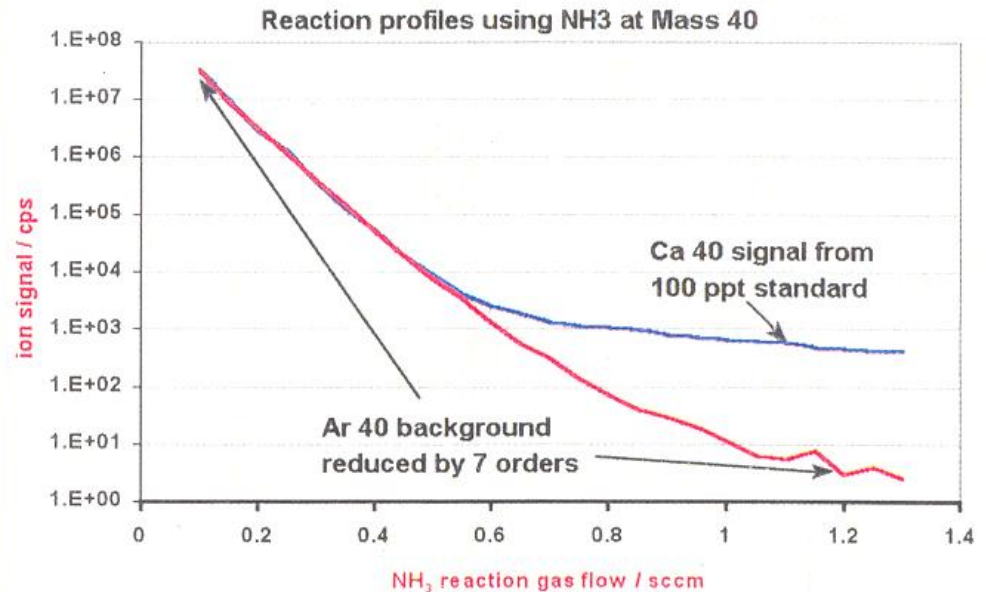
## Κυψελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



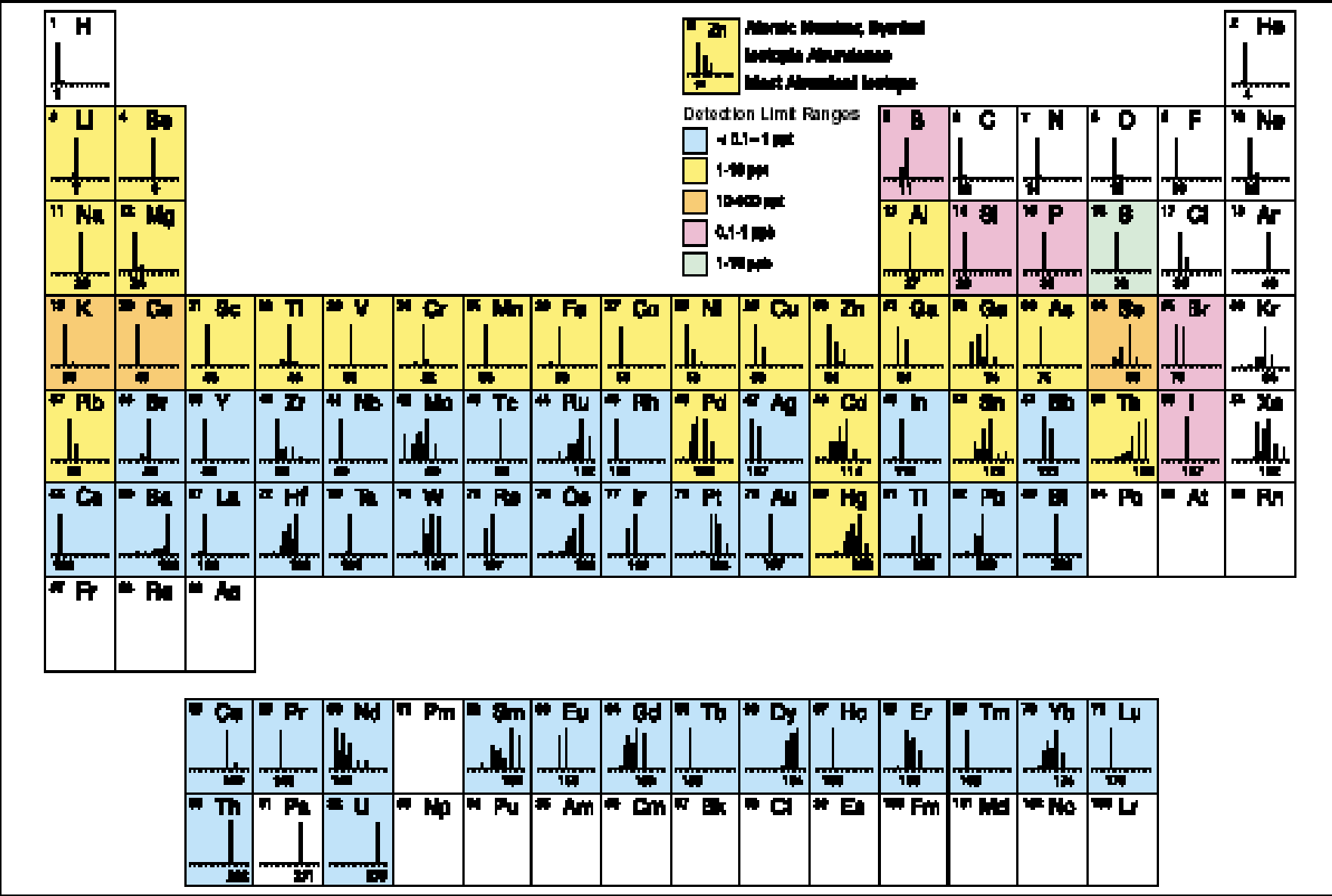
Δραστικά αέρια  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , αλλά και  $\text{He}$ , αντιδρούν με τα πολυατομικά ιόντα.

Άρση παρεμπόδισης  $^{40}\text{Ar}$  στο  $^{40}\text{Ca}$  με  $\text{NH}_3$ :

Μείωση σήματος, αλλά βελτίωση λόγου S/N



# Κάλυψη στοιχείων ΠΠ από ICP-MS



# Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS

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

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (Speciation)

- Ο προσδιορισμός της ολικής περιεκτικότητας ενός στοιχείου παρέχει μόνο μέρος από την απαραίτητη πληροφορία, διότι:
  - Η τοξικότητα μεταβάλλεται δραματικά μεταξύ των διαφόρων «μορφών» του ίδιου στοιχείου
    - $\text{Hg}^{2+}$  -  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$
    - Ανόργανες ενώσεις As – οργανικές ενώσεις As
  - Η βιοδιαθεσιμότητα τους εξαρτάται από τη χημική τους μορφή
    - Ο «ελεύθερος»  $\text{Cu}^{2+}$  είναι βιοδιαθέσιμος, άρα τοξικός, ενώ ο συμπλοκοποιημένος όχι



# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΙΔΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (Speciation)

- Επίσης:
  - Η διατροφική αξία τους διαφέρει:
    - Ποια χημική ένωση του Se είναι απαραίτητη στον άνθρωπο?
  - Η προέλευση των δειγμάτων όπως και η «ιστορία» τους μπορεί να προκύψει από την ακριβή γνώση του είδους του στοιχείου ή της αναλογίας μεταξύ των ειδών του: ισότοπα Pb
  - Τέλος, η ακριβής γνώση των χημικών ειδών των στοιχείων είναι απαραίτητη για την κατανόηση του βιογεωχημικού κύκλου τους.

# ΟΡΙΣΜΟΙ

- Προσδιορισμός συγκεκριμένων χημικών ειδών των στοιχείων με μια συνδυασμένη τεχνική.
- **IUPAC 2000:**  
**Χημικό είδος (*Chemical species*):** Συγκεκριμένη μορφή του στοιχείου που καθορίζεται από:
  - την ισοτοπική του σύσταση,
  - την οξειδωτική του κατάσταση, και/ή
  - την μοριακή του δομή (ανόργανη ένωση ή σύμπλοκο, οργανομεταλλική ένωση, μεγαλομοριακές ενώσεις και σύμπλοκα)

(\*) D.M.Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G.Danielson, H. Muntau, H.P Van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1453.

# ΟΡΙΣΜΟΙ

- IUPAC 2000:

***Ειδοταύτιση (Speciation analysis)***: Η αναλυτική πορεία προσδιορισμού της ταυτότητας και/ή της ποσότητας ενός ή περισσοτέρων χημικών ειδών σε ένα δείγμα

➔ ***Speciation analysis***: Προσδιορισμός χημικών ειδών

***Speciation (of an element)***: Η κατανομή ενός στοιχείου μεταξύ καθορισμένων χημικών ειδών σε ένα σύστημα

(\*) D.M.Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.G.Danielson, H. Muntau, H.P Van Leeuwen, R. Lobinski, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1453.

# ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

- Προσδιορισμός χημικών ειδών:
  - Οι χημικές ενώσεις πρέπει να ανιχνευτούν με έναν **εκλεκτικό ανιχνευτή** σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng, μg ή mg Kg<sup>-1</sup> ή L<sup>-1</sup>) με μια ευαίσθητη τεχνική
  - Οι ενώσεις αυτές είναι παρούσες στο ίδιο δείγμα, άρα πρέπει να διαχωριστούν ικανοποιητικά

Ανάπτυξη των συνδυασμένων ή συζευγμένων τεχνικών (hyphenated techniques):

**ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ** → **ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΣ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ**

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Environmental (aquatic and atmospheric chemistry)

Clinical biochemistry

Plant and animal biochemistry, ecotoxicology, nutrition

## **Organometalloid species**

arsenobetaine,  
arsenocholine,  
selenoaminoacids

## **Phytochelatin** Cd, Cu, Zn, Co, As

## **Macrocycles** chlorophyll derivatives, cobalamines

## **Metallothioneins** Cd, Cu, Zn

## **Polysaccharides** Pb, Sr, Ba, Ca, Mg

## **Metalloenzymes** Zn, Mo, Co

## **Redox states:** As(III)/As(V), Cr(III)/Cr(VI) Se(IV)/Se(VI), Sb(III)/Sb(V) Fe(II)/Fe(III)

## **Metal and metalloid species**

## **Metallodrugs** Pt, Ru, Ti

## **Nucleic acids** Cr, Ni, Pt, Ru

## **Alkylmetals:** $\text{Me}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$ , $\text{Bu}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$ , $\text{Ph}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$ , $\text{Me}_n\text{Ge}_{4-n}^{(4-n)+}$ $\text{Me}_2\text{Hg}$ , $\text{Et}_2\text{Hg}$ , $\text{MeHg}^+$ $\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}^{(4-m-n)+}$ $\text{MeCd}^+$ , $\text{Me}_2\text{Cd}$

## **Metalloporphyrins** Ni, V, Fe, Ga

## **Transport proteins** Al, Cu, Zn, Fe

## **Catalytic mixtures** Ni, Rh, Ru

## **Organomercury and -arsenic** Shale oil, petrol, natural gas condensates

Industrial chemistry

# ΤΑΣΕΙΣ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ

## Αναλυτική Χημεία:

- ✓ Μελέτες σταθερότητας των χημικών ειδών
- ✓ Νέες ταχείες, εκλεκτικές και απλές μέθοδοι εκχύλισης (MAE, SPME, βιολογικά υποστρώματα)
- ✓ Νέοι χρωματογραφικοί διαχωρισμοί
- ✓ Επίτευξη χαμηλότερων LODs
- ✓ Τεχνικές MS (ICP-MS → ESI/MS[MS])
  - Προσδιορισμός βιομορίων μετάλλων (metalloms)
- ✓ Παραγωγή πρότυπων ουσιών – πιστοποιημένων υλικών αναφοράς – Διασφάλιση ποιότητας

# ΤΑΣΕΙΣ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ

## Πέρα από την Αναλυτική Χημεία...

- Εκτίμηση ρίσκου από διατροφική έκθεση ή διατροφική αξία από πρόσληψη συγκεκριμένων χημικών ειδών απαραίτητων ιχνοστοιχείων
- Ρόλος βιομορίων μετάλλων στον άνθρωπο (metalloproteomics, metallomics): κατανομή, μηχανισμός δράσης, ταυτοποίηση δομής, μεταβολισμός, ανάπτυξη φαρμάκων και φαρμακοκινητική, χημική εξέλιξη ειδών στη γη...
- Κατανόηση βιογεωχημικών κύκλων (κινητικότητα, παραμονή, αβιοτική μετατροπή ή βιομετατροπή)
- Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου