

• Κατηγορίες στερεών:

① Ολικά στερεά (Total Solids = TS): το σύνολο των στερεών που υπάρχουν στα ύδατα. Είναι το στερεό υπόλειμμα που μένει σε ένα δοχείο μετά την εξάτμιση του δείγματος και την ξήρανση του για μια ώρα σε φούρνο στους $103-105^{\circ}\text{C}$. Χωρίζονται σε αιωρούμενα και διαλυμένα. $80-100 \text{ gr}$ ανά κάτοικο ανά ημέρα ($\text{gr}/\text{κατ}/\text{ημ}$).

② Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total Suspended Solids = TSS): το τμήμα των TS που παραμένουν σε φίλτρο από ίνες γυαλιού με πόρους $\leq 2,0 \mu\text{m}$, συνήθως ($0,45-2,0 \mu\text{m}$). TSS αντιστρόφως ανάλογα με άνοιγμα πόρων. Υπάρχει κίνδυνος τα αιωρούμενα που έχουν καλύψει το φίλτρο να χρησιμοποιήσουν ως νέο φίλτρο.

↳ Επιπτώσεις: Δημιουργία θερμότητας (εκτροπή ή απορρόφηση φωτός), πράγμα που περιορίζει την διαδικασία της φωτοσύνθεσης και παραγωγής φυτοπλαγκτόν.

• Παρέχουν προστασία στους παθογόνους μ/ο έναντι των διαδικασιών καταστροφής τους.

• Εμπνέουν την μεταφορά συστατικών, όπως του οξυγόνου μεταξὺ ατμόσφαιρας και νερού.

③ Ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids = TDS): είναι τα στερεά που περνάνε το φίλτρο και πάνε στο διήθημα. Οφείλονται στην παρουσία ευδιάλυτων ανόργανων αλάτων (χλωριούχα, θειικά, νιτρώδη κλπ). Χαρακτηρίζουν την ηλεκτροαγωγιμότητα του αποβλήτου. Υψηλή ιοντική ισχύ (ηλεκτροαγωγιμότητα) παρεμποδίζει την ανάπτυξη μ/ο στις διεργασίες βιολογικής οξείδωσης, επίσης περιορίζει την δυνατότητα του να απορριφθεί επιφανειακά στο έδαφος ή σε γλυκά νερά ή να ανακυκλωθεί.

Πόσιμο νερό: $\text{TDS} < 500 \mu\text{g}/\text{L}$

Παλίος: $\text{TDS} < 1500 \mu\text{g}/\text{L}$, Θαλασσινό: $> 5000 \mu\text{g}/\text{L}$

$$\boxed{\text{TS} = \text{TSS} + \text{TDS}}$$

④ Καθιζόνοντα στερεά (Settleable Solids = SS): η μάζα των TSS που διαχωρίζεται, μετά από καθίζηση 60 min, από τον πυθμένα ογκομετρικού κυλίνδρου. Εναλλακτικά, αφήνουμε 1 L νερό σε κώνο Imhoff για 60 min και τα cm³ στο πυθμένα του κώνου καταγράφονται ως SS σε ml/L.

↳ Επιπτώσεις: Σχηματίζουν πυθμενική ^{ήλύ}, η οποία μπορεί να δημιουργεί επιπτώσεις για τους ασπόνδυλους οργανισμούς και να φράξει πυθμενικά στρώματα χαλίκιού όπου τα ψάρια αφήνουν τα αυγά τους.

⑤ Πτητικά στερεά (Volatile Solids = VS): Αντιστοιχεί στο οργανικό υλικό των στερεών. Ο προσδιορισμός τους γίνεται μετά από καύση των στερεών στους $550 \pm 50^\circ\text{C}$. Το υπόλειμα μετά την καύση αντιστοιχεί σε μια άλλη κατηγορία στερεών, στα σταθερά στερεά.

⑥ Σταθερά στερεά (Fixed Solids = FS): Αντιστοιχεί στο αμόλυβο υλικό των στερεών. Τα VS υπολογίζονται από την ~~π~~ διαφορά της μάζας πριν και μετά την καύση ($TSS = VS + FS \Rightarrow VS = TSS - FS$).

↑
Οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την διαπίστωση εάν τα στερεά είναι οργανικά ή ανόργανα. Θεωρείται αυξημένη καθώς σε τέτοιες θερμοκρασίες είναι δύσκολη η καύση και των δύο κατηγοριών.

Χαρακτηριστικά τυπικών αστικών λυμάτων

Παράμετρος	Συγκέντρωση (mg/l)		
	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
TS	350	720	1200
TSS	100	220	350
↳ VSS	80	165	275
↳ FSS	20	55	75
TDS	250	500	800
↳ VDS	105	200	350
↳ FDS	145	300	525
SS	5	10	20

• Τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης του οργανικού υλικού

Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD): είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μ/ο για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα.

↳ BOD₅ (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο σε πέντε μέρες): ονομάζεται και ανθρακοχένες βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο ^{5 ημερών και είναι συνώνυμο με το} CBOD₅. Το BOD₅ μετρείται αποθερώντας το δείγμα σε

Βιοχημικά
απαιτούμενο
Οξυγόνο για τις
ενώσεις άνθρακα

μια γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη και αυθαίρετα ισχυρά ώστε να εμποδιστεί με οξυγόνο. Σφραγίζεται και διατηρείται υπό ανόδυση στο σκοτάδι σε 20°C για 5 μέρες. Μετά την πάροδο των 5 ημερών μετρείται μορφμετρικά η διαφορά πίεσης στη φιάλη, λόγω της κατανάλωσης οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς για την επιβίωση και την αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου, και από των μέτρηση αυτή υπολογίζεται η κατανάλωση οξυγόνου. [mg O₂/L λυμάτων]

BOD₅ φρέσκων ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων $\approx 360 \text{ mg/L}$ ή 60 gr/κατ/ημ.

↳ NBOD (Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο για τις ενώσεις του αζώτου):

Κατά τη διάρκεια υδρόλυσης των πρωτεϊνών παράγεται μη οργανικό υλικό, όπως η αμμωνία, ^η ~~η~~ οποία οξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά από ορισμένα βακτήρια. Η απαίτηση σε οξυγόνο γ' αυτό του είδους την οξείδωση ονομάζεται NBOD. (6-10 days για μετρήσιμη κατανάλωση οξυγόνου) Αν ένας ικανοποιητικός αριθμός βακτηρίων υπάρχει ήδη στο δείγμα, δηλώνει παρεμβολή στη μέτρηση του CBOD₅.

Νομοθετικά

Όρια* ↓

BOD₅ = 25 mg/L

COD = 125 mg/L O₂

TSS = 35 mg/L

* για επεξεργασμένα λύματα

Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD): είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO₂ και H₂O. Η οξείδωση αφορά το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται σε ένα δείγμα και μπορούν να οξειδωθούν με ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (Διχρωμικό κάλιο σε όξινο περιβάλλον). Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται αντί της μέτρησης του BOD ή συμπληρωματικά. Η ταχύτητα της μέτρησης είναι σημαντική καθώς ολοκληρώνεται σε 2-3 ώρες. Μετράται η βιοδιασπασίμη αλλά και η μη βιοδιασπασίμη οργανική ύλη, γ' αυτό το λόγο συγκριτικά με το BOD, το COD μας δίνει λιγότερες πληροφορίες για τον προσδιορισμό του οργανικού φορτίου.

⁵⁰⁰ mg/L O₂ ή 110 gr/κατ/ημέρα. $\frac{COD}{BOD_5} \approx 1,2-1,5$

Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon (TOC)):

Είναι ένα μέτρο κατάλληλο για μετρήσεις μικρών συγκεντρώσεων οργανικών ύλη, που ευδιαφέρουν ιδιαίτερα τη παραγωγή πόσιμου νερού. Ο προσδιορισμός του είναι πολύ απλή διαδικασία και γίνεται με αυτόματους ανιχνευτές, οι οποίοι χρειάζονται ελάχιστο υγρό δείγμα το οποίο εισάγεται σε ειδική συσκευή με καταλύτη και καίγεται σε υψηλή T προς διοξείδιο του άνθρακα [mg/L TOC]. Βρίσκεται κυρίως διαλυμένος στα απόβλητα (DOC) και σε σωματιδιακή μορφή (POC) ή σε μορφή πτητικών ενώσεων (VOC). Όσον αφορά τον DOC, επιτυχής διαχωρισμός μεταξύ DOC και POC απαιτεί διήθηση ($0.45\mu\text{m}$).

Χαρακτηριστικές τιμές μη-επεξεργασμένων λυμάτων.

Παράμετρος	Συγκέντρωση (mg/L)		
	Χαμηλή	Μεσαία	Υψηλή
BOD_5 (20°C)	110	220	400
COD	250	500	1000
TOC	80	160	290

Η μεμονωμένη μέτρηση των BOD και COD δεν παρέχει όλες τις απαιτούμενες πληροφορίες σχετικά με το είδος του οργανικού ρυπαντικού φορτίου.

Προσδιορίζεται επιπλέον ο λόγος BOD/COD ($\text{max}=1$) για την κατάλληλη μέθοδο επεξεργασίας. Αν $\text{BOD/COD} \geq 0,5 \rightarrow$ απόβλητα εύκολα επεξεργάσιμα. Αν $\text{BOD/COD} < 0,3$, τα απόβλητα ίσως περιέχουν τοξικά στοιχεία. Ο λόγος BOD/TOC αντίστοιχα ποικίλει από 1,2 έως 2,0 για ανεπεξεργάσιμα.

Συσχετίσεις μεταξύ BOD, COD και TOC

	BOD / COD	BOD / TOC
Ανεπεξεργάσιμα απόβλητα	0,3 - 0,8	1,2 - 2
μετά από πρωτοβάθμια	0,4 - 0,6	0,8 - 1,2
εκροή	0,1 - 0,3 ¹	0,2 - 0,5 ^θ
¹ CBOD/COD		
^θ CBOD/TOC		

Άζωτο:

- ↳ Ολικό άζωτο (Total Nitrogen, TN): διακρίνεται σε ανόργανο άζωτο (Total Inorganic Nitrogen, TIN), το οποίο περιλαμβάνει τα νιτρώδη (NO_3^-) και τα νιτρικά (NO_2^-), των αμμωνία (NH_3) και το αμμωνιακό ιόν (NH_4^+).
- (TIN) →
- (TON) → Διακρίνεται και σε οργανικό άζωτο (Total Organic Nitrogen, TON) το οποίο αποτελείται από πρωτεΐνες, αμινοξέα και αμινοσακχαρίτες και μπορεί να είναι διαλυτό ή σε σωματιδιακή μορφή.
- (TKN) → Το αμμωνιακό και το οργανικό άζωτο αποτελούν το ολικό άζωτο Kjeldahl (TKN), που προσδιορίζεται με τη μέθοδο του Kjeldahl. Το TKN έχει για φρέσκα ανεπεξέργαστα λύματα ρυπαντικό φορτίο που κυμαίνεται από 35-100 mg/L ή 10 gr/κατ/ημέρα. Για ευαίσθητους φυσικούς αποδέκτες πρέπει ~~απ~~ $TN < 3,0 \text{ mg/L}$ για την αποτροπή του ευτροφισμού.

• ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ:

Μετρώντας την ποσότητα που απορροφάτε στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος από ένα νέφος ατόμων μπορούμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά το προς ανάλυση στοιχείο.

- Οργανολογία φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS): Τα μήτρα του δείγματος διίστανται σε άτομα και παράγουμε μόνο ατομικά φάσματα. Για την ατομοποίηση του δείγματος προσφέρεται θερμότητα (φλόγα ή φούρνος γραφίτη). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, που προέρχεται από κατάλληλη εξειδικευμένη για κάθε στοιχείο πηγή φωτός. Η απορρόφηση σύμφωνα με τον νόμο Lambert-Beer είναι ανάλογη της συγκέντρωσης και με βάση αυτή παίρνουμε ποσοτικά αποτελέσματα.

↳ ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από:

1. Πηγή ακτινοβολίας (αλλάζει ανάλογα το στοιχείο)
2. Τμήμα ατομοποίησης του δείγματος
3. Μονοχρωμάτορα
4. Ανιχνευτή

1] Καθοδικές λυχνίες ή λάμπες κοίτης καόδου

- Λυχνίες εκκίνησης χωρίς ηλεκτρόδια (για πολύ πεντικά στοιχεία)
- Πηγές συνεχούς ακτινοβολίας (λάμπες H ή δευτερίου)

2] - Φλόγα: Η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού για την παραγωγή φλόγας εξαρτάται από την απαιτούμενη T για την ατομοποίηση του δείγματος. (ατομοποιείται μόνο το 10% του δείγματος).

- Φούρνος γραφίτη: Καλό για την ανάλυση και μικρών ποσοτήτων. Το δείγμα εισάγεται σε σωλήνα από γραφίτη ο οποίος θερμαίνεται με ρεύμα. Το δείγμα υφίσταται ψήνωση (100°C), αποψύξη ($400^{\circ}-1000^{\circ}$) και τέλος ατομοποίηση ($1400^{\circ}-3000^{\circ}\text{C}$).

3] Μονοχρωμάτορας: Για καθοδική λυχνία εκπέμπει ένα φάσμα από σπόμενες για κάθε ^{στοιχείο} ~~ατομ~~, πρέπει η απαιτούμενη φασματική γραμμή να απομονωθεί με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα μικρού πλάτους ζώνης.

Ποσοτική Ανάλυση με AAS

- Χαρακτηριστική συκέντρωση: ορισμένες φορές αποκαλείται «ευαισθησία», είναι εξ' ορισμού η συκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου σε mg/l η οποία απαιτείται για να δώσει ποσοστιαία απορρόφηση 1%. Επομένως:

$$\text{χαρακτηριστική συκέντρωση} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{συκέντρωση προτύπου} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{\text{μέτρούμενη απορροφητικότητα}}$$

0.0044 $\hookrightarrow (0.0044 \text{ απορροφητικότητα})$

- Όριο ανίχνευσης: αφορά την ελάχιστη μετρήσιμη συκέντρωση του στοιχείου. Η ελάχιστη μετρήσιμη συκέντρωση μπορεί να καθοριστεί από την χαρακτηριστική συκέντρωση και από τη σταθερότητα του σήματος απορρόφησης. Ένα ασταθές ή θορυβώδες σήμα κάνει πιο δύσκολη την διάκριση των μικρών αλλαγών στην απορρόφηση λόγω μικρών διαφορών συγκεντρώσεων. Το όριο ανίχνευσης δίνει μια ένδειξη για τη χαμηλότερη συκέντρωση που μπορεί να μετρηθεί για κάποιο στοιχείο και ορίζεται ως η συκέντρωση που θα δώσει απορρόφηση τριπλάσια του βασικού θορύβου.

• Χρωματογραφία: Τεχνική διαχωρισμού, που στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δύο φάσεων. (στατική φάση-κινητή φάση).

↳ Στατική φάση: Η φάση αυτή παραμένει σταθερή μέσα στη στήλη,

* ουσιαστικά η κινητή φάση

είναι συνήθως ένα υγρό μεγάλου ιξώδους, χημικά

προκαλεί μετατόπιση των συστατικών

δεσμευμένο στο εσωτερικό ενός τριχοειδούς σωλήνα,

ενός μείγματος σε διαφορετικές θέσεις

ή στην επιφάνεια στερεών σωληνακτιδίων με τα οποία

έχει πληρωθεί η στήλη.

έχει πληρωθεί η στήλη.

αποτελέσματα του

↳ Κινητή φάση: * Διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθε-

διαχωρισμού τους.

ρης φάσης. Η κινητή φάση στη χρωματογραφία είναι ο

διαλύτης που κυεύεται μέσα στη στήλη και είναι υγρό ή

αέριο.

↳ ΒΑΣΙΚΟΤΕΡΑ ΕΙΔΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Liquid ^{solid} chromatography

1) Χρωματογραφία υγρού-στερεού ή προσρόφησης (LSC): Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης είναι κυρίως η αλουμίνα και το διοξείδιο του πυριτίου, που έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο και χημικά ευεργές επιφάνειες. Λίγα υλικά κατάλληλα για τη δουλειά αυτή. Η συνθετική κατανομή εξαρτάται συχνά από την ολική συγκέντρωση ~~αυτή η φάση είναι σταθερή και η κινητή φάση είναι το υγρό που διέρχεται μέσα από την στήλη~~

2) Χρωματογραφία υγρού-υγρού ή κατανομής (LLC): Η ακίνητη φάση αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα ενός υγρού, που βρίσκεται στην επιφάνεια ενός αδρανούς πορώδους στερεού. Η μέθοδος βρίσκει πολλές εφαρμογές εφότιας του μεγάλου συνδυασμού υγρών που είναι κατάλληλα. Ο συνθετικός κατανομή γι' αυτά τα συστήματα είναι σχεδόν ανεξάρτητος της ολικής συγκέντρωσης κι έτσι οι διαχωρισμοί που επιτυγχάνονται είναι αρκετά καλοί.

3) Χρωματογραφία αερίου-στερεού (GSC): Στο παρελθόν παρουσίαζε τα ίδια προβλήματα με την LLC, μελέτες όμως με νέα είδη στερεών φάσεων έχουν επεκτείνει τις εφαρμογές αυτής της τεχνικής.

4) Χρωματογραφία αερίου-υγρού (GLC): Η χρησιμότερη και η πιο ευέλικτη μέθοδος διαχωρισμού, εφερι επανέστατου στην οργανική χημεία.
Πρόβλημα αποτελεί ότι τα διάφορα συστατικά του μείγματος θα πρέπει να έχουν μια εύση ατμών τουλάχιστον μικρά του σε θερμοκρασία της στήλης.
Το μέγεθος των δειγμάτων είναι από 1 μg μέχρι 100 μg. Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να ανιχνευτούν 10^{-15} g ουσίας

5) Χρωματογραφία ιοντοαυτοαλλαγής:

6) Χρωματογραφία σε χαρτί.

7) Χρωματογραφία λεπτής ποιβάδας (TLC)

8) Self filtration.

9) Ηλεκτροφόρηση συνεχούς ρεύματος.

• ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ:

Οι θεωρητικές αρχές που θα αναφερθούν παρακάτω, εφαρμόζονται σε όλα τα είδη της χρωματογραφίας.

Ένα μόριο του δείγματος θα βρίσκεται είτε συνακίνητη φάση, οπότε θα παραμένει στάσιμο, είτε συν κινητή φάση, οπότε θα κινείται με την ταχύτητα της.

Συνεπώς, η κίνητη φάση δρα σαν ένα φέρον συστατικό που εκτελεί τη μεταφορά, η δε ακίνητη φάση σαν ένας επιβραδυντής.

- Ισορροπία Κατανομής: η κατανομή των μορίων ενός δείγματος ^{δύο} μεταξύ ~~φάσεων~~ ^{φάσεων} ~~ελέγχεται~~ ^{ελέγχεται} από μια σταθερά ισορροπίας που ονομάζεται συντελεστής κατανομής και συμβολίζεται με K. Οι συγκεντρώσεις της ουσίας στις δύο φάσεις και ο συντελεστής κατανομής συνδέονται μεταξύ τους από το νόμο της κατανομής.

$$K = \frac{C_s}{C_M} \quad \text{όπου: } S \text{ και } M \text{ δείκτες που αναφέρονται στην κίνητη (mobile) και στην ακίνητη (stationary) φάση.}$$

Σε μια δυναμική ισορροπία (τα μόρια της ουσίας θα κινούνται γρήγορα από τη μια φάση στην άλλη και αντίστροφα), το κλάσμα του ολικού χρόνου κατά το οποίο ένα μόριο βρίσκεται στην κίνητη φάση, σχετίζεται με το κλάσμα του ολικού πληθυσμού των μορίων που βρίσκονται στην κίνητη φάση.

$$= \frac{\text{Αριθμός μορίων στην κίνητη}}{\text{Ολικός αριθμός μορίων}} = \frac{C_M \cdot V_M}{C_M V_M + C_s V_s} = \frac{1}{1 + K V_s / V_M} = \frac{1}{1 + K'}$$

όπου $K' = K V_s / V_M$, παράγοντας χωρητικότητας $= \frac{C_s V_s}{C_M V_M}$

- Ταχύτητα μετακίνησης: αν πολλ/σουμε την παραπάνω εξίσωση με τη γραμμική ταχύτητα u της κινητής φάσης, θα βρούμε την ταχύτητα μετακίνησης ενός μορίου του δείγματος.

$$\text{Ταχύτητα μετακίνησης} = u \cdot \frac{1}{1 + K'}$$

- Χρόνος κατακράτησης: ο χρόνος που χρειάζεται ένα σωματίδιο για να διατρέξει όλο το μήκος (L) της χρωματογραφικής στήλης.

$$\hookrightarrow t_R = \frac{\text{μήκος}}{\text{ταχύτητα}} = \frac{L}{u} (1+k') = t_M (1+k')$$

όπου: t_M είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένα μόριο της κινητής φάσης για να διατρέξει όλο το μήκος της στήλης χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτήν.

- Όγκος κατακράτησης: είναι συχνά βολικότερο να μετρήσουμε τον όγκο της κινητής φάσης που χρειάζεται για την πλήρη έκλυση των συστατικών του δείγματος. Αν η ογκομετρική ταχύτητα ροής της κινητής φάσης, F , είναι σταθερή τότε ο όγκος κατακράτησης V_R δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \hookrightarrow V_R &= t_R \cdot F \\ \Rightarrow V_R &= t_M (1+k') \cdot F = V_M (1+k') = V_M + K V_S \end{aligned}$$

όπου: V_M είναι ο όγκος της κινητής φάσης που περιέχεται στη στήλη σε μια δεδομένη στιγμή ή αλλιώς ο κενός χώρος της στήλης που αφήνει η ακίνητη φάση.

Αν η στατική φάση είναι στερεή το V_S μετατρέπεται σε μοιάδες επιφάνειας (προσρόφηση) ή σε ικανότητα ιοντοανταλλαγής ή σε άλλη κατάλληλη μονάδα.

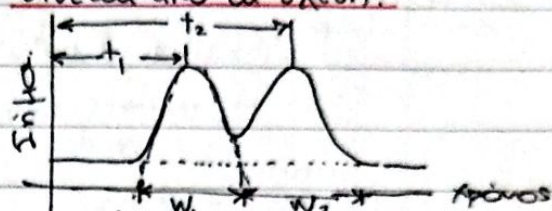
- Σχετική συγκράτηση: συγκρίνουμε τους χρόνους κατακράτησης των συστατικών του δείγματος με τους χρόνους κατακράτησης γνωστών πρότυπων ουσιών στις ίδιες συνθήκες. Πριν πάρουμε το λόγο των χρόνων είναι απαραίτητο να αφαιρέσουμε από αυτούς το χρόνο που χρειάζεται το "φέρων" σωματίδιο για να διατρέξει όλο το μήκος της στήλης.

$$\hookrightarrow \alpha = \frac{t_R - t_M}{t_R^* - t_M} = \frac{V_R - V_M}{V_R^* - V_M} = \frac{K}{K^*}$$

όπου: αστερίσκος αναφέρεται στην πρότυπη ουσία.

- Διαχωριστική ικανότητα R : η ικανότητα μιας χρωματογραφικής στήλης να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος με παρόμοιο χημικό χαρακτήρα. Η διαχωριστική ικανότητα, R , δύο κορυφών που έχουν χρόνους κατακράτησης t_1 και t_2 και πλάτη W_1 και W_2 δίνεται από τη σχέση:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$



Αν $R > 1,5$: έχουμε διαχωριστική ικανότητα γραμμής βάσης, που αντιστοιχεί στον τέλει διαχωρισμό δύο κορυφών ίδιου μεγέθους. Αν $R = 1,0$ οι κορυφές επικαλύπτονται σε ποσοστό 2% και ο διαχωρισμός θεωρείται επαρκής για αναλυτικούς σκοπούς.

- Εξίσωση ύψους πλάκας: ύψος πλάκας είναι η σταθερά αναλογίας μεταξύ διακύφανσης, σ^2 της ζώνης και της απόστασης που έχει διανύσει x . Το όνομα προέρχεται από τη θεωρία της απόστασης, στην οποία ο διαχωρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διακριτά τμήματα που καλούνται πλάκες. Το ύψος πλάκας είναι περίπου το μήκος της στήλης που απαιτείται για την ισορροπία της διαλυμένης ουσίας μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Όσο μικρότερο το ύψος πλάκας, τόσο στενότερη η ζώνη της ουσίας. Η ικανότητα μιας στήλης να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος βελτιώνεται με τη μείωση του ύψους πλάκας. Διαφορετικές ουσίες εξαιτίας του διαφορετικού συντελεστή διάχυσης έχουν διαφορετικό ύψος πλάκας. Το ύψος πλάκας ^(H) είναι ανάλογο με τη διακύφανση της χρωματογραφικής κορυφής: Όσο μικρότερο το ύψος πλάκας τόσο στενότερη η κορυφή. Η εξίσωση Van Deemter μας δείχνει με ποιον τρόπο η στήλη και η ταχύτητα ροής επηρεάζουν το ύψος πλάκας.

$$H = A + \frac{B}{u_x} + C u_x$$

όπου: u_x είναι η γραμμική ταχύτητα ροής
 A, B, C σταθερές για μια δεδομένη στήλη και στατική φάση.

Η εξίσωση Van Deemter δείχνει ότι υπάρχουν μηχανισμοί διερείνους της κορυφής, οι οποίοι είναι ανάλογοι της ταχύτητας ροής, αντιστρόφως ανάλογοι ή και ανεξάρτητα της ταχύτητας ροής.

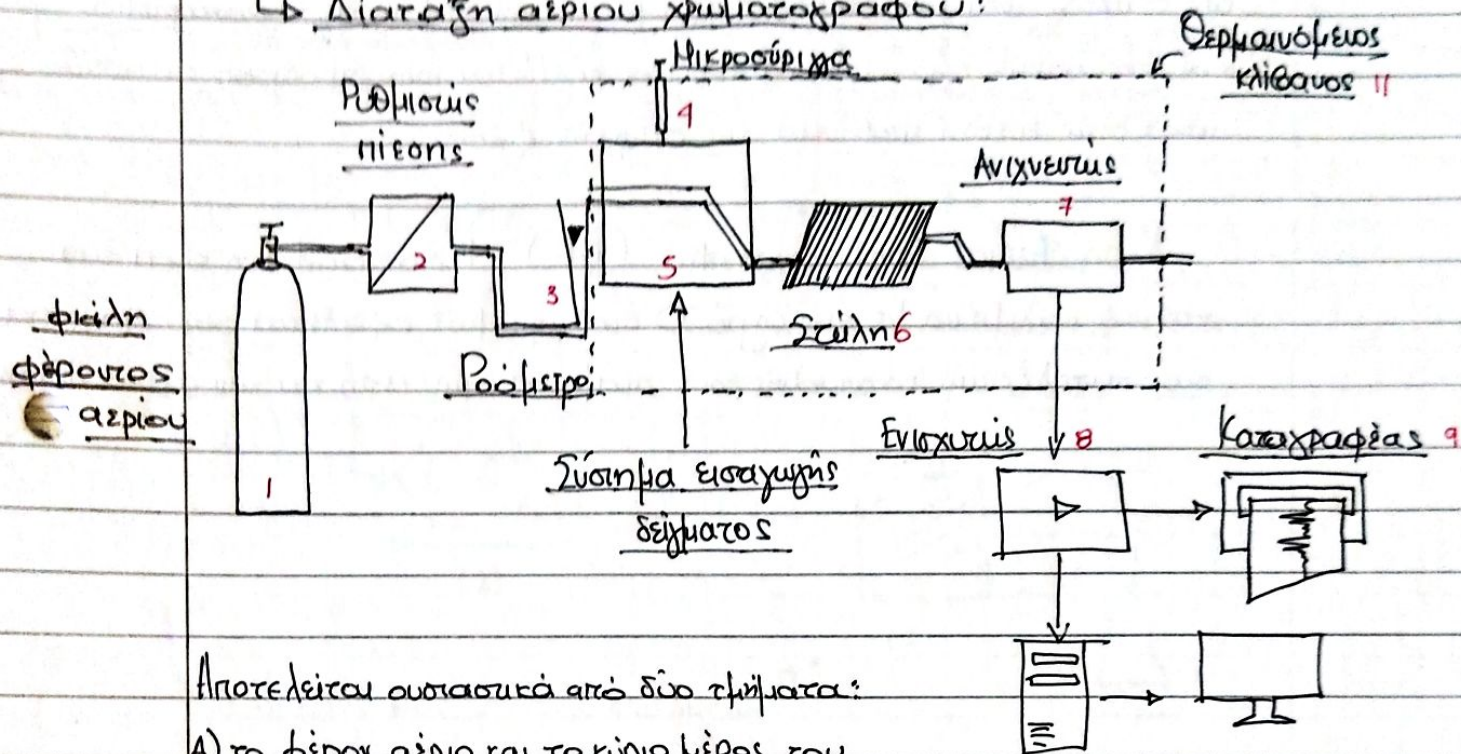
- Διαμήκης διάχυση ~~Διαμήκης~~: ο όρος B/ux προκύπτει από τη διαμήκη διάχυση. Όσο μεγαλύτερη η γραμμική ροή, τόσο λιγότερο χρόνο παραμένει η ουσία στη στήλη και τόσο μικρότερη είναι η διεύρυνση της κορυφής λόγω διάχυσης. Όταν εισάγεται μια στενή, σε σχήμα δίσκου, ζώνη ουσίας στο κέντρο μιας στήλης, αυτή διευρύνεται αρχά καθώς τα μόρια της διαχέονται από ^{των} υψηλή συγκέντρωση της ζώνης σε περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης. Η διεύρυνση οφείλεται στην διαμήκη διάχυση.

- Καθορισμένος χρόνος εξισορρόπησης μεταξύ φάσεων: Ο όρος C_{ux} προέρχεται από τον καθορισμένο χρόνο που απαιτείται για να εξισορροπηθεί η ουσία μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Όσο μικρότερη είναι η γραμμική ροή τόσο πιο ολοκληρωμένη είναι η εξισορρόπηση και τόσο μικρότερη η διεύρυνση της ζώνης.

- Πολλαπλές διαδρομές ροής: ο όρος A . Επειδή ορισμένες διαδρομές ροής έχουν μεγαλύτερο μήκος από άλλες, τα μόρια που εισέρχονται στη στήλη την ίδια χρονική στιγμή, από τα αριστερά, ελαύνονται σε διαφορετικούς χρόνους από τα δεξιά. Όσο μικρότερα τα σωματίδια της στατικής φάσης τόσο λιγότερο σημαντικό είναι το πρόβλημα.

- ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ: χρησιμοποιείται σήμερα για την ανάλυση πυρηνικών και ημιπυρηνικών ουσιών σε περιβαλλοντικά δείγματα, τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποίησης κλπ.

↳ Διάταξη αέριου χρωματογράφου:



Αποτελείται ουσιαστικά από δύο τμήματα:

- Α) το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου όπου γίνεται ο διαχωρισμός
- Β) το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

↳ Διαδικασία:

- 1) Το φέρον αέριο από την φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιζέες παροχής οδηγείται στη στήλη.
- 2) Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης.
- 3) Τα συστατικά του δείγματος σπινταρίζονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται.
- 4) Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και τα σήματα ως ανιχνεύσεις καταγράφονται από το καταγραφικό ή οδηγούνται σε υπολογιστή.

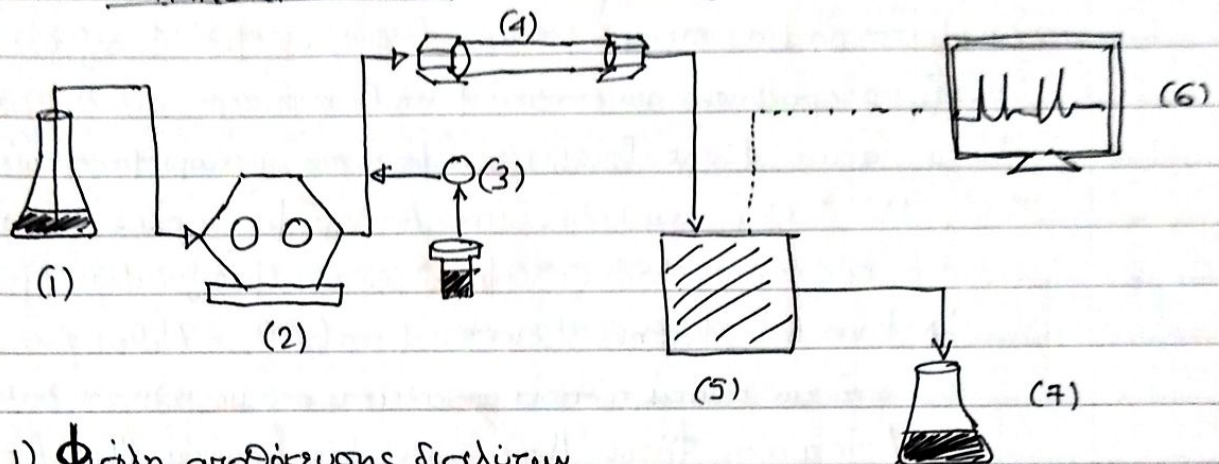
• ΕΙΔΗ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ:

↳ Στερεά Αέρια Χρωματογραφία (GSC): το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι μια στερεή φάση με ενεργή επιφάνεια. Ο διαχωρισμός των συστατικών του αερίου βεβαιώνεται στην προσρόφιση αυτών πάνω στην ενεργή επιφάνεια της στερεής φάσης.

Υγρά Αέρια Χρωματογραφία (GLC): Η στατική φάση είναι ένα στερεό καλυμμένο με ένα υγρό. Ο διαχωρισμός οφείλεται στην διαφορά των αποτελεσμών κατανομής ανάμεσα στην υγρή και την αέρια φάση.

- ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ Η ΑΠΟΔΟΣΗΣ (HPLC): Η HPLC αποτελεί εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας. Χρησιμοποιεί μεγάλες πιέσεις μέχρι και $(100 \text{ MPa} = 1000 \text{ bar})$, οι οποίες είναι απαραίτητες, καθώς γίνεται χρήση μικρόκοκκων υλικών πλήρωσης (σύνθετες μέγεθος σωματιδίων $3-5 \mu\text{m}$). Επιτυγχάνονται έτσι καλύτεροι και ταχύτεροι διαχωρισμοί μιγμάτων.

↳ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ HPLC: (τυπική διάταξη)



- 1) Φιάλη αποθήκευσης διαλύτων
- 2) Αντλία υψηλής πίεσης
- 3) Μονάδα εισαγωγής δείγματος (ειδική βαλβίδα)
- 4) Χρωματογραφική στήλη
- 5) Ανιχνευτής
- 6) Σύστημα καταγραφής και αποθήκευσης αποτελεσμάτων
- 7) Δοχείο συλλογής αποβλήτων.

Η προώθηση του διαλύτη (κινητή φάση) διαμέσου του υλικού πλήρωσης της στήλης (στατική φάση) επιτυγχάνεται με τη χρήση αντλίας υψηλής πίεσης. Στην χρωματογραφική στήλη λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του δείγματος. Πολλά συστήματα περιλαμβάνουν κι έναν φούρνο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Η διεργασία του χρωματογραφικού διαχωρισμού αρχίζει με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη με τη βοήθεια ειδικής βαλβίδας. Κάθε ένα από τα συστατικά του δείγματος εκλύεται και εμφανίζεται ως κορυφή στο σύστημα καταγραφής. Η απόκριση του ανιχνευτή είτε καταγράφεται σε χαρτί, είτε απεικονίζεται σε οθόνη και αποτελεί το χρωματογράφημα διαχωρισμού, ενώ η αποθήκευση των αναλυτικών δεδομένων γίνεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

• ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ:

- 1) Προσρόφηση
- 2) Κατανομή
- 3) Ιονταλλαγή
- 4) Αποκλεισμός μεγέθους

• ΕΙΔΗ HPLC:

- Χρωματογραφία προσρόφησης: Ο διαχωρισμός βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης στη στατική φάση. Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις είναι ηλεκτροστατικές φύσης. Βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό ουσιών με παρόμοια δομή, αλλά διαφορετική πολικότητα. Ανάλογα με τη σχέση πολικότητας στατικής και κινητής φάσης έχουμε 2 είδη χρωματογραφίας προσρόφησης.

↳ Κανονικές φάσεις: Η στατική φάση (SiO_2 ή Al_2O_3) είναι πολικότερη από την κινητή, η οποία αποτελείται από μη-πολικές διαλύτες (π.χ. εξάνιο).

↳ Αντίστροφες φάσεις: Η πιο διαδεδομένη τεχνική HPLC. Η στατική φάση η οποία είναι λιγότερο πολική από την κινητή, αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου, συζευγμένο με διάφορες ομάδες, όπως αλκύλια, φαινύλια, διόλες, αμινομάδες, κυανομάδες κ.α. ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα ή νερό.

- Χρωματογραφία κατανομής: Ο διαχωρισμός σπρίζεται στη διαφορετική κατανομή των ουσιαστικών ενώσεων μεταξύ κινητής και υψηλής στατικής φάσης, εφαρμόζεται στην ανάλυση ομόλογων, μη ιοντικών ενώσεων. Προσφέρει μεγαλύτερα πλεονεκτήματα από την χρωματογραφία προσρόφησης.

- Χρωματογραφία ιονταλλαγής: Ο διαχωρισμός βασίζεται στις ηλεκτροστατικές επιδράσεις μεταξύ των αναλυόμενων ιόντων και των φορτισμένων ομάδων της στατικής φάσης.

- Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους: Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μέγεθος και το σχήμα των μορίων των αναλυόμενων ενώσεων. Μεγάλα μόρια εξέρχονται πρώτα από τη στήλη, ενώ τα μικρά εξέρχονται στους πόρους των σφαιριδίων της στατικής και εξέρχονται αργότερα.

Υπολογιστικές μέθοδοι Εκτίμησης της σταθεράς Henry.

Οι Hine και Mookerjee έχουν προτείνει μια μέθοδο για τον υπολογισμό της αδιάστατης σταθεράς Henry για ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, κατά την οποία οι διάφορες δομικές ομάδες/τμήματα των ενώσεων θεωρείται ότι έχουν συγκεκριμένη συνεισφορά στην τιμή της σταθεράς Henry. Η σταθερά K_H στους (25°C) μπορεί να υπολογιστεί με απλή άθροιση των συνεισφορών που έχουν οι διάφορες δομικές ~~ομάδες~~ μονάδες (δεσμοί) που την αποτελούν.

$$\log K_H' = a_1(A_1) + a_2(A_2) + \dots + a_n(A_n)$$

όπου: a_i = συχνότητα εμφάνισης δομικής μονάδας

A_i = συντελεστής συνεισφοράς δομικής μονάδας + βιβλιογραφία.

Σταθερά Henry:

Η κατανομή μιας ένωσης σε ένα σύστημα αποτελούμενο από μια αέρια και μια υδατική φάση σε ισορροπία, περιγράφεται από το συντελεστή κατανομής αέρα-νερού, ο οποίος είναι γνωστός και ως σταθερά του Henry. Ως σταθερά Henry ορίζεται ο λόγος της συχέτρωσης μιας ένωσης στην αέρια φάση προς την συχέτρωση αυτής στην υδατική φάση, υπό συνθήκες ισορροπίας. Η συχέτρωση των ενώσεων στην αέρια και στην υδατική φάση δίνονται συνήθως υπό τη μορφή της μερικής πίεσης P_i (atm) και της μοριακότητας C_w ~~(mol/L)~~ αντίστοιχα. $\psi(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$$K_H = \frac{P_i}{C_w}$$

$$K_H' = \frac{C_a}{C_w}$$

Αν η συχέτρωση στην αέρια εκφραστεί χρησιμοποιώντας την μοριακότητα $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ τότε παίρνουμε την λεγόμενη αδιάστατη σταθερά Henry K_H' .

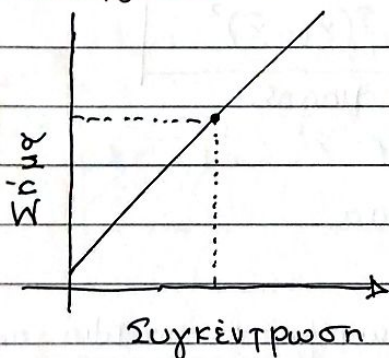
Οι K_H και K_H' σχετίζονται άμεσα αν λάβουμε υπόψη το νόμο των ιδανικών αερίων για τη μετατροπή της μερικής πίεσης της ένωσης στην ατμόσφαιρα (σε atm) σε συχέτρωση (σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). $[P_i = (n_i/V)RT \Rightarrow P_i = C_w RT]$: $K_H' = \frac{K_H}{RT}$.

• ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ (ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ) ΣΤΗΝ ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Βαθμονόμηση: είναι η διαδικασία προσδιορισμού της σχέσης μεταξύ ενός μετρούμενου σήματος και της συγκέντρωσης του αναλυτή που προκαλεί αυτό το σήμα.

Κατασκευή διαγράμματος βαθμονόμησης:

- Λαμβάνεται ένας αριθμός δειγμάτων στα οποία η συγκέντρωση του αναλυτή είναι γνωστή (πρότυπα βαθμονόμησης). Τα πρότυπα μετρώνται με το αναλυτικό όργανο υπό τις ίδιες συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση των άγνωστων δειγμάτων. Από τις τιμές που προκύπτουν κατασκευάζεται το διάγραμμα βαθμονόμησης που συνδέει τη συγκέντρωση του αναλυτή με το σήμα του αναλυτικού οργάνου.



- Σημασία έχει στην καμπύλη να εγκρίσουμε την τιμή ενός τυφλού δείγματος. Το τυφλό δεν περιέχει προσεθήμενο αναλυτή αλλά περιέχει τον ίδιο διαλύτη που περιέχουν τα άγνωστα δείγματα και υπόκειται στην ίδια αναλυτική διαδικασία με αυτά. Κατά τη μέτρηση του τυφλού το σήμα μπορεί να μην είναι μηδέν. Το σήμα αυτό υπόκειται σε σφάλματα, όπως και τα υπόλοιπα σημεία του διαγράμματος. Είναι λάθος να αφαιρούμε την τιμή του τυφλού από τις τιμές των προτύπων πριν σχεδιάσουμε την καμπύλη βαθμονόμησης.

- Τα γραμμικά διαγράμματα βαθμονόμησης περιγράφονται από την:

$$y = a + bx$$

Όπου: b είναι η κλίση της ευθείας

a το σημείο όπου η ευθεία τέμνει το y'g (αποτέλεσμα)

* το σημείο $(\bar{x}, \bar{y})$ είναι γνωστό ως κέντρο βάρους όλων των σημείων

- Για να προσδιορίσουμε αν το διάγραμμα είναι γραμμικό υπολογίζουμε τον συντελεστή συσχέτισης: η τιμή του δίνεται από την σχέση:

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

κυμαίνεται από -1 (τέλεια αρνητική συσχέτιση) έως 1 (τέλεια θετική συσχέτιση).
Όταν δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του x και του y η τιμή του r είναι κοντά στο 0 .

- Στην περίπτωση που τα δεδομένα σχετίζονται με γραμμική σχέση πρέπει να προσδιορίσουμε ποιά είναι αυτή, δηλαδή να χαράξουμε την ευθεία αυτή.

Αυτό γίνεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Αν $y = a + bx$

τότε:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Η ευθεία αυτή ονομάζεται ευθεία παλινδρόμησης.

- Σφάλματα στην κλίση και τον αποτέμνασμα:

Τυχαία σφάλμα:

$$\hookrightarrow S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

χωρίζοντας την τιμή υπολογίζουμε τυπικές αποκλίσεις S_a και S_b .

Τυπική απόκλιση για την κλίση:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Τυπική απόκλιση για τον αποτέμνασμα:

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Όρια εμπιστοσύνης:

$$b \pm t_{(n-2)} \cdot S_b$$

$$a \pm t_{(n-2)} S_a$$

όπου: t = τιμή που λαμβάνεται στην επιθυμητή σιωδλη εμπιστοσύνης και σε $(n-2)$ βαθμούς ελευθερίας.

- Ο προσδιορισμός του συνολικού σφάλματος:

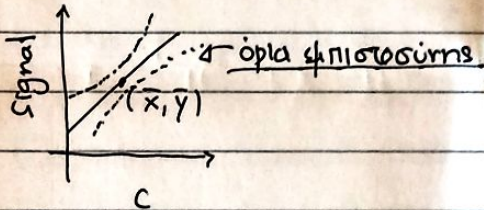
Για την τιμή x :
$$S_{x_0} = \frac{sy/x}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

↓
τυπική απόκλιση
για την τιμή x_0

Σε αρκετές περιπτώσεις ο αναλυτής θα βάλει m μετρήσεις για να προσδιορίσει την τιμή y_0 . Τότε η τυπική απόκλιση για την x_0 γίνεται από τη σχέση:

$$S_{x_0} = \frac{sy/x}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Όρια εμπιστοσύνης για την x_0 : από τη σχέση $x_0 \pm t_{(n-2)} S_{x_0}$ με $(n-2)$ βαθμούς ελευθερίας.



- Ευαισθησία μεθόδου δίνεται από την κλίση του διαγράμματος βαθμονόμησης.

$$S = \frac{dy}{dx}$$

- Όριο ανίχνευσης (LOD):

- απόλυτο όριο ανίχνευσης: η μικρότερη ποσότητα μιας ουσίας σε mg, ng, pg που μπορεί να ανιχνεύσει μια μέθοδος.
- σχετικό όριο ανίχνευσης: η μικρότερη συγκέντρωση μιας ουσίας, συνήθως σε ppm, mg/ml ή mg/g σε ένα διάλυμα που ανιχνεύεται με μια μέθοδο.
- υπόβαθρο σήματος: ενδείξεις οργάνου για μέτρηση δείγματος αναφοράς.
- θόρυβος σήματος: απότομες και ακανόνιστες διακυμάνσεις των ενδείξεων.

ενδείξη LOD
③



Το όριο ανίχνευσης ενός αναλυτή περιγράφεται ως η συγκέντρωση που δίνει ικανοποιητικά διαφορετικό σήμα από το σήμα του τυφλού ή το σήμα υποβάθρου. Έχει επικρατήσει να ορίζεται ως ένα σήμα ίσο με το σήμα του τυφλού συν τρεις φορές την τυπική απόκλιση της μέτρησης του τυφλού.

↳ όριο ανίχνευσης $\gamma_B + 3s_{\text{blind}}$

- Όριο ποσοτικής αποτίμησης (LOQ): το κατώτερο όριο για ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό. Προτείνεται η σχέση:

$$\text{LOQ} = \gamma_B + 10s_B$$

• ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΛΤΟΜΕΝΩΝ:

Το σφάλμα (error) E , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της πειραματικής και της αληθινής τιμής.

- Η αριθμητική διαφορά μεταξύ πειραματικής και αληθινής τιμής ονομάζεται απόλυτο σφάλμα (absolute error):

$$E = x_i - \mu, \text{ όπου } x_i \text{ είναι η πειραματική τιμή}$$

μ είναι η πραγματική τιμή.

- Αφού η σημασία του σφάλματος εξαρτάται από το μέγεθος της ποσότητας, είναι χρήσιμη η συσχέτιση των δύο ποσοτήτων με τη μορφή ενός λόγου που, σχετικού σφάλματος (relative error E_r):

$$E_r = E/\mu = (x_i - \mu)/\mu$$

Συνήθως εκφράζεται ως σφάλμα επί τοις εκατό.

- Κατανομή Συχνοτήτων: Οι αριθμητικές τιμές πλήθους μετρήσεων κατατάσσονται σε διαδοχικές κλάσεις. Η κλάση περιλαμβάνει τις μετρήσεις που βρίσκονται μεταξύ δύο οριακών τιμών, η διαφορά των οποίων Δx είναι η ίδια (κατά κανόνα) σε όλες τις κλάσεις.

- Συχνότητα f της κλάσης: ονομάζεται το πλήθος των μετρήσεων που ανήκει σε κάθε κλάση.

- Σχετική συχνότητα f_R της κλάσης: ονομάζεται το πηλίκο της f με το (πληθυσμιακό κλάσμα) $\leftarrow$ συνολικός αριθμός μετρήσεων.

- Η απεικόνιση του πληθυσμιακού κλάσματος ή συχνότητας των τιμών ενός μεγάλου αριθμού N μετρήσεων στο ίδιο δείγμα σε " n " κλάσεις αποδίδει χονδρικά την κατανομή των μετρήσεων με τη μορφή ιστογραμμάτων.

- Ισχύουν οι σχέσεις:

$$\sum_{i=1}^n f(x) = N$$

$$\sum_{i=1}^n f_R(x) = 1$$

- Οι κυριότερες χαρακτηριστικές παράμετροι των κατανομών:

A. Παράμετροι θέσης:

- Μέση τιμή: $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$

- Διάμεση τιμή: μιας σειράς μετρήσεων είναι το αποτέλεσμα γύρω από το οποίο κατανέμονται εξίσου όλες οι άλλες τιμές, δηλαδή οι μισές από τις τιμές είναι μεγαλύτερες και οι άλλες μισές μικρότερες.

↳ μετά την διατάξη των τιμών κατά αυξανόμενη τιμή ($x_1 < x_2 < \dots < x_n$)

η διάμεση (ή διχοτόμος) τιμή ($\text{median}(x_i)$) δίνεται από τις σχέσεις:

- $n = \text{περιττός} \rightarrow \text{median}(x_i) = x_{(n+1)/2}$

- $n = \text{άρτιος} \rightarrow \text{median}(x_i) = \frac{x_{n/2} + x_{(n/2)+1}}{2}$

B. Παράμετροι διασποράς:

- Εύρος ή περιοχή τιμών (range, R): στην διατεταγμένη ομάδα:

$$R = x_n - x_1$$

- Τυπική απόκλιση (standard deviation, S): αποτελεί τρόπο έκφρασης της διασποράς των τιμών (ακρίβεια μέτρησης).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

↳ τυπική απόκλιση πληθυσμού: εάν $n \rightarrow \infty$ τότε $S \rightarrow \sigma$.

- Σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation, s_r)

$$s_r = S / \bar{x}$$

- Σχετική τυπική απόκλιση επί τοις εκατό (RSD %).

$$\text{RSD \%} = (S / \bar{x}) \cdot 100\%$$

- Διακύμανση (variance): γνωστή και ως διασπορά ή μεταβλητότητα, είναι ίση με το τετράγωνο της τυπικής απόκλισης ($v = s^2$ ή σ^2).

- Τυπικό σφάλμα (standard error, S.E): Αποτελεί μέτρο της διασποράς της μέσης τιμής από πληθυσμιακό δείγμα σε πληθυσμιακό δείγμα που έχει ληφθεί από την ίδια κατανομή. Ουσιαστικά πρόκειται για την τυπική απόκλιση της μέσης τιμής και δίνεται από την σχέση:

$$S.E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Γ. Παράμετροι συμμετρίας: στην ουσία παρέχουν πληροφορίες ενδεικτικές του κατά πόσο η παρατηρούμενη κατανομή πλησιάζει ή όχι την κανονική κατανομή.

- Ασυμμετρία, g_1 : Αποτελεί μέτρο της συμμετρίας της κατανομής του πληθυσμιακού δείγματος και της απόκλισης της από την κανονική κατανομή. Θετική τιμή ασυμμετρίας υποδηλώνει ασυμμετρία ^{προς τα δεξιά}, αρνητική υποδηλώνει ασυμμετρία προς τα αριστερά, ενώ μηδενική τιμή υποδηλώνει συμμετρική κατανομή.

- Κύρτωση, g_2 : Αποτελεί μέτρο της επιμήκυνσης ή διαπλάτυνσης της κορυφής της κατανομής σε σχέση με την κορυφή της κανονικής κατανομής.

- Όρια εμπιστοσύνης: του μέσου όρου: ορίζονται 2 τιμές που βρίσκονται αριστερά και δεξιά της $\bar{x}$ και καθορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης, δηλαδή την περιοχή των τιμών μέσα στην οποία προβλέπεται με ορισμένη πιθανότητα ότι βρίσκεται η πραγματική τιμή μ (δηλαδή το διάστημα στο οποίο μπορεί να τοποθετωθεί η πραγματική τιμή μ με προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης. Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται συνήθως στα εκατό και καλείται στάθμη εμπιστοσύνης. Για "n" μετρήσεις και σ γνωστό υπολογίζονται από την σχέση:

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

όπου z είναι μεταβλητή που παρέχει την απόκλιση της $\bar{x}$ από τον μ σε μονάδες τυπικής απόκλισης.

Εάν n ή σ είναι άγνωστοι :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_s}{\sqrt{n}}$$

t ή t_{theor} είναι μεταβλητή που αυξάνεται όταν αυξάνεται η στάθμη επιτιστοσύνης και όταν ελαττώνονται οι βαθμοί ελευθερίας.
 $v (v = n - 1)$

- Δοκιμασία Student (σύγκριση πειραματικής $\bar{x}$ και πραγματικής τιμής μ).
Ο υπολογισμός της μέσης τιμής $\bar{x}$ γίνεται συνήθως από μικρό αριθμό αποτελεσμάτων, και γι' αυτό μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την αληθινή μέση τιμή μ .
Ο Gossett όρισε το $t(t_{exp})$ ως:

$$t_{exp} = \frac{|\mu - \bar{x}|}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

Αν $t_{exp} \geq t_{theor}$ τότε η μέση τιμή θεωρείται σημαντικά διαφορετική από την πραγματική (ή αποδεκτή τιμή).

- Απόρριψη αμφίβολης τιμής :

Κριτήριο Q :

$\rightarrow$

$$Q_{exp} = \frac{\text{αμφίβολη τιμή} - \text{πλησιέστερη}}{\text{μεγαλύτερη} - \text{μικρότερη}}$$

Αν $Q_{exp} > Q_{theor}$ τότε η αμφίβολη θεωρείται ως έκτροπη και απορρίπτεται. Αν απορριφθεί μια τιμή το Q κριτήριο προκύπτει από πίνακα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ίδια ομάδα τιμών.

ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

- Λιποφιλία: Συντελεστής κατανομής Οκτανόλης/Νερού, K_{ow}

Οκτανόλη: Προσροιάζει το οργανικό υλικό των σωματιδίων καθώς και το λίπος των οργανισμών.


$$K_{ow} = \frac{[A_{\text{Οκτανόλη}}]}{[A_{\text{Νερό}}]}$$

Είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού της ένωσης Α [καθαρός αριθμός], όπου:
[Α_{Οκτανόλη}], [Α_{Νερό}]: η συγκέντρωση της ένωσης Α στην οκτανόλη και στο νερό αντίστοιχα.

- Υπολογιστικές Μέθοδοι Εκτίμησης του K_{ow}

↳ Μέθοδος των Meylan & Howard «μέθοδος συνεισφοράς Θραυσμάτων»:

- Χρησιμοποιεί εμπειρικά προσδιοριζόμενους:

Συντελεστές συνεισφοράς (f):
για θραύσματα / άτομα

Διορθωτικούς παράγοντες (c):
για την παρουσία ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ λειτουργικών ομάδων.

- Εξίσωση Υπολογισμού K_{ow} :

$$\log K_{ow} = \sum_k n_k \cdot f_k + \sum_j n_j \cdot c_j + 0.23$$

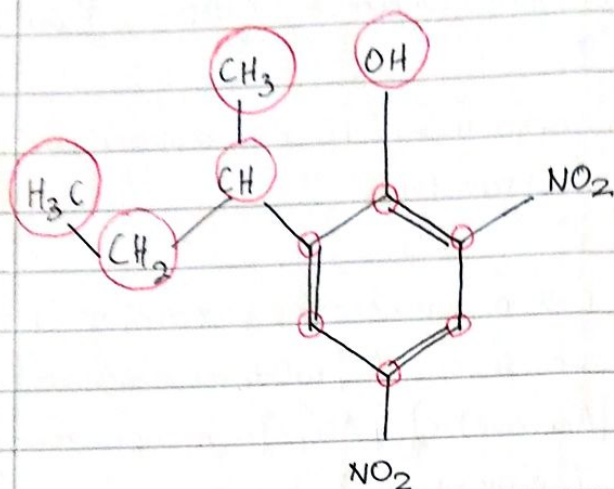
Όπου:

f_k είναι ο συντελεστής συνεισφοράς του θραύσματος k

c_j είναι η τιμή για το διορθωτικό παράγοντα j

n_k και n_j είναι η συχνότητα εμφάνισης για κάθε ένα θραύσμα και για κάθε ένα διορθωτικό παράγοντα αντίστοιχα.

Παράδειγμα 1



• Άθροιση συνεισφορών θραυσμάτων:

Θραύσμα	$f_k \times n_k$	= Συνεισφορά
- CH ₃	$0.55 \cdot 2$	= 1.10
- CH ₂ -	$0.49 \cdot 1$	= 0.49
- CH<	$0.36 \cdot 1$	= 0.36
C _{ar}	$0.29 \cdot 6$	= 1.65
ar-OH	$-0.48 \cdot 1$	= -0.48
ar-NO ₂	$-0.18 \cdot 2$	= -0.36
		total = 2.76

• Συντελεστές διόρθωσης:

$$\text{Συντελεστής } C_i \times n_i = \text{Τιμή}$$

$$o,m,p\text{-NO}_2/-\text{OH} \quad 0.58 \cdot 1 = 0.58$$

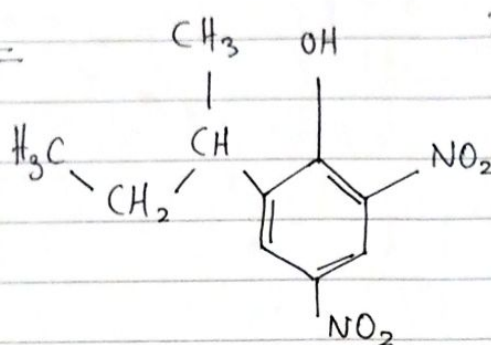
$$+ 0.23$$

$$+ \text{total} = \log K_{ow} = 3.57$$

• Μεθοδολογία για Θραυσμάτια

- Αρχικά κοιτάμε τα στοιχεία που μας δίνονται στο σχήμα, σε συνάρτηση με τον πίνακα Θραυσμάτων.

π.χ.1



2-5-βουτυλ-4,6-δινίτρο-φαινόλη

ατ: αρωματικός υδρογονάνθρακας σε μορφή εξάγωνο με 3 διπλούς δεσμούς οξυγόνου σε δακτύλιο βενζολίου.

- Κοιτάζοντας το NO₂ βλέπουμε το δεσμό του βλέπουμε ότι ενώνεται με υδρογονάνθρακες που είναι αρωματικοί. Έχουμε επομένως:

ατ-NO₂.

- Κοιτάζοντας το CH₃ (το ίδιο και το H₃C) βλέπουμε ότι έχουν έναν δεσμό. Έχουμε επομένως -CH₃.

- Κοιτάζοντας το CH₂ βλέπουμε ότι έχει δύο δεσμούς. Επομένως έχουμε -CH₂-

- Κοιτάζοντας το CH βλέπουμε τρεις δεσμούς. Επομένως -CH<

- Κοιτάζοντας το OH βλέπουμε ότι ενώνεται με υδρογονάνθρακες που είναι αρωματικοί. Επομένως έχουμε ατ-OH

- Επίσης σε κάθε γωνία του αρωματικού δακτύλιου έχουμε έναν αρωματικό δεσμό Car.