



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας

Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός Μεταλλικών Ιχνοστοιχείων σε Καλλυντικές

Κρέμες και στα Δραστικά Συστατικά Αυτών

Άννα Παπαδοπούλου

Επιβλέπων καθηγητής: Χρήστος Κοντογιάννης

Πάτρα, Ιούνιος 2023

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

Προσδιορισμός Μεταλλικών Ιχνοστοιχείων σε Καλλυντικές
Κρέμες και στα Δραστικά Συστατικά Αυτών

Άννα Παπαδοπούλου

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Χρήστος Κοντογιάννης

Καθηγητής Τμήματος Φαρμακευτικής
Πανεπιστημίου Πατρών

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Γιώργος Λαγουμιντζής

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος
Φαρμακευτικής Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Ιούνιος 2023

Στην Οικογένειά μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χρήστο Κοντογιάννη για την επιλογή του θέματος της διπλωματικής εργασίας, και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την διάρκεια της συγγραφής της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και ιδιαιτέρως τον σύζυγό μου, για την στήριξη και την υπομονή του.

Περίληψη

Στην σύγχρονη εποχή η εκτεταμένη χρήση των καλλυντικών προϊόντων έχει δημιουργήσει την ανάγκη εφαρμογής αναλυτικών ελέγχων στην παραγωγή των καλλυντικών, με στόχο την διασφάλιση της ποιότητας των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων, ώστε αυτά να είναι ασφαλή για τους καταναλωτές. Τα μέταλλα, λόγω προσμίξεων που προέρχονται από μια μεγάλη ποικιλία πηγών, όπως ακάθαρτες πρώτες ύλες, διαδικασία παρασκευής, συνθήκες αποθήκευσης κ.α., αλλά και λόγω σκοπούμενης προσθήκης τους, μπορεί να υπάρξουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα καλλυντικά. Μπορεί όμως να αποβούν επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, λόγω της παρατεταμένης έκθεσης σε αυτά, μέσω των καλλυντικών. Στόχος της εργασίας είναι να παρουσιάσει τις περισσότερο εφαρμόσιμες μεθόδους αναλυτικού ελέγχου των καλλυντικών κρεμών για τα μέταλλα. Στην εισαγωγή της εργασίας, γίνεται αναφορά στον ορισμό των καλλυντικών, στην ιστορία, στις μορφές, και στα συστατικά τους. Δίνεται έμφαση στα μέταλλα, στις πηγές προέλευσή τους στα καλλυντικά, στις χρήσεις τους, αλλά και στην απορρόφησή τους από τον ανθρώπινο οργανισμό και στις επιπτώσεις στην υγεία. Αναφέρονται οι νομοθεσίες που έχουν θεσπιστεί για την παρουσία των μετάλλων, και τονίζεται η αναγκαιότητα της χημικής ανάλυσης των καλλυντικών. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται οι κυριότερες τεχνικές προσδιορισμού των μεταλλικών ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιούνται για τις καλλυντικές κρέμες. Το τρίτο κεφάλαιο εστιάζει σε επιστημονικές αναφορές σχετικές με την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων στις κρέμες. Τέλος, γίνεται μια σύγκριση των αναλυτικών τεχνικών που αναφέρθηκαν.

Λέξεις – Κλειδιά

Καλλυντικές κρέμες, Μεταλλικά Ιχνοστοιχεία, FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS, XRF

Determination of Metal Trace Elements in Cosmetic Creams and Their Active Ingredients

ANNA PAPADOPOULOU

Abstract

In modern times, the extensive use of cosmetic products has created the need to apply analytical controls in the production of cosmetics, with the aim of ensuring the quality of raw materials and finished products, so that they are safe for consumers. Metals, due to impurities coming from a wide variety of sources, such as impure raw materials, manufacturing process, storage conditions, etc., but also due to their intentional addition, can exist in very small concentrations in cosmetics. However, they can be harmful to human health, due to prolonged exposure to them, through cosmetics. The aim of the work is to present the most applicable methods of analytical control of cosmetic creams for metals. In the introduction of the paper, reference is made to the definition of cosmetics, their history, forms, and ingredients. Emphasis is placed on minerals, their sources of origin in cosmetics, their uses, but also their absorption by the human body, and their effects on health. Legislations established for the presence of metals are mentioned, and the necessity of chemical analysis of cosmetics is emphasized. In the second chapter, the main techniques used for determining trace metal elements in cosmetic creams are analyzed. The third chapter focuses on scientific reports related to the detection and quantification of metals in creams. Finally, a comparison of the analytical techniques mentioned is made.

Keywords

Cosmetic creams, trace metals, FAAS, ETAAS, ICP-AES, ICP-MS, XRF

Περιεχόμενα

Περίληψη	vi
Abstract.....	viii
Περιεχόμενα.....	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων.....	ix
Κατάλογος Πινάκων.....	xii
Συνοτομογραφίες & Ακρωνύμια.....	xvi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Ο ορισμός και η ιστορία των καλλυντικών.....	1
1.2 Οι μορφές των καλλυντικών.....	3
1.2.1 Οι κρέμες.....	4
1.3 Τα συστατικά των καλλυντικών	4
1.4. Τα μέταλλα.....	5
1.5 Οι πηγές προέλευσης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα καλλυντικά.....	6
1.5.1 Η χρήση των μετάλλων στα καλλυντικά ως χρωστικές.....	13
1.5.2 Η χρήση των μετάλλων στα καλλυντικά ως φίλτρα UV.....	14
1.5.3 Η χρήση των νανοσωματιδίων μετάλλων στα καλλυντικά.....	17
1.6 Η απορρόφηση των μετάλλων από τον ανθρώπινο οργανισμό.....	20
1.7 Οι επιπτώσεις στην υγεία από την έκθεση σε μέταλλα μέσω των καλλυντικών.....	21
1.8 Η Νομοθεσία των καλλυντικών.....	25
1.8.1 Η νομοθεσία στην Ευρωπαϊκή Ένωση.....	26
1.8.2 Η νομοθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής.....	29
1.8.3 Η νομοθεσία στον Καναδά	30
1.8.4 Η νομοθεσία στην Ιαπωνία και την Κίνα.....	31
1.9 Η αναγκαιότητα της χημικής ανάλυσης των καλλυντικών.....	33
2. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	36
2.1 Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	37
2.1.1 Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS)	42
2.1.2 Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (ETAAS ή GFAAS).....	45
2.1.3 Η Φασματοσκοπία απορρόφησης ψυχρού ατμού.....	47

2.2 Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES).....	47
2.2.1 Η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES).....	48
2.3 Η Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS).....	57
2.4 Η Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού	68
2.5 Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ.....	69
3. Η ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ ΚΡΕΜΩΝ.....	80
3.1 Οι μέθοδοι προκατεργασίας των δειγμάτων.....	80
3.1.1 Η υγρή πέψη.....	80
3.1.2 Η ξηρή πέψη.....	81
3.1.3 Η πέψη με μικροκύματα.....	81
3.1.4 Η αραίωση.....	82
3.1.5 Η απ' ευθείας εισαγωγή του δείγματος.....	82
3.1.6 Η γαλακτωματοποίηση.....	83
3.2 Οι εργασίες προσδιορισμού μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε κρέμες.....	83
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ...../.....	162
4.1 Σύγκριση Αναλυτικών Τεχνικών	162
4.2 Μελλοντικές Προοπτικές.....	166

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1 Προβλήματα υγείας που δημιουργούνται από τα Hg, Pb, Cd και Cr στον ανθρώπινο οργανισμό.....	24
Σχήμα 2-1 Αρχή λειτουργίας ατομικής φασματοσκοπίας	37
Σχήμα 2-2 Λυχνία κοίλης καθόδου.....	39
Σχήμα 2-3 Φασματόμετρο απλής (α) και διπλής δέσμης (β).....	40
Σχήμα 2-4 Μονοχρωμάτορας φράγματος (α) και μοχλωμάτορας πρίσματος (β).....	41
Σχήμα 2-5 Δομή φωτοπολλαπλασιαστή.....	42
Σχήμα 2-6 Τυπική διάταξη οργάνου ICP-AES.....	50
Σχήμα 2-7 Εκνεφωτής διασταυρούμενης ροής.....	51
Σχήμα 2-8 Συστοιχία φωτοδιόδων.....	53
Σχήμα 2-9 Ανιχνευτές σύζευξης φορτίου σε φασματόμετρο Echelle.....	54
Σχήμα 2-10 Όρια ανίχνευσης (ppm) των στοιχείων με ICP-OES.....	56
Σχήμα 2-11 Όργανο ICP-MS.....	58
Σχήμα 2-12 Σύστημα εισαγωγής δείγματος με θερμική αποσύνθεση λέιζερ.....	58
Σχήμα 2-13 Τετραπολικός αναλυτής μαζών.....	62
Σχήμα 2-14 Αναλυτής μαγνητικού πεδίου.....	62
Σχήμα 2-15 Αναλυτής χρόνου πτήσης.....	63
Σχήμα 2-16 Αναλυτής παγίδας ιόντων.....	64
Σχήμα 2-17 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου.....	64
Σχήμα 2-18 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων.....	65
Σχήμα 2-19 Τυπικό φάσμα ICP-MS.....	66
Σχήμα 2-20 Όρια ανίχνευσης στοιχείων με ICP-MS.....	67
Σχήμα 2-21 Μηχανισμός παραγωγής ακτινοβολίας φθορισμού.....	70
Σχήμα 2-22 Διάταξη σωλήνα ακτίνων X.....	71
Σχήμα 2-23 Μονοχρωμάτορας ακτίνων X.....	73
Σχήμα 2-24 Φασματόμετρο WDXRF.....	75
Σχήμα 2-25 Φασματόμετρο EDXRF.....	76
Σχήμα 2-26 Τυπικό φάσμα φθορισμού ακτίνων X.....	77
Σχήμα 2-27 Όρια ανίχνευσης τεχνικής XRF.....	79
Σχήμα 3-1 Συγκέντρωση TiO ₂ και τιμές SPF, με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση για τα αναλυόμενα εμπορικά διαθέσιμα δείγματα.....	99

Σχήμα 3-2 Συγκέντρωση TiO_2 και τιμές SPF, με την αντίστοιχη τυπική απόκλιση για τα παρασκευασμένα δείγματα.....	99
---	----

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1 Λειτουργίες μετάλλων σε σκευάσματα υδατικών κρεμών	10
Πίνακας 1-2 Καλλυντικά που περιέχουν χρυσό και χρήσεις	19
Πίνακας 1-3 Επιλεγμένες πληροφορίες από τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 της Ε.Ε σχετικά με την παρουσία μετάλλων, μεταλλικών ενώσεων και νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων	26
Πίνακας 1-4 Τα στοιχεία και οι ενώσεις τους που απαγορεύονται από τις κύριες τρέχουσες νομοθεσίες.....	32
Πίνακας 2-1 Κυριότερα καύσιμα και οξειδωτικά φλόγας.....	43
Πίνακας 2-2 Όρια ανίχνευσης (ng/mL) επιλεγμένων στοιχείων με FAFS	68
Πίνακας 3-1 Απορροφήσεις πρότυπων διαλυμάτων TiO_2	84
Πίνακας 3-2 Τιμές ανάκτησης TiO_2 από δείγματα εικονικής κρέμας με το ίδιο βάρος....	85
Πίνακας 3-3 Βαθμός παρεμβολής από παρουσία σιδήρου	85
Πίνακας 3-4 Επίδραση της προκατεργασίας με υγρή πέψη με μικροκύματα στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων.....	88
Πίνακας 3-5 Προσδιορισμός TiO_2 σε εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά.....	89
Πίνακας 3-6 Παρεμποδίσεις (a) και κλίσεις (b) των γραμμών παλινδρόμησης.....	90
Πίνακας 3-7 Προσδιορισμός ZnO και Fe_2O_3 σε εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά.....	91
Πίνακας 3-8 Επίδοση της μεθόδου ICP MS.....	93
Πίνακας 3-9 Περιεχόμενο σε μέταλλα διαφορετικών κρεμών σώματος.....	94
Πίνακας 3-10 Κλίση και συντελεστής συσχέτισης μεταξύ υδατικής βαθμονόμησης, παρουσία και απουσία Ti, για κάθε αναλύτη στην επιλεγμένη φασματική γραμμή.....	104
Πίνακας 3-11 Αναλυτική απόδοση της προτεινόμενης μεθόδου.....	105
Πίνακας 3-12 Ανάλυση εμπορικά διαθέσιμων αντηλιακών και αναφερόμενη ποιοτική σύσταση ετικέτας.....	106
Πίνακας 3-13 Δεδομένα παλινδρόμησης και απόδοση των μεθόδων για όλους τους αναλύτες.....	108
Πίνακας 3-14 Ανάλυση προϊόντων με ICP-AES με ή χωρίς διόρθωση Υττρίου.....	109
Πίνακας 3-15 Επίδραση διαφορετικών ιόντων στην ανάκτηση του $Ti(IV)$	113
Πίνακας 3-16 Προσδιορισμός $Ti(IV)$ σε δείγμα αντηλιακής κρέμας.....	114

Πίνακας 3-17 Εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης, συντελεστής προσδιορισμού, συντελεστής απόκρισης, και τιμές μετατόπισης των προτύπων εργασίας από διαφορετικές αντηλιακές μήτρες.....	118
Πίνακας 3-18 Συγκέντρωση Ti και Zn σε κάθε δείγμα.....	119
Πίνακας 3-19 Αποτελέσματα εγκυρότητας μεθόδου των Ti και Zn, από την ανάλυση της μήτρας Α προτύπων εργασίας και εμπορικών αντηλιακών.....	121
Πίνακας 3-20 Τιμές ανάκτησης και τιμές διαφοράς της ανάλυσης των κρεμών του εμπορίου με Ti.....	121
Πίνακας 3-21 Τιμές ανάκτησης και τιμές διαφοράς της ανάλυσης των κρεμών του εμπορίου με Zn.....	122
Πίνακας 3-22 Συγκριτικά δεδομένα από εμπορικά δείγματα με Ti που ελήφθησαν με διαφορετικά πρότυπα εργασίας.....	124
Πίνακας 3-23 Συγκριτικά δεδομένα από εμπορικά δείγματα με Zn που ελήφθησαν με διαφορετικά πρότυπα εργασίας.....	124
Πίνακας 3-24 Τιμές MDL και MQL των Ti και Zn για τις τρεις μήτρες.....	125
Πίνακας 3-25 Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις στοιχείων σε επιλεγμένα καλλυντικά.....	129
Πίνακας 3-26 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε επιλεγμένα καλλυντικά.....	131
Πίνακας 3-27 Αποτελέσματα της DSL.....	134
Πίνακας 3-28 TiO ₂ NPs ανιχνευόμενα από SP-ICP-MS.....	137
Πίνακας 3-29 Αποτελέσματα της SP-ICP-MS για τις κρέμες που περιείχαν TiO ₂ NPs...	138
Πίνακας 3-30 Πρόγραμμα θέρμανσης της πέψης με μικροκύματα.....	141
Πίνακας 3-31 Ανακτήσεις μεταλλικών ιχνοστοιχείων.....	141
Πίνακας 3-32 Σύγκριση με πιστοποιημένα πρότυπα αναφοράς.....	142
Πίνακας 3-33 Ποσότητες βαρέων μετάλλων σε κρέμες λεύκανσης του δέρματος.....	143
Πίνακας 3-34 Συγκεντρώσεις μετάλλων των διαφόρων κρεμών που αναλύθηκαν.....	147
Πίνακας 3-35 Συγκεντρώσεις μετάλλων των διαφόρων κρεμών που αναλύθηκαν και επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις.....	147
Πίνακας 3-36 Επικύρωση μεθόδου.....	150
Πίνακας 3-37 Συγκέντρωση μετάλλων στις εμπορικά διαθέσιμες ενυδατικές κρέμες.....	151
Πίνακας 3-38 Συγκεντρώσεις των Pd, Cd, Ni και Ti σε επιλεγμένα δείγματα.....	158
Πίνακας 3-39 Συγκεντρώσεις μετάλλων των φαρμακευτικών φυτών με AAS.....	159.

Πίνακας 4-1	Συγκριτική παρουσίαση χαρακτηριστικών των αναλυτικών μεθόδων.....	162
Πίνακας 4-2	Συνοπτική παρουσίαση μεθόδων προκατεργασίας δειγμάτων.....	163
Πίνακας 4-3	Συνοπτική παρουσίαση χρησιμοποιούμενων αναλυτικών μεθόδων.....	164

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AC	Alternating Current
ACD	Allergic Contact Dermatitis
AES	Atomic Emission Spectrophotometry
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy
CI	Color Index
CVAAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy
DC	Direct Current
DNA	Deoxyribonucleic acid
EDXRF	Energy dispersive X-ray fluorescence
ETAAS	Electro thermal Atomic Absorption Spectrometry
EU	European Union
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
FD&C	Federal Food, Drug, and Cosmetic
FDA	US Food and Drug Administration
FPLA	Fair Packaging and Labeling Act
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
GMP	Good Manufacturing Practice
ICCR	International Cooperation on Cosmetics Regulation
ICP	Inductively coupled plasma
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
IR	Infrared spectroscopy
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of quantification
MHLW	Ministry of Health, Labour and Welfare
NM	Nano Materials
NP	Nano Particles
pXRF	portable X-Ray Fluorescence

ROS	Reactive Oxygen Species
SCCP	Scientific Committee on Consumer Safety
SPF	Sun Protection Factor)
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet
WDXRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence
XRF	X-Ray Fluorescence
ΕΕ	Ευρωπαϊκή Ένωση
ΕΚ	Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
ΠΟΥ	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ο ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Ως «καλλυντικό προϊόν» νοείται κάθε ουσία ή μείγμα που προορίζεται να έλθει σε επαφή με εξωτερικά μέρη του ανθρώπινου σώματος (επιδερμίδα, τριχωτά μέρη του σώματος και της κεφαλής, νύχια, χείλη και εξωτερικά γεννητικά όργανα) ή με τα δόντια και τους βλεννογόνους της στοματικής κοιλότητας, με αποκλειστικό ή κύριο σκοπό τον καθαρισμό τους, τον αρωματισμό τους, τη μεταβολή της εμφάνισής τους, την προστασία τους, τη διατήρησή τους σε καλή κατάσταση ή τη διόρθωση των σωματικών οσμών. (EU Regulation, 2009)

Σύμφωνα με τον ορισμό, στην κατηγορία των καλλυντικών προϊόντων περιλαμβάνονται τα εξής: 1) προϊόντα καθαρισμού και περιποίησης του δέρματος (σαπούνια, γαλακτώματα, λοσιόν, κρέμες, μάσκες), 2) προϊόντα καθαρισμού και περιποίησης της στοματικής κοιλότητας (οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα), 3) προϊόντα μείωσης της εφίδρωσης (αντιδρωτικά, αποσμητικά), 4) προϊόντα καθαρισμού και περιποίησης των μαλλιών (σαμπουάν, βαφές, σπρέι), 5) προϊόντα περιποίησης των ονύχων (βερνίκια), 6) προϊόντα μακιγιάζ (προσώπου και ματιών), όπως και οποιαδήποτε ουσία χρησιμοποιείται ως συστατικό σε καλλυντικό προϊόν.

Η χρήση των καλλυντικών είναι τόσο παλιά, που θεωρείται ότι προηγείται ακόμα και από αυτή της γραφής. Στις πρωτόγονες φυλές οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν καλλυντικά για να προστατευτούν από τους κινδύνους του εξωτερικού περιβάλλοντος, αλλά και για να διακρίνουν την ιεραρχία μεταξύ των μελών τους. Οι αρχαίοι Σουμέριοι, είναι πιθανόν οι πρώτοι που εφηύραν το κραγιόν πριν 5000 χρόνια περίπου. Χρησιμοποιούσαν θρυμματισμένους πολύτιμους λίθους για να διακοσμήσουν κυρίως τα χείλια και την περιοχή γύρω από τα μάτια,. (Draelos, 2015; Schaffer, 2006; Mesko et al., 2020)

Στην αρχαία Αίγυπτο, τα καλλυντικά αποτελούσαν μέρος της κουλτούρας τους για την υγεία και την ομορφιά. Οι γυναίκες έβαφαν με κοκκινωπές ορυκτές ή φυτικές ουσίες, τα χείλη και τα μάγουλα, για να τα τονίσουν. Χρησιμοποιούσαν συχνά, τον κόκκινο θειούχο υδράργυρο, ουσία που περιέχονταν στα φύκια και στα μούρα, και η οποία θεωρείται τοξική. Τα λαμπερά κραγιόν παρασκευάζονταν αρχικά από ιριδίζουσες ουσίες που

απομόνωναν από λέπια ψαριών. Χρησιμοποιούσαν επίσης μεταλλεύματα χαλκού και μολύβδου και, και ενώσεις αντιμονίου, τις οποίες επεξεργάζονταν με θερμότητα. Το Kohl είναι το πιο γνωστό καλλυντικό της ιστορίας τους, το οποίο χρησιμοποιούσαν γύρω από τα μάτια, για την πρόληψη και θεραπεία ασθενειών, και το οποίο περιείχε κυρίως μόλυβδο. Πολύ διαδεδομένη ήταν και η χρήση των αιθέριων ελαίων για να αρωματίζουν το σώμα τους και να προάγουν τη σωματική και ψυχική τους ευεξία. Στην κοιλάδα του Ινδού, κατά την την περίοδο ανάμεσα στο 3000 π.Χ. και το 1.500 π.Χ., οι γυναίκες έβαζαν απαλό κόκκινο κραγιόν για να διακοσμήσουν το πρόσωπό τους. (Draelos, 2015; Schaffer, 2006)

Στην αρχαία Ελλάδα οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν άγρια φυτά, βότανα και φυτικά έλαια, ως συστατικά για να φτιάξουν καλλυντικά. Υπάρχουν αναφορές από τον 5ο αιώνα π.Χ, όπου παρασκεύαζαν αποτριχωτικά σκευάσματα με ασβέστη και αρσενικό καθώς και σκιές για τα μάτια που περιείχαν αντιμόνιο. Η λέξη *cosmetae*, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από Ρωμαίους σκλάβους, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν άρωμα για να λούζουν άντρες και γυναίκες, για τελετουργικούς σκοπούς. (Sainio et al., 2000; Chaudhri & Jain, 2009)

Ένα παραδοσιακό κινέζικο φάρμακο, ο μύκητας *Tremella fuciformis*, χρησιμοποιούνταν ως καλλυντικό στην Κίνα και την Ιαπωνία, με σκοπό την ενυδάτωση του δέρματος, την πρόληψη της αποδόμησης των μικρών αιμοφόρων αγγείων του δέρματος λόγω γήρατος, και την μείωση της εμφάνισης των ρυτίδων. Στα πρώτα παρασκευάσματα καλλυντικών περιλαμβάνονταν:

- Μαύρη πούδρα (θειούχο αντιμόνιο) για την περιοχή γύρω από τα μάτια (αρχαία Αίγυπτος).
- Κρέμες περιποίησης από ελαιόλαδο, κηρήθρα και ροδόνηρο (Ρωμαίοι).
- Καστορέλαιο ως προστατευτικό βάμμα
- Βαζελίνη και λανολίνη (19ος αιώνας)

Στην ιστορία του Δυτικού πολιτισμού η χρήση των καλλυντικών διακόπηκε αρκετές φορές. Τον 19ο αιώνα η βασίλισσα Βικτώρια χαρακτήρισε απρεπές και χυδαίο το μακιγιάζ, και απαγόρευσε την χρήση του, επιτρέποντάς την μόνο από επαγγελματίες ηθοποιούς. Έτσι, στα τέλη του 19ου αιώνα, στις δυτικές χώρες, η χρήση των καλλυντικών γινόταν κρυφά από τις γυναίκες. (Witkowski & Parish, 2001)

Με την εξέλιξη του πολιτισμού τα καλλυντικά χρησιμοποιήθηκαν ως μέσο βελτίωσης της εξωτερικής εμφάνισης, προσέλκυσης του αντίθετου φύλου και κοινωνικής αποδοχής. Τον 20ο αιώνα τα καλλυντικά χρησιμοποιούνταν πλέον φανερά για τη βελτίωση της εμφάνισης. Με την πάροδο των χρόνων, αναπτύχθηκαν πιο εξειδικευμένα προϊόντα, όπως οι κρέμες λεύκανσης του δέρματος, που συνήθως περιείχαν ενώσεις μολύβδου ή αρσενικού λευκού χρώματος. Τα καλλυντικά αυτά διαδόθηκαν ραγδαία στις χώρες της Ευρώπης και το λευκό δέρμα ταυτίστηκε με την αριστοκρατία. (Chaudhri & Jain, 2009)

Τον 21ο αιώνα, τα καλλυντικά χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως, και με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, αναπτύσσονται καινοτόμες συνθέσεις. Την σημερινή εποχή, εκατομμύρια άνθρωποι ωφελούνται καθημερινά από τη χρήση των καλλυντικών προϊόντων (π.χ. αντιδρωτικών, αντιγηραντικών, αντιρυτιδικών, ενυδατικών, αντηλιακής προστασίας, οδοντοκρεμών, και προϊόντων καθαρισμού δοντιών, μαλλιών και σώματος). Ως εκ τούτου, τα καλλυντικά αντιπροσωπεύουν μια παγκόσμια βιομηχανία, εμφανίζοντας στην Ευρώπη λιανικές πωλήσεις των 72.5 δισεκατομμυρίων € το 2014, κυρίως στη Γερμανία, τη Γαλλία, το Ηνωμένο Βασίλειο, την Ιταλία και την Ισπανία. Η παγκόσμια αγορά καλλυντικών προϊόντων εκτιμήθηκε το 2017 σε περίπου 530 δισεκατομμύρια δολάρια, και το ποσό αυτό αναμένεται να διπλασιαστεί μέχρι το 2024. (De la Calle et al., 2017, Mesko et al., 2020)

1.2 ΟΙ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Με βάση την καλλυντικοτεχνική τους μορφή, και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες τα καλλυντικά κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες :

- Αλοιφές
- Κρέμες
- Γέλες
- Πάστες
- Γαλακτώματα
- Διαλύματα
- Πλύματα (lotions)
- Έλαια
- Αερολύματα (aerosols)

- Σάπωνες
- Κόνεις (πούδρες)
- Προϊόντα επικάλυψης (make-up)
- Κραγιόν χειλιών
- Προϊόντα βαφής (mascara, rimmel, σκιές ματιών)
- Μολύβια φρυδιών
- Προϊόντα σε ραβδία (sticks) (Παπαϊωάννου, 2006)

1.2.1 ΟΙ ΚΡΕΜΕΣ

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής είναι η μορφοποίηση των καλλυντικών προϊόντων σε γαλακτώματα. Τα γαλακτώματα επιτρέπουν σε μια μεγάλη ποικιλία συστατικών να διανέμονται εύκολα και αποτελεσματικά στο δέρμα και στα μαλλιά. Στα καλλυντικά που χρησιμοποιούνται συχνά και βασίζονται στα γαλακτώματα ανήκουν και οι κρέμες.

Οι κρέμες είναι ημιστερεά παρασκευάσματα, σταθερά σε διάφορες συνθήκες, τα οποία αποτελούν τα πλέον διαδεδομένα προϊόντα περιποίησης του δέρματος. Έχουν υψηλό ιξώδες και περιέχουν κυρίως νερό, λιπαρά συστατικά, ενυδατικούς παράγοντες, και άλλα.

Οι κρέμες παρασκευάζονται από δυο μη αναμίξιμα υγρά. Αποτελούνται από μια συνεχή και μια διεσπαρμένη φάση, και είναι είτε τύπου o/w (λάδι σε νερό), ή w/o (νερό σε λάδι). Οι δύο φάσεις (υδατική και λιπαρή) ενώνονται με τη βοήθεια ενός γαλακτωματοποιητή. Οι κρέμες χρησιμοποιούνται για την περιποίηση του προσώπου, των χεριών, των ποδιών και του σώματος, και έχουν σαν σκοπό την επιδιόρθωση του δέρματος, την ενυδάτωση, και τον καθαρισμό του από τους καθημερινούς ρύπους, έτσι ώστε να διατηρείται σε καλή κατάσταση.

1.3 ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Η ποικιλία των συστατικών που προστίθενται στα καλλυντικά είναι μεγάλη. Όλα τα συστατικά έχουν έναν συγκεκριμένο λόγο ύπαρξης στη σύνθεση, και διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες οι οποίες είναι: 1) Δραστικά συστατικά: έχουν την κύρια δράση και επιλέγονται ανά τύπο προϊόντος, 2) Δομικά συστατικά: συμβάλλουν στη δομή του προϊόντος, 3) Υποστηρικτικά συστατικά: βελτιώνουν την σταθερότητα και τη διάρκεια

ζωής του προϊόντος, και 4) Πρόσθετα συστατικά: έχουν συνήθως ως στόχο να κάνουν το προϊόν πιο ελκυστικό για τον καταναλωτή (χρώματα, αρώματα). Πολλά από τα συστατικά μπορεί να έχουν δύο και περισσότερους ρόλους σε ένα σκεύασμα. (Halla et al., 2018; Μπελτέ, 2015; Klaschka, 2016; Iwata & Shimada, 2013)

Γενικά, τα καλλυντικά περιλαμβάνουν μία πολύ σύνθετη μήτρα, με πολλά διαφορετικά συστατικά που εμπίπτουν στις εξής κατηγορίες: α) ορυκτά (ταλκ, καολίνη, TiO_2 , ZnO , μαρμαρυγία), β) φυτικές σκόνες (άμυλο καλαμποκιού, ρυζάλευρο), γ) έλαια, λίπη, κεριά (λανολίνη, βούτυρο του κακάο, πετρέλαιο, όπως baby oil και βαζελίνη), δ) βαφές, πιγμέντα και χρωστικές ουσίες, ε) συντηρητικά (βιοκτόνα, όπως θειομερσάλη και μεθυλοπαραβένη), στ) φίλτρα UV (ανόργανα, όπως TiO_2 , και οργανικά), ζ) άλλα (νερό ή άλλοι διαλύτες, αρώματα, αντιοξειδωτικά, επιφανειοδραστικά, αλκοόλες, αμίνες, εστέρες, αμίδια, πλαστικοποιητές, πολυμερή, μαργαριτάρια και υδροξείδια). (De la Calle et al., 2017)

Σε ένα καλλυντικό, εκτός από τα συστατικά που προστίθενται σκόπιμα για την επίτευξη μιας συγκεκριμένης δράσης, μπορεί να ανιχνευθούν και κάποιες άλλες ουσίες σε πολύ μικρές ποσότητες. Οι ουσίες αυτές δεν αποτελούν συστατικά της σύνθεσης, αλλά προσμίξεις που είτε περιέχονταν στις αρχικές πρώτες ύλες, ή προέκυψαν κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα προσμίξεων που ανευρίσκονται πολύ συχνά στα καλλυντικά προϊόντα είναι τα βαρέα μέταλλα. Ο λόγος ύπαρξής τους στα καλλυντικά οφείλεται στο ότι τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν διάχυτα στο περιβάλλον, στα πετρώματα, στο νερό, στο έδαφος, και αποτελούν φυσιολογικά συστατικά πολλών πρώτων υλών. Έτσι, η απομάκρυνσή τους είναι δύσκολη και πολλές φορές αδύνατη.

1.4 ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα μέταλλα είναι χημικά στοιχεία ελατά και όλκιμα, με μεταλλική λάμψη, και υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. (Jain & Gauba, 2017)

Χαρακτηριστικά μέταλλα είναι ο χρυσός, ο σίδηρος, το αργίλιο (αλουμίνιο), ο χαλκός, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος, το ασβέστιο, το νάτριο, το μαγνήσιο, το ουράνιο.

Όλα τα μέταλλα είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), εκτός από τον υδράργυρο, ο οποίος είναι υγρός και στερεοποιείται στους $-38.87\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το χρώμα τους

είναι το χαρακτηριστικό αργυρό ή πλατινένιο, με εξαίρεση τον χρυσό που είναι κίτρινος, και τον χαλκό που είναι ερυθρός.

Από τα 90 στοιχεία που απαντώνται στη φύση, τα 53 θεωρούνται βαρέα μέταλλα και αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Ανήκουν κυρίως στα στοιχεία μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα. Αυτός ο όρος ισχύει επίσης και για τα φυσικά απαντώμενα στοιχεία ακτινίδες και λανθανίδες, και μερικά στοιχεία του p-block. Επιπλέον, ένα μεταλλοειδές, το αρσενικό (As), θεωρείται βαρύ μέταλλο. (Rahman & Singh, 2019)

Η πυκνότητα (d) είναι εκείνη που συνήθως καθορίζει ποια μέταλλα ανήκουν στα βαρέα. Ως βαρέα θεωρούνται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm³. Με βάση την ατομική μάζα, βαρέα μέταλλα θεωρούνται όσα μέταλλα έχουν ατομική μάζα μεγαλύτερη από 56 (ατομική μάζα σιδήρου). Άλλοι ορισμοί βασίζονται στις χημικές τους ιδιότητες ή στην τοξικότητά τους. Ελαφρά μέταλλα θεωρούνται εκείνα που έχουν πυκνότητα μικρότερη από 5 g/cm³ και ατομική μάζα μικρότερη από εκείνης του σιδήρου. (Duffus, 2002; Briffa et al., 2020)

1.5 ΟΙ ΠΗΓΕΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία που ανευρίσκονται στα καλλυντικά προϊόντα μπορεί να αποτελούν ανεπιθύμητες προσμίξεις που προέρχονται από μια μεγάλη ποικιλία πηγών, όπως ακάθαρτες πρώτες ύλες, διαδικασία παρασκευής, συνθήκες αποθήκευσης (πιθανή μετανάστευση από την τελική συσκευασία στο προϊόν, ή χημικές αλλαγές στο προϊόν λόγω αλληλεπίδρασής του με την συσκευασία). Μπορεί όμως να αποτελούν και συστατικά υλικά της σύνθεσης, λόγω των συγκεκριμένων ιδιοτήτων που μπορεί να εμφανίζουν. (Perez et al., 2017; Lavilla et al., 2018)

Η πρώτη αιτία των προσμίξεων στις πρώτες ύλες είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η βιομηχανική εξόρυξη μεταλλευμάτων και ορυκτών ενώσεων, καθώς και η επεξεργασία τους μπορεί να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα και το υπέδαφος με βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα αυτά με τη σειρά τους να μολύνουν την τροφική αλυσίδα και το φυτικό βασίλειο. Στον αγροτικό τομέα, η χρήση βαρέων μετάλλων στα φυτοφάρμακα, στα λιπάσματα και στα εντομοκτόνα συνέβαλε επιπλέον στην ρύπανση του περιβάλλοντος. Τα

υπόγεια ύδατα είναι η πρωταρχική πηγή μόλυνσης από βαρέα μέταλλα. Έχει αναφερθεί ότι ο πληθυσμός μέσω του πόσιμου νερού εκτίθεται σε αρσενικό. Επίσης, υδρόβια συστήματα, όπως ποτάμια και λίμνες έχουν μολυνθεί με βαρέα μέταλλα. Άρα οι πρώτες ύλες που έχουν απομονωθεί από φυτά και από ζωικά παράγωγα περιέχουν βαρέα μέταλλα, και κατά συνέπεια και τα καλλυντικά προϊόντα που έχουν παρασκευαστεί από αυτές, θα περιέχουν βαρέα μέταλλα. (Shallari et al., 1998; Shahmoradi et al., 2020; He et al., 2005; Marshall et al., 2007; Rahman & Singh, 2019; Perez et al., 2017)

Σημαντική αιτία των προσμίξεων αποτελούν και τα φυσικά αίτια, όπως οι καιρικές συνθήκες, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η διάβρωση του εδάφους, και οι πυρκαγιές. Από τα ενεργά ηφαίστεια, απελευθερώνονται πολλά βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον. Μετά από μια ηφαιστειακή δραστηριότητα, η ατμόσφαιρα ρυπαίνεται με βαρέα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος (Hg). Τα σωματίδια του υδραργύρου εγκλωβίζονται σε σταγονίδια της βροχής, τα οποία εισέρχονται στα ύδατα και στο έδαφος. Στην θάλασσα ο υδράργυρος μετατρέπεται από μικροοργανισμούς σε μεθυλοϋδράργυρο $[(CH_3Hg)+X^-]$, ο οποίος εισέρχεται μέσω της τροφικής αλυσίδας στα ψάρια. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση μεθυλοϋδραργύρου στο ηπατέλαιο των ψαριών, από το οποίο λαμβάνεται το σκουαλένιο, το οποίο αποτελεί πρόδρομη ένωση του σκουαλάνιου, που χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικός παράγοντας, μαλακτικό και υγραντικό στα καλλυντικά. Άρα, το τελικό προϊόν μπορεί να περιέχει ως πρόσμιξη ποσότητες υδραργύρου από το σκουαλένιο. (He et al., 2005; Masindi & Muedi, 2018; Deutsch et al., 2021; Wang et al., 2009; Siedlewicz et al., 2020; Huang et al., 2009; Donadt et al., 2021; Lozano-Grande et al., 2018)

Μία ακόμα αιτία της ύπαρξης προσμίξεων είναι η διαδικασία σύνθεσης των πρώτων υλών. Μέταλλα, όπως το παλλάδιο (Pd), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), και το ρουθίνιο (Ru) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης (αναγωγή διπλών και τριπλών δεσμών) ακόρεστων οργανικών ενώσεων. Οι αντιδράσεις υδρογόνωσης εφαρμόζονται ευρέως στην χημική και την φαρμακευτική βιομηχανία. Το παλλάδιο (Pd) καταλύει ισχυρά αντιδράσεις υδρογόνωσης, οξείδωσης, αφυδρογόνωσης, και υδρογονόλυσης. Ο σίδηρος (Fe) και το κοβάλτιο (Co) χρησιμοποιούνται στην σύνθεση πρώτων υλών από απλούστερα μόρια, ως αντιδραστήρια σε ενδιάμεσα στάδια αντιδράσεων. Το νικέλιο (Ni) παρουσιάζει παρόμοια ή μεγαλύτερη δραστικότητα από άλλους καταλύτες, και είναι οικονομικότερος. Ένα σημαντικό πρόβλημα όμως στην χρήση

των καταλυτών είναι η απομάκρυνσή τους από τα τελικά προϊόντα. Ως αποτέλεσμα θα είναι η παρουσία των μετάλλων στις πρώτες ύλες ως προσμίξεις, και κατά συνέπεια και η παρουσία τους στα τελικά καλλυντικά προϊόντα. (Manfro et al., 2013, Hunt et al., 1969, Melber et al., 2002, Shafer & Jacobs, 2020; Wysocka et al., 2019)

Αναμφίβολα, η ποιότητα των πρώτων υλών είναι το κλειδί για την τελική ποιότητα των καλλυντικών προϊόντων. Ο αριθμός των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καλλυντικών είναι πολύ υψηλός, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη διασφάλιση της ποιότητας όλων αυτών. Περισσότερες από 16.000 ενώσεις περιλαμβάνονται στη διεθνή λίστα ονοματολογίας των συστατικών των καλλυντικών (INCI, 2015). Η χημική μόλυνση των καλλυντικών από την παρουσία προσμίξεων στις πρώτες ύλες, θα μπορούσαν σε μεγάλο βαθμό να αποφευχθεί, με την τήρηση υψηλών προτύπων ποιότητας. Ωστόσο, δεν υπάρχουν διεθνή επίσημα πρότυπα για τη διασφάλιση της καθαρότητας των συστατικών, και αυτό είναι ένα ζήτημα που έχει συζητηθεί από τους παρασκευαστές. (Lavilla et al., 2018)

Σύμφωνα με τη μελέτη της Environmental Working Group που δημοσιεύτηκε το 2007, η πλειονότητα των καλλυντικών έχει τη πιθανότητα να βρεθεί με προσμίξεις από τις πρώτες ύλες. Υπολογίζεται ότι 1 στα 10 συστατικά μπορεί να περιέχει προσμίξεις. Σε αυτή τη μελέτη αναγνωρίστηκαν διάφορα συστατικά, ή ομάδες συστατικών ως πιθανές προσμίξεις που σχετίζονται με ανησυχίες για την υγεία, όπως ο καρκίνος, η νευροτοξικότητα, ακόμη και τα αναπαραγωγικά προβλήματα. (Lavilla et al., 2018)

Παρά τον μεγάλο αριθμό συστατικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλλυντικών, οι υπομέρους διαδικασίες παραγωγής μπορούν να θεωρηθούν απλές. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα περιλαμβάνουν άλεση, ανάμειξη, διήθηση, σχηματισμό γαλακτώματος, απόσταξη, εκχύλιση και, σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως στην παραγωγή συνθετικών ή ημι-συνθετικών αρωμάτων), χημικές αντιδράσεις (π.χ. οξείδωση, συμπίκνωση, υδρογόνωση, αλκυλίωση ή νίτρωση). Γενικά, η μόλυνση με μέταλλα στους χώρους παραγωγής είναι πιο δύσκολη, σε σύγκριση με την μόλυνση που μπορεί να συμβεί σε χώρους μεταφοράς και αποθήκευσης. (Lavilla et al., 2018)

Η μεταφορά και η αποθήκευση των πρώτων υλών είναι επίσης ζωτικής σημασίας για την πρόληψη της μόλυνσης των καλλυντικών. Ο κίνδυνος μόλυνσης είναι υψηλότερος σε

χώρους αποθήκευσης, σε σωληνώσεις, σε αντλίες, και σε χώρους διαχείρισης. Τα συστατικά (υγρά, ή στερεά) παρέχονται μέσα σε βυτιοφόρα ή βαρέλια (από 10 κιλά έως 200 λίτρα) που εκφορτώνονται σε αποθήκες, ή με χρήση αντλιών μεταφέρεται το περιεχόμενό τους σε δεξαμενές αποθήκευσης χύμα υγρών. Στην συνέχεια, τα συστατικά μεταφέρονται από τις αποθήκες στον χώρο παραγωγής, σε αρκετά μεγάλες ποσότητες για 1 ή 2 ημέρες. Υπερθέρμανση ή άλλες διεργασίες που ενδέχεται να προκύψουν κατά την αποθήκευση των καλλυντικών ή των εισερχόμενων προμηθειών πρέπει να αποφεύγονται. Γενικά η καθαριότητα και η τάξη είναι απαραίτητες για την αποφυγή αναμίξεων ή διασταυρούμενης μόλυνσης μεταξύ αναλώσιμων, πρώτων υλών και ενδιάμεσων και τελικών σκευασμάτων. Τα κτίρια είναι επίσης πολύ σημαντικά γιατί, οι εγκαταστάσεις πρέπει να έχουν κατάλληλο μέγεθος, σχεδιασμό και κατασκευή. (Lavilla et al., 2018)

Δεδομένου ότι ορισμένα μόρια είναι ικανά να μεταναστεύσουν από τη συσκευασία στα καλλυντικά, διαφορετικοί κανονισμοί αναφέρονται συγκεκριμένα στην ταξινόμηση, στην επισήμανση, και στο υλικό συσκευασίας των συστατικών και των μειγμάτων τους. Η βιομηχανία πρέπει να παρέχει πληροφορίες για τη συσκευασία (συστατικά υλικού, καθαρότητα και σταθερότητα, και πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της συσκευασίας και του περιεχομένου) για να διασφαλιστεί η ασφάλεια του προϊόντος. (Lavilla et al., 2018)

Ωστόσο, πηγή προέλευσης των μετάλλων στα καλλυντικά μπορεί να αποτελεί και η σκοπούμενη προσθήκη τους στην σύνθεση, λόγω της χαρακτηριστικής ιδιότητας που μπορεί αυτά να έχουν. Τα παλαιότερα χρόνια χρησιμοποιούσαν ενώσεις του υδραργύρου, όπως το κόκκινο οξειδίο του υδραργύρου, τον χλωριούχο υφυδράργυρο (Hg_2Cl_2), τον αμιδοχλωριούχο υδράργυρο (NH_2HgCl), και τον χλωριούχο υδράργυρο (HgCl_2), ως λευκαντικά του δέρματος. Παρ' όλο την τοξικότητά τους, πολλά τέτοια προϊόντα χρησιμοποιούνται ακόμα, όπως κρέμες, που περιέχουν 6-10% χλωριούχο υδράργυρο (HgCl_2), και προϊόντα βοστρύχωσης που περιέχουν 2%-8% (β/ο) χλωριούχο υδράργυρο. Ανόργανα είδη υδραργύρου, όπως ο αμμωνιακός υδράργυρος, προστίθενται στις κρέμες λεύκανσης του δέρματος, λόγω της ικανότητάς τους να αναστέλλουν το σχηματισμό μελανίνης, ανταγωνιζόμενοι τον χαλκό στο ένζυμο τυροσινάση. Από την άλλη πλευρά, οργανικά είδη υδραργύρου (φαινύλιο και θειομερσαλικά άλατα του υδραργύρου) χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση καλλυντικών, καθώς διαθέτουν αντιμικροβιακές ιδιότητες. (Chan, 2011; Κουτσελίνης, 2004; Rujido-Santos et al., 2022)

Οξείδια και άλατα μετάλλων προστίθενται επίσης ως χρωστικές σε προϊόντα μακιγιάζ. Το οξείδιο του μολύβδου είναι μαύρη χρωστική. Το οξείδιο του χρωμίου είναι πράσινη χρωστική, που ανάλογα με το ποσοστό ενυδάτωσής της, δίνει διαφορετικές αποχρώσεις του πράσινου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου προσφέρει λευκότητα και αδιαφάνεια σε πούδρες προσώπου, και σε make-up. Τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται για αποχρώσεις του πορτοκαλί, του κίτρινου, του κόκκινου, και του μαύρου. Ο χρυσός και ο χαλκός δίνουν τις καφέ αποχρώσεις. Το Cd δίνει αποχρώσεις που κυμαίνονται από το βαθύ κίτρινο έως το πορτοκαλί σε κραγιόν και σε πούδρες προσώπου. Το θειούχο κάδμιο χρησιμοποιείται ως κίτρινη χρωστική ενώ μπορεί να δώσει αποχρώσεις από πορτοκαλί σε μαύρο, με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας σεληνίου. (Scheidig et al., 2006; Arshad et al., 2020; Khalid et al., 2013; Brown, 2013)

Τα οξείδια του τιτανίου και του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται επίσης σε αντηλιακά σκευάσματα ως ανόργανα αντηλιακά φίλτρα. Στις δοκιμασίες αντοχής στο νερό συμπεριφέρονται καλά, και μπορούν να γίνουν πολύ ανθεκτικά στο νερό. Το αργίλιο και ο ψευδάργυρος χρησιμοποιούνται επίσης σε αποσμητικά σκευάσματα. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται επίσης σε στερεωτικές κρέμες οδοντοστοιχίας. Ενώσεις μολύβδου έχουν χρησιμοποιηθεί σε κραγιόν, σε μανό, σε βαφές μαλλιών, σε αντηλιακά, σε λευκαντικές οδοντόκρεμες, κ.α. Τα κόκκινα κραγιόν και ιδιαίτερα οι σκούρες αποχρώσεις περιέχουν συνήθως μεγαλύτερες ποσότητες Pb. (Dransfield, 2000; Nations et al., 2008)

Ο μόλυβδος και το κάδμιο χρησιμοποιούνται επίσης σε προϊόντα καθαρισμού (αφρόλουτρα, σαπούνια, σαμπουάν), και σε αφρούς ξυρίσματος. (Sukender et al., 2012)

Στον Πίνακα 1-1 που ακολουθεί παρατίθενται οι ενώσεις μετάλλων και οι λειτουργίες τους σε σκευάσματα ενυδατικών κρεμών.

Compound	Function
ALUMINIUM	
Aluminium capryloyl hydrolyzed collagen	Skin conditioning
Aluminium undecylenoyl collagen amino acids	Skin conditioning
Alumina	Opacifying/viscosity controlling
Aluminium behenate	Opacifying/viscosity controlling
Aluminium silicate	Opacifying/absorbent
Aluminium caprylate	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium dilinoleate	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium dimyristate	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium distearate and aluminium tristearate	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling/emollient

Aluminium isostearate	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium isostearates/laurates/palmitates	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium isostearates/myristates	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium isostearates/palmitates	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium isostearates/stearates	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium myristates/palmitates	Emulsion stabilising/opacifying/viscosity controlling
Aluminium methionate	Viscosity controlling
Aluminium starch octenylsuccinate	Viscosity controlling/absorbent
Aluminium hydroxide	Viscosity controlling/emollient/humectant
Aluminium butoxide	Emulsion stabilising
Aluminium myristate	Emulsion stabilising
Aluminium dicetyl phosphate	Emulsion stabilising
Aluminium/magnesium hydroxide stearate	Emulsion stabilising
Aluminium lanolate	Emulsifying/surfactant
Aluminium hydrogenated	tallow glutamate Surfactant
Aluminium acetate	Antimicrobial
Aluminium benzoate	Antimicrobial
Aluminium diacetate	Antimicrobial
Aluminium formate	Antimicrobial
Aluminium phenolsulphonate	Antimicrobial
Aluminium glycinate	Buffering
Aluminium lactate	Buffering/astringent
Aluminium PCA	Astringent
Aluminium bromohydrate	Astringent
Aluminium chloride	Astringent
Aluminium chlorohydrate	Astringent
Aluminium chlorohydrate PEG	Astringent
Aluminium chlorohydrate PG	Astringent
Aluminium dichlorohydrate	Astringent
Aluminium dichlorohydrate PEG	Astringent
Aluminium dichlorohydrate PG	Astringent
Aluminium sesquichlorohydrate	Astringent
Aluminium sesquichlorohydrate PEG	Astringent
Aluminium sesquichlorohydrate PG	Astringent
Aluminium citrate	Astringent
Aluminium	Colorant (CI 77000, E 173, white)
Aluminium hydroxide sulphate	Colorant (CI 77002, white)
Natural hydrated aluminium silicate, (Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O)	Colorant (CI 77004, white)
Aluminium stearate	Colorant (white)
BARIUM	
Barium sulphate	Opacifying, colorant (CI 77120, white)
COBALT	
Cobalt titanium oxide	Skin conditioning
COPPER	
Alanine/histidine/lysine polypeptide	Skin conditioning
copper HCl	
Copper sulphate	Skin conditioning
Cupric acetate	Skin conditioning
Saccharomyces/copper ferment	Skin conditioning
Copper acetylmethionate	Skin conditioning/moisturising
Copper aspartate	Skin conditioning/skin protecting
Copper gluconate	Skin conditioning/skin protecting
Copper acetyl tyrosinate methylsilanol	Humectant
Copper PCA	Humectant
Copper PCA methylsilanol	Humectant
Copper usnate	Antimicrobial
Disodium cupric citrate	Stabilising

Disodium EDTA-copper	Chelating/astringent
IRON	
Ferric citrate	Skin conditioning
Ferrous aspartate	Skin conditioning
Ferrous glucoheptonate	Skin conditioning
Saccharomyces/iron ferment	Skin conditioning
Ferric chloride	Astringent
Ferric glycerophosphate	Astringent
Ferrous sulphate	Astringent
Iron hydroxide	Stabilising
LITHIUM	
Lithium gluconate	Skin conditioning
Dilithium oxalate	Chelating
Lithium magnesium silicate	Binding/viscosity controlling/bulking
Lithium magnesium sodium silicate	Viscosity controlling/bulking
Lithium oxidised polyethylene	Film forming/viscosity controlling
Lithium stearate	Opacifying/viscosity controlling/binding
NICKEL	
Nickel gluconate	Humectant
MANGANESE	
Manganese acetylmethionate	Skin conditioning
Manganese aspartate	Skin conditioning
Manganese chloride	Skin conditioning
Manganese gluconate	Skin conditioning
Saccharomyces/manganese ferment	Skin conditioning
Manganese glycerophosphate	Astringent
Manganese PCA	Humectant/skin conditioning/moisturising
MOLYBDENUM	
Molybdenum aspartate	Skin conditioning
SILVER	
Silver chloride	Antimicrobial
Silver acetylmethionate	Antimicrobial
Silver borosilicate	Antimicrobial
Silver sulphate	Antimicrobial
Silver magnesium aluminium phosphate	Bulking
Silver	Colorant (CI 77820, E174, white)
TIN	
Sodium stannate	Viscosity controlling/stabilising
Tin oxide	Viscosity controlling/opacifying
Stannous chloride	Reducing
ZINC	
Zinc oxide	UV filter, colorant (CI 77947, white)
Zinc oxide (Nano particulate)	UV filter
Zinc stearate	Colorant (white)
Lactobacillus/zinc ferment	Skin protecting
Porphyridium/zinc ferment	Skin protecting
Saccharomyces/zinc ferment	Skin conditioning
Zinc acetylmethionate	Skin conditioning
Zinc aspartate	Skin conditioning
Zinc DNA	Skin conditioning
Zinc glucoheptonate	Skin conditioning
Zinc gluconate	Skin conditioning
Zinc glutamate	Skin conditioning
Zinc hydrolyzed collagen	Skin conditioning
Zinc yeast derivative	Skin conditioning
Zinc pentadecene tricarboxylate	Skin conditioning/surfactant
Zinc PCA	Skin conditioning/humectant
Zinc laurate	Opacifying/viscosity controlling

Zinc myristate	Opacifying/viscosity controlling
Zinc neodecanoate	Opacifying/viscosity controlling
Zinc acetate	Antimicrobial
Zinc sulphate	Antimicrobial
Zinc undecylenate	Antimicrobial/opacifying
Zinc dibutyldithiocarbamate	Antimicrobial/antioxidant
Zinc phenolsulphonate	Antimicrobial/astringent
Zinc borosilicate	Bulking
Zinc carbonate	Opacifying
Zinc ricinoleate	Opacifying
Zinc rosinate	Opacifying/viscosity controlling
Zinc formaldehyde sulphonylate	Reducing

Πίνακας 1-1 Λειτουργίες μετάλλων σε σκευάσματα υδατικών κρεμών (Rujido-Santos et al., 2022)

1.5.1 Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΩΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Ένα από τα πρώτα πολιτιστικά επιτεύγματα της ανθρωπότητας ήταν η χρήση των χρωστικών ουσιών στη διακόσμηση. Στα προϊστορικά χρόνια, οι χρωστικές ύλες χρησιμοποιούνταν όχι μόνο στην τέχνη της ζωγραφικής, π.χ. τοιχογραφίες, αλλά και στη ζωγραφική του σώματος, στη δημιουργία τατουάζ, ή γενικότερα στα διακοσμητικά καλλυντικά.

Οι χρωστικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις που με την έκθεσή τους σε φωτεινή ακτινοβολία αντανακλούν ένα μέρος της που φτάνοντας στα μάτια μας γίνεται αντιληπτή ως χρώμα.

Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην κοσμετολογία και αποβλέπουν στα:

α) να προσδώσουν χρώμα σε ορισμένα μέρη του προσώπου ή του σώματος, συνεπώς συμβάλλουν στην λειτουργικότητα του προϊόντος, π.χ. μακιγιάζ, σκιές ματιών, κραγιόν, βερνίκια νυχιών.

β) να συντελέσουν στην καλή εμφάνιση του προϊόντος, ώστε να γίνει πιο ελκυστικό για τον καταναλωτή, δηλαδή για αισθητικούς λόγους, π.χ. λοσιόν, σαμπουάν, κρέμες.

Σε πιο πρόσφατες εποχές, στα διακοσμητικά καλλυντικά, οι χρωστικές ουσίες δεν χρησιμοποιούνταν για να αλλάξουν την εμφάνιση σε κάτι, απλά αποτελούσαν αναπόσπαστο κομμάτι του καλλυντικού που συμμορφώνονταν με τη δηλωμένη του λειτουργικότητα. Υπάρχει σαφής συσχέτιση ανάμεσα σε συγκεκριμένα καλλυντικά και

την αναμενόμενη απόχρωση που “πρέπει” να έχουν. Για παράδειγμα η αναμενόμενη απόχρωση σε ένα αφρόλουτρο με άρωμα πεύκου είναι η πράσινη. (Ζωίδης, 2015)

Στο χρωματισμό διακοσμητικών καλλυντικών, πολλές ενώσεις μετάλλων είναι ζωτικής σημασίας, όπως το διοξείδιο του τιτανίου -το πιο σημαντικό λευκό πιγμέντο-, τα οξείδια και τα υδροξείδια του σιδήρου για τις κίτρινες, τις κόκκινες και τις μαύρες αποχρώσεις, οι ουλτραμαρίνες για τις μπλε και τις βιολέ αποχρώσεις, το μπλε της Πρωσίας, το βιολετί μαγγανίου, τα ιριδίζοντα χρώματα (mica C.I. 77019) και το οξυχλωρίδιο του βισμούθιου. Με συνδυασμό των οξειδίων του σιδήρου, συμπεριλαμβανομένης της προσθήκης διοξειδίου του τιτανίου, μπορεί να δημιουργηθούν διάφορες αποχρώσεις του καφέ για τα καλλυντικά. (Schlossman, 2002)

Ο χρωματισμός των καλλυντικών μπορεί να επιτευχθεί επίσης με την προσθήκη ενώσεων με βάση τα μέταλλα, όπως το αντιμόνιο, το κάδμιο και το χρώμιο. Λευκαντικά χρώματα, τα οποία χρησιμοποιούνται κατά προτίμηση σε ενυδατικές κρέμες, λαμβάνονται κυρίως με προσθήκη αλουμινίου, αργύρου, οξειδίου του ψευδαργύρου, και σκόνες διοξειδίου του τιτανίου. Επιπλέον, τα μέταλλα τροποποιούν την επιφάνεια εμφάνισης των καλλυντικών, παρέχοντας χρώμα (οξείδιο του ψευδαργύρου, διοξείδιο του τιτανίου και οξείδιο του αλουμινίου), μεταλλική λάμψη (σκόνες χαλκού, ορείχαλκου, ασημιού, χρυσού και αλουμινίου), περλέ λάμψη (οξυχλωριούχο βισμούθιο και μαρμαρυγία), ή ματ όψη (διοξείδιο του τιτανίου). Επιπλέον, το οξείδιο του ψευδαργύρου, το διοξείδιο του τιτανίου, και το οξείδιο του αλουμινίου μπορούν να δράσουν ως παράγοντες για την κάλυψη των ατελειών του δέρματος. (Rujido-Santos et al., 2022)

Σήμερα, ο βασικότερος λόγος για τη χρήση των εγχρώμων καλλυντικών είναι ο ίδιος, όπως και τα τελευταία 100 χρόνια: οι άνθρωποι θέλουν να αισθανθούν καλύτερα, φροντίζοντας τον εαυτό τους, και βελτιώνοντας την εμφάνισή τους για να γίνουν πιο ελκυστικοί, απολαμβάνοντας ένα μικρό κομμάτι “πολυτέλειας”.

1.5.2 Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΩΣ ΦΙΛΤΡΑ UV

Το φως του ήλιου είναι ευεργετικό για την ανθρώπινη υγεία καθώς μπορεί να επιδιορθώσει πολλές διαταραχές των οστών, και να καλύψει τις ανάγκες από την ανεπάρκεια σε βιταμίνη D. Επίσης, τα πρότυπα του ύπνου μπορούν να βελτιωθούν με τη

βοήθεια του ηλιακού φωτός, το οποίο παράγει καρδιακούς ρυθμούς στέλνοντας μηνύματα στο σώμα για αύξηση και μείωση της ορμόνης μελατονίνη. (Ali et al., 2023)

Η αύξηση όμως της υπεριώδους ακτινοβολίας στη γη, λόγω της καταστροφής του όζοντος στη στρατόσφαιρα, αποτελεί την σημαντικότερη περιβαλλοντική απειλή για το δέρμα, γιατί αυξάνει τον κίνδυνο φωτοοξειδωτικής βλάβης από αντιδραστικά είδη οξυγόνου, τα οποία προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το φορτίο των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου που εμπλέκονται σε διάφορες παθολογικές καταστάσεις, μεταξύ των οποίων η φωτογήρανση και η φωτοκαρκινογένεση του δέρματος έχει αυξηθεί. (Salvador et al., 2000)

Αναλυτικότερα, η υπερβολική έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε δερματικά προβλήματα, όπως ηλιακά εγκαύματα, πρόωρη φωτογήρανση, φλεγμονή του δέρματος, βλάβη στο DNA, κυτταρική βλάβη, και αυξημένο κίνδυνο μελανώματος. Η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελεί περίπου το 10% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες UV ακτινοβολίας: η UV-A (320–400 nm), η UV-B (290–320 nm), και η UV-C (100–290 nm), αλλά μόνο οι UV-A και UV-B φτάνουν στην επιφάνεια της Γης, και είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο. (Bairi et al., 2016; Melquiades et al., 2008)

Η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ο κύριος περιβαλλοντικός παράγοντας κινδύνου που μπορεί να αυξήσει σε 86% τις πιθανότητες εμφάνισης καρκίνου του δέρματος. Δερματική βλάβη από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία έχει συμβεί σε μικρότερες ηλικίες, αυξάνει σημαντικά τον κίνδυνο καρκίνου του δέρματος αργότερα στη ζωή. Στο μελάνωμα, το ηλιακό φως έχει σημαντικές επιπτώσεις στο δέρμα στα πρώτα πρώτα στάδια της νεανικής ζωής. (Ali et al., 2023)

Η χρήση αποτελεσματικών αντηλιακών ή/και άλλων προστατευτικών παραγόντων που μειώνουν το φορτίο των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου, ενώ επιτρέπουν το μαύρισμα και τη μεγαλύτερη έκθεση στο ηλιακό φως, μπορεί να αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την πρόληψη ή την ελαχιστοποίηση των επαγόμενων συνεπειών της ηλιακής ακτινοβολίας στην υγεία. Προκειμένου να διασφαλιστεί η σταθερή αποτελεσματικότητα των αντηλιακών προϊόντων, τα φίλτρα υπεριώδους (UV) που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι φωτοσταθερά. (Salvador et al., 2000; Zachariadis & Sahanidou, 2009; Melquiades et al., 2008)

Οι ενεργοί αντηλιακοί παράγοντες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: (i) στα ανόργανα φίλτρα UV που ανακλούν, διασκορπίζουν ή απορροφούν ευρύ φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας, και (ii) στα οργανικά φίλτρα UV που εξασθενούν τις ηλιακές ακτίνες UV, απορροφώντας την ακτινοβολία. Τα χημικά φίλτρα UV (οργανικά) είναι αποτελεσματικά μόνο έναντι ορισμένων τμημάτων του ηλιακού φάσματος (μήκη κύματος πάνω από 320 nm), ενώ τα φυσικά φίλτρα UV (ανόργανα) βοηθούν στην προστασία τόσο από την UV-A, όσο και από την UV-B ακτινοβολία. Η χρήση των φυσικών φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας είναι πιο συνήθης στα αντηλιακά που διατίθενται στο εμπόριο, για να παρέχουν πλήρη προστασία από την επιβλαβή UV ακτινοβολία. (Zachariadis & Sahanidou, 2009; Bairi et al., 2016)

Οι φυσικοί ή ανόργανοι φωτοανακλαστές είναι μικροστερεές χρωστικές, οι οποίες αποτελούνται από ανόργανες πούδρες (οξείδια μετάλλων, ταλκ, καολίνης κ.α.) που έχουν υποστεί εξαιρετικά λεπτό διαμερισμό. Η αντηλιακή τους προστασία συνίσταται στην ανάκλαση και τη διάχυση της ηλιακής ακτινοβολίας, που προσπίπτει στο δέρμα, σε όλο το φάσμα της.

Το εύρος του ηλιακού φάσματος από το οποίο προστατεύουν, περιλαμβάνει την υπεριώδη A, την υπεριώδη B, την ορατή και την υπέρυθη ακτινοβολία, γεγονός που τους προσδίδει πλεονέκτημα στην αποτελεσματική προστασία του δέρματος από την ηλιακή ακτινοβολία. Ανάλογα με την κοκκομετρία τους, οι φυσικοί ή ανόργανοι φωτοανακλαστές προστατεύουν από διαφορετικό φάσμα ακτινοβολίας. Ειδικότερα, οι μεγάλης διαμέτρου (μίκρα-τιτάνιο, χρωστικό TiO_2 , οξείδιο του ψευδαργύρου, οξείδιο του σιδήρου) που έχουν μαργαριταρώδη όψη, ανακλούν το ορατό και το υπέρυθρο φως, ενώ προστατεύουν σε μικρό βαθμό έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι πολύ μικρής διαμέτρου (υπερλεπτόκοκκο TiO_2 , λεπτόκοκκο οξείδιο του ψευδαργύρου) που έχουν διαφανή όψη, ανακλούν κυρίως τις UVB ακτίνες και τις βραχείες UVA, αλλά δεν επιδρούν στο ορατό, το υπέρυθρο και τις μακρές UVA. Έτσι, γίνεται σαφές ότι για πλήρη κάλυψη από όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας απαιτείται συνδυασμός ανόργανων φωτοανακλαστών.

Οι πιο γνωστοί φυσικοί ή ανόργανοι φωτοανακλαστές είναι οι εξής:

- Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)
- Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

- Ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο (Ταλκ)
- Αλουμίνιο ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$)
- Τριχλωριούχος σίδηρος (FeCl_3)
- Καολίνης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)
- Ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3)
- Οξειδία του σιδήρου (Sayre et al., 1990)

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι το πιο σημαντικό φυσικό αντηλιακό υπεριώδους ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή, επειδή παρέχει υψηλό επίπεδο προστασίας από την UVB ακτινοβολία, και επίσης σημαντική προστασία από την UVA. Οι χημικοί που συνθέτουν καλλυντικά έχουν δημιουργήσει αντηλιακά προϊόντα με υψηλό SPF χρησιμοποιώντας μόνο το διοξείδιο του τιτανίου. Ανόργανα φίλτρα UV, συνήθως σταθερά οξείδια μετάλλων, χρησιμοποιούνται ευρέως σε καλλυντικά προϊόντα με υψηλό παράγοντα ηλιακής προστασίας (SPF). Μια τάση στην αντηλιακή προστασία είναι η αυξημένη χρήση ανόργανων φίλτρων UV, ειδικά σε προϊόντα αντηλιακής φροντίδας για παιδιά και άτομα με ευαίσθητο δέρμα. Η αυξανόμενη χρήση των ανόργανων φίλτρων UV οφείλεται εν μέρει στο χαμηλό τους δυναμικό παραγωγής ερεθιστικών αντιδράσεων. Προϊόντα που συνδυάζουν την υψηλή προστασία από UVB του διοξειδίου του τιτανίου, με την υψηλή προστασία από UVA του οξειδίου του ψευδαργύρου, έχουν επίσης διατεθεί στο εμπόριο. Τα αντηλιακά μπορούν να περιλαμβάνουν επίσης οξείδιο του σιδήρου, που χρησιμοποιείται για την παροχή χρώματος στο προϊόν, ή μερικές φορές περιέχεται ως πρόσμιξη ιριδίζοντων υλικών. (Salvador et al., 2000; Melquiades et al., 2008)

Άλλα σκευάσματα επιδιώκουν να αυξήσουν την προστατευτική τους δράση συνδυάζοντας μεταλλικά οξείδια, και οργανικές ενώσεις για την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Σε συνδυασμό με οργανικούς αντηλιακούς παράγοντες, το TiO_2 δίνει εντυπωσιακούς αριθμούς SPF, εμφανίζοντας ευρεία απορρόφηση στις περιοχές UV-B και UV-A. (Salvador et al., 2000; Melquiades et al., 2008)

1.5.3 Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ

Η νανοτεχνολογία θεωρείται ως η πιο επικείμενη τεχνολογία του 21ου αιώνα, και έχει προσφέρει μεγάλο όφελος στη βιομηχανία των καλλυντικών. Νανοτεχνολογία θεωρείται

ως η επιστήμη και η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ή τον χειρισμό σωματιδίων με εύρος μεγέθους από 1 έως 100 nm. (Kaul et al., 2018)

Η εφαρμογή και η χρήση υλικών νανομεγέθους έχει κλιμακωθεί τα τελευταία 15 χρόνια, με αποτέλεσμα την αυξανόμενη ενσωμάτωσή τους σε καταναλωτικά προϊόντα. Οι εγγενείς ιδιότητες των νανοσωματιδίων (NPs), όπως η υψηλή τους ικανότητα να διεισδύουν στο δέρμα, η αντιβακτηριδιακή τους δράση, η προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, και οι συγκεκριμένες οπτικές τους ιδιότητες, τα καθιστούν κατάλληλα και πολύτιμα συστατικά των καλλυντικών. Τα NPs βρίσκουν εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα καλλυντικών προϊόντων, όπως π.χ αντηλιακά, κρέμες, λοσιόν, πούδρες, κραγιόν, ρουζ, σκιές ματιών, βερνίκια νυχιών, σαπούνια, αφρόλουτρα, οδοντόκρεμες, σαμπουάν, μαλακτικά μαλλιών, αποσμητικά, αρώματα κλπ. (Seby, 2021)

Ενώ το διοξείδιο του τιτανίου σε συμβατική μορφή μικρομεγέθους εισήχθη το 1952 στα αντηλιακά, ως φυσικό ορυκτό φίλτρο UV που αντανάκλα και διασκορπίζει τις ακτινοβολίες UVA και UVB, ωστόσο, δεν ήταν δημοφιλές εμπορικά για μερικές δεκαετίες, καθώς άφηνε ένα αδιαφανές στρώμα στο δέρμα, που ήταν δυσάρεστο για το μάτι, και δημιουργούσε απροθυμία στους καταναλωτές να χρησιμοποιήσουν τα αντηλιακά που το περιείχαν. Η έλευση της εποχής της νανοτεχνολογίας έχει ξεπεράσει αυτό το πρόβλημα μειώνοντας το μέγεθος του TiO_2 (<100 nm), επιτρέποντας τη δημιουργία μιας διαφανούς σύνθεσης που ευχαριστεί τον καταναλωτή. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια τιτανίου (TiO_2 NPs) είναι μη φαγεσωρογόνα, εξαιρετικά ήπια και κατάλληλα για ευαίσθητο δέρμα, καθιστώντας πρακτική τη χρήση τους ως φίλτρο UV.

Τα τελευταία χρόνια η χρήση οξειδίων μετάλλων νανοκλίμακας στα αντηλιακά έχει αυξηθεί, καθώς αυτά παρέχουν καλύτερη υφή και ικανότητα εξάπλωσης κατά την εφαρμογή στο δέρμα, και μια αυξημένη δράση προστασίας από τον ήλιο, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας, που αποδίδεται στο μέγεθος των σωματιδίων τους. Για παράδειγμα, το TiO_2 και το ZnO σε νανομορφή χρησιμοποιούνται ευρέως στα σημερινά αντηλιακά, λόγω της υψηλής φωτοσταθερότητάς τους, και του χαμηλού φωτοαλλεργικού τους δυναμικού. Εκτός από το ότι είναι άχρωμα, αυτά τα NPs φιλτράρουν το υπεριώδες φως πιο αποτελεσματικά από τα μικροσωματίδια. Το σύνηθες πρωταρχικό μέγεθος των TiO_2 NPs είναι στο εύρος των 10-100 nm, αλλά όταν εφαρμόζονται στο δέρμα,

εμφανίζονται συσσωματώματα των πρωταρχικών σωματιδίων που κυμαίνονται σε μέγεθος από 30 έως 150 nm. (Bairi et al., 2016; De la Calle et al., 2017)

Τα νανοσωματίδια χρυσού παρουσιάζουν διάφορα μεγέθη που κυμαίνονται από 5 nm έως 400 nm. Οι διασωματιδιακές αλληλεπιδράσεις και η συναρμολόγηση των νανοσωματιδίων χρυσού παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους. Εμφανίζουν διάφορα σχήματα όπως νανοσφαίρα, νανοκέλυφος, νανοσύμπλεγμα, νανοράβδος, νανοαστέρι, νανοκύβος, διακλαδισμένο, και νανοτρίγωνο. Το σχήμα, το μέγεθος, οι διηλεκτρικές ιδιότητες, και οι περιβαλλοντικές συνθήκες των νανοσωματιδίων χρυσού επηρεάζουν έντονα την συχνότητα συντονισμού. Το χρώμα του νανοχρυσού κυμαίνεται από κόκκινο σε μωβ, σε μπλε και σχεδόν σε μαύρο λόγω συσσωμάτωσης. Τα νανοσωματίδια χρυσού είναι αδρανή στη φύση τους, εξαιρετικά σταθερά, βιοσυμβατά και έχουν μη κυτταροτοξική φύση. Ο νανοχρυσός είναι πολύ σταθερός σε υγρή ή σε ξηρή μορφή και διατίθεται σε συζευγμένη και μη συζευγμένη μορφή. Έχει υψηλό φορτίο χωρητικότητας φαρμάκων και μπορεί εύκολα να ταξιδέψει στο κύτταρο-στόχο λόγω του μικρού μεγέθους και μεγάλης επιφάνειας, του σχήματος, και της κρυσταλλικότητας. (Kaul et al., 2018)

Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν μελετηθεί ως πολύτιμο υλικό στις βιομηχανίες καλλυντικών λόγω των ισχυρών αντιμυκητασιακών τους και αντιβακτηριδιακών τους ιδιοτήτων. Τα νανοσωματίδια χρυσού χρησιμοποιούνται σε ποικιλία καλλυντικών προϊόντων όπως κρέμες, λοσιόν, αποσμητικά, αντιγηραντικές κρέμες. Εταιρείες κολοσσοί καλλυντικών, όπως η L'Oreal και η L'Core Paris χρησιμοποιούν νανοσωματίδια χρυσού για την παραγωγή πιο αποτελεσματικών κρεμών και λοσιόν. Βασικές ιδιότητες του νανοχρυσού στην περιποίηση ομορφιάς αποτελούν η επιτάχυνση της κυκλοφορίας του αίματος, οι αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες, οι αντισηπτικές ιδιότητες, η συμβολή στην σφριγηλότητα και ελαστικότητα του δέρματος, η καθυστέρηση της διαδικασίας της γήρανσης, και η τόνωση του μεταβολισμού του δέρματος. Στον Πίνακα 1-2 που ακολουθεί, παρατίθεται λίστα με διάφορα καλλυντικά με νανοσωματίδια χρυσού που διατίθενται στο εμπόριο, οι παρασκευαστές και οι χρήσεις τους. (Kaul et al., 2018)

Product name	Marketed by	Uses
Chantecaille Nano Gold Energizing Cream	Chantecaille	Revitalizes, stimulates cell regeneration, collagen production, helps sun damage repair, and makes skin firm

Chantecaille Nano Gold Energizing Eye Serum	Chantecaille	Prevents aging, promotes collagen, reduces inflammation, and cell growth repair
Ameizii Nano Gold Foil Liquid	Ameizii	Repairs skin damage, moisturizes, and promotes skin whitening
LR Nano Gold Day & Silk Day Cream	LR Zeitgard	Protects skin from UV rays and prevents light-induced premature skin aging
Nuvoderm Nano Gold Anti-Aging Lifting Serum	Nuvoderm	Reduces appearance of signs of aging including fine lines and wrinkles. Promotes collagen & elastin production
Orogold 24K Nano Ultra Silk Serum	Orogold	Restores loss of moisture, improves wrinkles and fine lines, and maintains healthy skin
Tony Moly Nano Gold BB Cream SPF 50 PA+++	Tony Moly	Skin whitening, decreases wrinkles, and blocks UV rays
O3+ 24K Gold Gel Cream	O3+	Makes skin glow and shine

Πίνακας 1-2 Καλλυντικά που περιέχουν χρυσό και χρήσεις (Kaul et al., 2018)

Τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται ευρέως στον επίδεση τραυμάτων, στα αντιμικροβιακά σκευάσματα, και σε καλλυντικά, όπως σαπούνια, κρέμες προσώπου, και οδοντόκρεμες. Τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά για την αντιμικροβιακή τους δράση. (Kaul et al., 2018)

1.6 Η ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ

Χιλιάδες συστατικά έχουν εγκριθεί για χρήση σε καλλυντικά παρασκευάσματα. Ωστόσο, ορισμένα από αυτά τα συστατικά μπορεί να προκαλέσουν δερματίτιδα, αλλεργίες και δερματικές παθήσεις κατά την εφαρμογή τους. Αυτά τα επικίνδυνα χημικά προκαλούν ανεπιθύμητα προβλήματα υγείας, και η ύπαρξη θανατηφόρων βαρέων μετάλλων σε προϊόντα περιποίησης δέρματος, όπως οι κρέμες, αποτελεί αντικείμενο παγκόσμιας ανησυχίας για τη δημόσια υγεία. Η δηλητηρίαση εμφανίζεται με τη μορφή διαφόρων ασθενειών όταν εισπνέονται, καταπίνονται ή απορροφούνται από το δέρμα με τοπική εφαρμογή, και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στο σώμα. (Ababneh & Al-Momani, 2018; Alqadami et al., 2017)

Από τη στιγμή που τα περισσότερα καλλυντικά εφαρμόζονται στο δέρμα, η διαδερμική απορρόφηση είναι ο πιο συνηθής τρόπος απορρόφησης των μετάλλων. Τα περισσότερα καλλυντικά προϊόντα που εφαρμόζονται απευθείας στο δέρμα, περιέχουν συνήθως ενυδατικούς παράγοντες που αυξάνουν την διαπερατότητα του δέρματος, επιτρέποντας έτσι και σε περισσότερα τοξικά μέταλλα να απορροφηθούν στο σώμα, και να φτάσουν

στην κυκλοφορία του αίματος. Έτσι, τα μέταλλα μπορούν να κατανεμηθούν σε όλο το σώμα και να συσσωρευθούν σε πολλά όργανα και ιστούς. Αυτός ο κίνδυνος ενισχύεται με την καθημερινή χρήση και την παρατεταμένη έκθεση σε καλλυντικά προϊόντα. (Ababneh & Al-Momani, 2018; Rujido-Santos et al., 2022)

Άλλες διαδρομές της απορρόφησης τοξικών μετάλλων, λόγω της χρήσης καλλυντικών δεν μπορούν να αποκλειστούν. Η απ' ευθείας από το στόματος κατάποση είναι πολύ πιθανή για καλλυντικά που εφαρμόζονται μέσα ή κοντά στο στόμα, όπως τα κραγιόν. Οι ουσίες που απορροφούνται από το γαστρεντερικό οδηγούνται στην πυλαία φλέβα, η οποία με τη σειρά της τις μεταφέρει στο ήπαρ. (Ababneh & Al-Momani, 2018)

Η απορρόφηση μέσω της εισπνοής αναμένεται να είναι αμελητέα. Όταν όμως τα μέταλλα εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνευστικής οδού, ένα μεγάλο ποσοστό τους (~40%) μεταφέρεται στο αίμα από τους πνεύμονες, ενώ το υπόλοιπο εναποτίθεται στα οστά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Έχει αναφερθεί ότι ο χρόνος ημιζωής του Pb στα οστά είναι τα 25 χρόνια. (Hogan, 2011)

1.7 ΟΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mb^{2+}) με το θείο (-S). Τα μεταλλοκατιόντα ενώνονται εύκολα με τις σουλφυδρικές ομάδες -SS, -SH, και -S-CH₃ των ενζύμων. Ο νέος δεσμός μετάλλου-θείου (M-S) που δημιουργείται επηρεάζει το ένζυμο αναστέλλοντας τη λειτουργία του, με αποτέλεσμα ο ανθρώπινος οργανισμός να προσβάλλεται μερικές φορές θανατηφόρα. Επιπλέον, μέταλλα, με δύο ή περισσότερους βαθμούς οξείδωσης, μπορούν κάτω από ευνοϊκές συνθήκες να συνεισφέρουν στους βιολογικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους και να διευκολύνουν τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών οξυγόνου ή υδροξυλίου, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στις βλάβες βασικών βιομορίων, όπως το κυτταρικό DNA. (Manahan, 2003; Bal & Kasprzak, 2002)

Τα μέταλλα είναι ευρέως αναγνωρισμένα αίτια της αλλεργικής δερματίτιδας εξ' επαφής (ACD). Τα βασικά μέταλλα που εμπλέκονται σε αυτήν την παθολογία είναι, κατά σειρά εμφάνισης, τα Ni, Co και Cr. Όσον αφορά το Ni, αυτό το στοιχείο θεωρείται η κύρια πηγή πρόκλησης ACD με επιπολασμό 20% στις γυναίκες, και 1% στους άνδρες. Όσο αφορά το

Cr, οι εξασθενείς ενώσεις του Cr φαίνεται να σχετίζονται περισσότερο με την ευαισθητοποίηση του δέρματος από ό,τι οι τρισθενείς ενώσεις, γιατί διεισδύουν πιο εύκολα στο δέρμα. Τα Cu και Mn είναι σπάνιοι ευαισθητοποιητές του δέρματος. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις ACD λόγω έκθεσης σε Hg, σε μορφή αμμωνιομένου υδράργυρου (HgNH_2Cl), σε κρέμες λεύκανσης δέρματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τον παρατεταμένο χρόνο επαφής των καλλυντικών προϊόντων με το δέρμα ο κίνδυνος για εμφάνιση ACD ενδέχεται να αυξηθεί. Αν το καλλυντικό είναι σε ξηρή μορφή, αυτό θα ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο διείσδυσης του μετάλλου στο δέρμα, ενώ αυτά που βασίζονται σε λιποδιαλυτές ουσίες προάγουν πολύ περισσότερο τη διαδερμική απορρόφηση. Από την άλλη, δυσμενείς αντιδράσεις σε καλλυντικά προϊόντα που περιέχουν μέταλλα παρατηρήθηκαν κυρίως σε ασθενείς με εκδήλωση προϋπάρχουσας αλλεργίας στα μέταλλα. (Bocca et al., 2007)

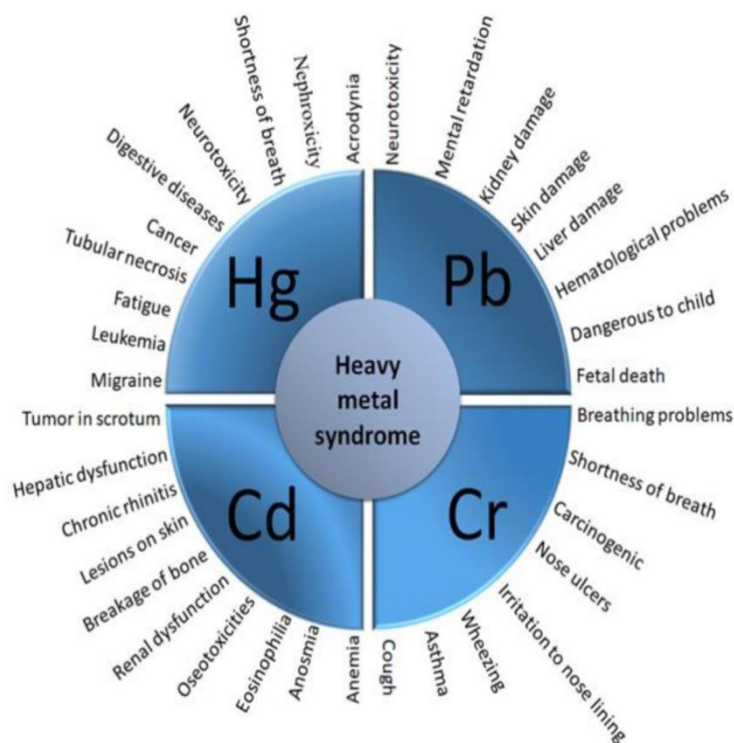
Η μακροχρόνια έκθεση στο αρσενικό έχει αναφερθεί ότι προκαλεί δερματικές βλάβες, όπως η υπερμελάγχρωση, η υπερκεράτωση και τα βασικοκυτταρικά και ακανθοκυτταρικά καρκινώματα. Τα άλατα βηρυλλίου προκαλούν δερματική υπερευαισθησία, με επακόλουθο δερματίτιδα ή ακόμα και έλκη, ενώ τα άλατα χρυσού είναι αλλεργιογόνα του δέρματος. Το νικέλιο, το κοβάλτιο, και το χρώμιο προκαλούν επίσης εξ' επαφής δερματικές αλλεργίες, και πειράματα in vitro έχουν δείξει ότι αυτές οι χημικές ουσίες μπορούν να διεισδύσουν στο δέρμα. Καρδιαγγειακές ασθένειες και νεφρική ανεπάρκεια συνδέονται επίσης με την έκθεση στο Ni. Μελέτες σε ανθρώπους έχουν δείξει ξεκάθαρα ότι η υψηλή μόλυνση από Cr (VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του πνεύμονα. (Rujido-Santos et al., 2022; Ali et al., 2023)

Τα άλατα θαλλίου, που χρησιμοποιούνταν συνήθως σε προϊόντα αποτρίχωσης τη δεκαετία του 1920, είναι πλέον απαγορευμένα σε καλλυντικά σκευάσματα, καθώς αυτά τα άλατα προκαλούν αλωπεκία, εκτός από συμπτώματα δηλητηρίασης, όπως γαστρεντερικές διαταραχές, βλάβη του νευρικού συστήματος, καρδιακές παθήσεις, παραισθήσεις, και παραλήρημα. Η χρόνια τοπική έκθεση σε άλατα υδραργύρου οδηγεί σε μπλε/μαύρη μελάγχρωση του δέρματος, δερματίτιδα εξ' επαφής, ερυθροδερμία, πορφύρα, ουλίτιδα, και ακρωδυνία (η τελευταία νόσος είναι συχνή στα παιδιά). Οι ενώσεις Hg μπορεί να βλάψουν αναπτυσσόμενα έμβρυα και αυξάνουν τον κίνδυνο εμφράγματος του μυοκαρδίου. Τα άλατα ζirkονίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδρωτικά, αλλά η

χρήση τους έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί κοκκιώματα. Ενώσεις του μολύβδου και του βαρίου μπορούν να διεισδύσουν στο δέρμα. Η έκθεση σε Pb είναι συνδεδεμένη με νεφρική ανεπάρκεια, ηπατική βλάβη και πρόωρη γέννηση στους ανθρώπους, και επίσης σχετίζεται με μειωμένη ικανότητα γνωστικής ανάπτυξης στα παιδιά. Το κάδμιο προκαλεί οξειδωτικό στρες και βλάβη στο DNA, στην κυτταρική σειρά HaCaT (αθανатоποιημένα ανθρώπινα κερατινοκύτταρα χωρίς όγκο). Συσσώρευση Cd μπορεί να επηρεάσει τα οστά και το αναπαραγωγικό σύστημα, και προκαλεί πνευμονική νόσο και νεφρική δυσλειτουργία. Μπλε/μαύρη μελάγχρωση του δέρματος, απολέπιση και φαγούρα, και αναστολή της έκκρισης ιδρώτα μπορεί να προκληθεί από την έκθεση σε τελλούριο. Μελέτες για την τοξικότητα του βαναδίου στο ανθρώπινο δέρμα δεν είναι διαθέσιμες, αλλά το πεντασθενές βανάδιο (η πιο τοξική μορφή βαναδίου) έχει αποδειχθεί ότι συσσωρεύεται στους πνεύμονες, και μπορεί να κατανεμηθεί σε όλο το σώμα, προκαλώντας ασθένειες, ή ακόμα, και δηλητηρίαση ανθρώπινων οργάνων. (Rujido-Santos et al., 2022; Ababneh & Al-Momani, 2018)

Το Ti και το As είναι πολύ επιβλαβή για τους πνεύμονες και το συκώτι. Μπορούν να βλάψουν τους πνεύμονες, καθώς και να προκαλέσουν ερεθισμούς του δέρματος. Το Al είναι εξαιρετικά επικίνδυνο τόσο για το κεντρικό νευρικό σύστημα, όσο και για το περιφερειακό νευρικό σύστημα, εάν ληφθεί σε υψηλότερες ποσότητες. Διάρροια, έμετος, ναυτία και πόνοι στο στομάχι σχετίζονται με την πρόσληψη ψευδαργύρου Zn. (Ali et al., 2023)

Στο Σχήμα 1-1 απεικονίζονται τα προβλήματα υγείας που δημιουργούνται από τα μέταλλα Hg, Pb, Cd και Cr στον ανθρώπινο οργανισμό.



Σχήμα 1-1 Προβλήματα υγείας που δημιουργούνται από τα Hg, Pb, Cd και Cr στον ανθρώπινο οργανισμό (Raza-Naqvi et al., 2022)

Τα μικρά σωματίδια θεωρείται ότι παρουσιάζουν περισσότερες επιβλαβείς επιπτώσεις. Ωστόσο, υπάρχει μία διαμάχη, όσον αφορά την τοξικότητα, και η γνώση για τους πιθανούς κινδύνους στα μεγέθη κάτω των 100 nm είναι ακόμα ανεπαρκής. Μερικοί ερευνητές θεωρούν ότι τα συσσωματώματα των NPs διατηρούν αμετάβλητη τη δομή τους μόλις εφαρμοστούν στο δέρμα, εμποδίζοντας την απελευθέρωση πρωτογενών σωματιδίων, και κατά συνέπεια δημιουργούν αμελητέους κινδύνους για τον άνθρωπο. Σε αντίθεση, υπάρχουν οι απόψεις ότι τα NPs δεν είναι εντελώς ακίνδυνα για τον άνθρωπο, και ότι οι τοξικές επιδράσεις τους εξαρτώνται από τη δόση, το μέγεθος και τη φάση σύνθεσης των σωματιδίων. Η υψηλότερη κυτταροτοξικότητα παρατηρήθηκε για τα TiO₂ NPs (3–10 nm) ανατάσης, παρά ρουτίλιου. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια ενδέχεται να υποστούν τροποποιήσεις κατά τη βύθισή τους στο νερό, τη θερμοκρασία, την υγρασία, την υπεριώδη ακτινοβολία, και την τριβή με την άμμο, που δεν έχουν ακόμα εξεταστεί. Άλλοι επιστήμονες θεωρούν ότι το κύριο πρόβλημα των TiO₂ NPs προκύπτει από την παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS) (π.χ. ρίζες OH), υπό την UV ακτινοβολία. Για παράδειγμα, η εφαρμογή TiO₂ NPs των 20 nm στο ανθρώπινο δέρμα παράγει ελεύθερες ρίζες που μπορεί να καταστρέψουν ορισμένα κύτταρα του δέρματος.

Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, τα TiO_2 NPs στα αντηλιακά καλύπτονται με υλικά μαγνησίου, πυριτίας, αλουμίνας ή ζirkονίου (και οργανικές ενώσεις, όπως η σιλικόνη). (De la Calle et al., 2017)

Όταν ποντίκια έλαβαν από το στόμα νανοσωματίδια του οξειδίου του ψευδαργύρου 20 nm και 120 nm, σε διαφορετικές δόσεις, ως αποτέλεσμα η σπλήνα, η καρδιά, το συκώτι, τα οστά και το πάγκρεας έγιναν τα όργανα-στόχοι. Επίσης, όταν τα ποντίκια εκτίθενται σε νανοσωματίδια χαλκού, παρουσιάζουν τοξικολογικές επιδράσεις και βαριές κακώσεις στα εσωτερικά όργανα. (Kaul et al., 2018)

Η συγκέντρωση αργύρου που είναι θανατηφόρα για τα βακτήρια, είναι η ίδια συγκέντρωση η οποία είναι θανατηφόρα τόσο για τους ινοβλάστες, όσο και για κερατινοκύτταρα. Διάφορες μελέτες που διεξήχθησαν σε αρουραίους, έδειξαν ότι όταν νευρώνες κυττάρων αρουραίου εκτίθενται σε νανοσωματίδια του αργύρου, οδηγούνται σε μείωση του μεγέθους και ανωμαλίες στο σχήμα. Έδειξαν επίσης, ότι στα βλαστοκύτταρα βλαστικής σειράς ποντικού, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων αργύρου, μειώθηκε δραστικά η λειτουργία των μιτοχονδρίων και η βιωσιμότητα των κυττάρων. Όταν τα ποντίκια εκτέθηκαν σε νανοσωματίδια χρυσού 13,5 nm με κατάποση, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων, του σωματικού βάρους και του δείκτη σπλήνας. (Kaul et al., 2018)

1. 8 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Η σημασία της αγοράς καλλυντικών αντικατοπτρίζεται από τα 72,5 δισεκατομμύρια ευρώ που διακινήθηκαν μόνο στην Ευρώπη το 2014. Αυτός ο τομέας είναι πολύ δυναμικός και υπό συνεχή καινοτομία. Μέρος αυτής της καινοτομίας έγκειται στη συνεχή εισαγωγή νέων συστατικών και συνθέσεων, των οποίων η ασφάλεια πρέπει να διασφαλίζεται. Η παρουσία ανεπιθύμητων ουσιών, σε επίπεδο ιχνοστοιχείων είναι ακόμα δυνατή, ακόμη και μετά από αυστηρούς ελέγχους, μέσω διαφορετικών φυσικοχημικών δοκιμών. Για τα περισσότερα από αυτά τα ίχνη, δεν υπάρχουν διαθέσιμα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης μέχρι τώρα. (Lavilla et al., 2018)

Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει προσπάθειες για την προώθηση της ρυθμιστικής ευθυγράμμισης μέσω της δημιουργία του διεθνούς ICCR, ο οποίος αποτελείται από ρυθμιστικούς φορείς από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), τις Ηνωμένες Πολιτείες, τον

Καναδά, τη Βραζιλία και την Ιαπωνία, και λειτουργεί ως σύνδεσμος μεταξύ των κανονισμών, και των συνεταυρισμών της βιομηχανίας καλλυντικών. Η διαχείριση της παρουσίας ιχνών τοξικών ουσιών στα καλλυντικά, μαζί με τις αξιολογήσεις ασφάλειας, είναι στο πλαίσιο των δραστηριοτήτων του ICCR. Έτσι, το ICCR ασχολείται επίσης με τις αναλυτικές μεθοδολογίες για τον ποιοτικό έλεγχο των καλλυντικών, και τις αξιολογήσεις ασφάλειας, συμπεριλαμβανομένων εκείνων για την ανίχνευση τοξικών ουσιών στη σύνθεση. Παρόλα αυτά, οι κανονισμοί σχετικά με τα επιτρεπόμενα συστατικά, και τις περιορισμένες/απαγορευμένες χημικές ουσίες, εξακολουθούν να είναι διαφορετικοί, ανάλογα με τη χώρα στην οποία κυκλοφορεί το καλλυντικό. (Lavilla et al., 2018)

1.8.1 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

Αυτή τη στιγμή ο ισχύων κανονισμός στην Ευρώπη για τα καλλυντικά είναι ο Κανονισμός αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (ΕΚ) και του Συμβουλίου της 30^{ης} Νοεμβρίου 2009, με εφαρμογή από τις 11 Ιουλίου 2013. Ο κανονισμός περιλαμβάνει κατάλογο απαγορευμένων ουσιών, ουσιών που δεν πρέπει να υπάρχουν, προσμίξεων, επιτρεπόμενων χρωστικών, συντηρητικών και UV φίλτρων. Επιπλέον, υπάρχει ειδικό τμήμα για τα νανοϋλικά (NMs). Σύμφωνα με τον κανονισμό «η ακούσια παρουσία μικρής ποσότητας μιας απαγορευμένης ουσίας που οφείλεται σε προσμίξεις των φυσικών ή συνθετικών συστατικών, στη διαδικασία παραγωγής, στην αποθήκευση, στη μετανάστευση από μέσα μεταφοράς η οποία είναι τεχνικά αναπόφευκτη στο πλαίσιο καλής παρασκευαστικής πρακτικής είναι δεκτή υπό την προϋπόθεση ότι είναι σύμφωνη προς το άρθρο 3 (Ασφάλεια)».

Στον Πίνακα 1-3 που ακολουθεί παρατίθενται Επιλεγμένες πληροφορίες από τον Κανονισμό (EC) No 1223/2009 της Ε.Ε. σχετικά με την παρουσία μετάλλων, μεταλλικών ενώσεων και νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων. (De la Calle et al., 2017, EU Regulation, 2009)

Information of dissolved metals or metal salts			
Part of the regulation	Compounds and Comments		
Annex II. List of substances prohibited in cosmetic products	Sb, As, Cd, Pb and their compounds	Ni	Divanadium pentaoxide
	Cr; chromic acid and its salts	Nickel carbonate	Strontium lactate
	Cobalt dichloride	Nickel dioxide	Strontium nitrate
	Cobalt sulphate	Nickel sulphate	Strontium
	Gold salts	Nickel monoxide	polycarboxylate
	Hg and its compounds (except	Nickel sulfide	Trinickel disulphide
		Nickel dihydroxide	

<p>Annex III. List of substances which cosmetic products must not contain except subject to the restrictions laid down</p>	<p>cases of Annex V) Se and its compounds with the exception of selenium disulphide (Annex III)</p> <p>Aluminium fluoride (Oral products, 0.15% as F) Aluminium zirconium chloride hydroxide (glycine) complexes (antiperspirants, 20% as anhydrous aluminium zirconium chloride hydroxide; 5.4% as Zr). Not to be used in aerosol dispensers (sprays) Magnesium fluoride (oral products, 0.15% as F) Magnesium hexafluorosilicate (oral products, 0.15% as F) Pyrrithione zinc (leave-on hair products 0.1%) (for use as a preservative, Annex V) Tin difluoride (oral products, 0.15% as F) Selenium sulfide (antidandruff shampoos 1%) Silver nitrate (4%, only for colouring eyelashes and eyebrows, contains silver nitrate) Strontium chloride hexahydrate (oral products, 3.5% as Sr and shampoo and face products, 2.1% as Sr) Strontium acetate hemihydrates (oral products, 3.5% as Sr)</p>	<p>Dinickel trioxide</p>	<p>Tetracarbonylnickel Zr and its compounds (except cases of Annex III). Zr lakes, pigments or salts of the colouring agents (see Annex IV).</p> <p>Strontium hydroxide (pH adjuster for depilatories, 3.5% as Sr) Strontium peroxide (rinse-off hair product, 4.5% as Sr) Hydrated magnesium silicate (talc) Water-soluble zinc salts with the exception of zinc 4-hydroxy-benzenesulphonate and zinc pyrrithione (Annex V) Zinc acetate, zinc chloride, zinc gluconate, zinc glutamate (1% as Zn) Zinc 4-hydroxybenzene sulphonate (deodorant, antiperspirants and astringent lotions, 6% (in % anhydrous substance) Zinc peroxide</p>
<p>Annex IV. List of colorants allowed in cosmetic Products</p>	<p>Al, Cu, Au, Ag Chromium (III) oxide Chromium (III) hydroxide Cobalt Aluminium Oxide Iron oxide Iron Oxide (Red, Yellow or Black) Ferric Ammonium Ferro cyanide</p>	<p>Magnesium carbonate Ammonium manganese(3+) diphosphate Trimanganese bis (orthophosphate) Titanium dioxide (For use as a UV Filter, Annex VI) Zinc oxide Aluminium stearates</p>	<p>Zinc stearates Magnesium stearates Calcium stearates Aluminium hydroxide sulphate Natural hydrated aluminium silicate, containing calcium, magnesium or iron carbonates, ferric hydroxide, quartz-sand, mica, etc. as impurities Aluminium silicate coloured with ferric oxide</p>
<p>Annex V. List of preservatives</p>	<p>Pyrrithione zinc (hair products,</p>		

allowed in cosmetic products	1.0%; other products, 0.5%) (for other than as a preservative, Annex III). Thimerosal/ Thiomersal (eye products, 0.007% of Hg). Phenyl mercuric salts (eye products, 0.007% of Hg). Silver chloride deposited on titanium dioxide (0.004% (as AgCl). 20% AgCl (w/w) on TiO ₂ .		
Annex VI. List of UV filters allowed in cosmetic products	TiO ₂ (up to 25%) (for use other than as a colorant, Annex IV).		
Information related with nanomaterials Article 2 Definitions (k)	A 'nanomaterial' means an insoluble or biopersistent and intentionally manufactured material with one or more external dimensions, or an internal structure, on the scale from 1 to 100 nm. The Commission should regularly review the provisions on NMs. The SCCS should give opinions on the safety of use of NMs in cosmetics		
Chapter VI: consumer information. Article 19. Labelling	1. g) All ingredients present in the form of NMs shall be clearly indicated in the list of ingredients. The names of such ingredients shall be followed by the word 'nano' in brackets.		

Πίνακας 1-3 Επιλεγμένες πληροφορίες από τον Κανονισμό (ΕC) Νο 1223/2009 της Ε.Ε. σχετικά με την παρουσία μετάλλων, μεταλλικών ενώσεων και νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων (De La Calle, et al., 2017)

Ο κανονισμός της ΕΕ βεβαιώνει ότι τα καλλυντικά προϊόντα δεν πρέπει να βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία, όταν εφαρμόζονται υπό κανονικές ή ευλόγως προβλέψιμες συνθήκες χρήσης. Επίσης, η οδηγία αναφέρει ότι η ετικέτα ενός καλλυντικού πρέπει να περιλαμβάνει την λίστα των συστατικών με φθίνουσα σειρά βάρους κατά τη στιγμή της κατασκευής. Σύμφωνα με αυτόν τον κανονισμό, όταν υπάρχουν NMs στα καλλυντικά, η λέξη «nano» θα πρέπει να εμφανίζεται μεταξύ παρενθέσεων στη λίστα των συστατικών στην ετικέτα του προϊόντος. Στην περίπτωση των καλλυντικών, και ειδικά για ουσίες που προστατεύουν το δέρμα από ορισμένη υπεριώδη ακτινοβολία, το TiO₂ σε νανομορφή επιτρέπεται ως φίλτρο UV στα αντηλιακά. (Kale, 2011; De la Calle et al., 2017)

Τα μέλη της ΕΕ έχουν μεταφέρει την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης που θεσπίστηκε το 1976 σε νόμο. Κάθε κράτος μέλος έχει υγειονομικές αρχές που μπορούν να ρυθμίσουν τα καλλυντικά εντός των ορίων του κράτους. Η Επιστημονική Επιτροπή της ΕΕ για τα Καταναλωτικά Προϊόντα (SCCP) είναι υπεύθυνη για την ανασκόπηση όλων των ειδικών και δραστικών συστατικών, και την αξιολόγηση των συνθηκών για ασφαλή χρήση. Τα αποτελέσματα δημοσιεύονται στον ιστότοπο της SCCP. Σήμερα το Παράρτημα II της Οδηγίας απαριθμεί 1300 απαγορευμένα συστατικά. (Kale, 2011)

Μέχρι στιγμής, ο κανονισμός της ΕΕ είναι ο πιο αυστηρός σε σύγκριση με άλλες περιοχές. Παρόλα αυτά, αν και υπάρχουν περιορισμοί συγκέντρωσης για ορισμένα συστατικά, δεν υπάρχουν διαθέσιμα μέτρα για τα όρια συγκέντρωσης για πολλές άλλες ουσίες και πιθανούς ρύπους. (Lavilla et al., 2018)

Τα ίχνη που προκύπτουν από την αστάθεια των συστατικών, τα προβλήματα συντήρησης, ή τις αλληλεπιδράσεις των πρώτων υλών θα πρέπει να αποφεύγονται μέσω της GMP ή ακόμη και της αναμόρφωσης του τελικού καλλυντικού. (Lavilla et al., 2018)

Οι παρασκευαστές έχουν το μεγαλύτερο μέρος της ευθύνης για τη διασφάλιση της ασφάλειας των προϊόντων στην ΕΕ. Για το σκοπό αυτό, απαιτείται αξιολόγηση ασφάλειας πριν από την κυκλοφορία κάθε καλλυντικού στην αγορά (έγκριση πριν από τη διάθεση στην αγορά). Οι πληροφορίες που προκύπτουν από την αξιολόγηση περιλαμβάνονται σε μία αναφορά ασφαλείας που περιέχει, μεταξύ των άλλων, δεδομένα σχετικά με προσμίξεις, ίχνη απαγορευμένων ουσιών, και στοιχεία για την αναπόφευκτη παρουσία τους. Η παραγωγή τέτοιων δεδομένων απαιτεί την χρήση αξιόπιστων αναλυτικών μεθόδων, και στην ΕΕ ο κλάδος είναι ελεύθερος να επιλέξει οποιαδήποτε αναλυτική μέθοδο θεωρεί πιο κατάλληλη. (Lavilla et al., 2018)

1.8.2 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΤΙΣ ΗΝΩΜΕΝΕΣ ΠΟΛΙΤΕΙΕΣ ΤΗΣ ΑΜΕΡΙΚΗΣ

Ο νόμος δεν απαιτεί τα καλλυντικά προϊόντα και τα συστατικά, εκτός από τα πρόσθετα χρώματος, να έχουν έγκριση της FDA πριν κυκλοφορήσουν στην αγορά, αλλά υπάρχουν νόμοι και κανονισμοί που ισχύουν για τα καλλυντικά στην αγορά στο διακρατικό εμπόριο.

Οι δύο πιο σημαντικοί νόμοι σχετικά με τα καλλυντικά που διατίθενται στο εμπόριο στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι ο Ομοσπονδιακός Νόμος περί Τροφίμων, Φαρμάκων και Καλλυντικών (FD&C Act) και ο νόμος περί δίκαιης συσκευασίας και ετικετοποίησης (FPLA). Η FDA ρυθμίζει τα καλλυντικά σύμφωνα με αυτούς τους νόμους.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι ομοσπονδιακοί νόμοι θεσπίζονται από το Κογκρέσο. Προκειμένου να λειτουργούν οι νόμοι σε καθημερινό επίπεδο, το Κογκρέσο εξουσιοδοτεί ορισμένες κυβερνητικές υπηρεσίες, όπως η FDA, για τη δημιουργία κανονισμών. Μια αλλαγή στη νομική εξουσία του FDA για τα καλλυντικά θα απαιτούσε από το Κογκρέσο να αλλάξει τη νομοθεσία. (FDA)

Σύμφωνα με τον νόμο FD&C, η πρόσμιξη ορίζεται ως «οποιοδήποτε συστατικό ενός άλλου συστατικού ή τα βοηθητικά μέσα επεξεργασίας, που υπάρχουν σε ασήμαντο επίπεδο, και δεν έχουν τεχνικό ή λειτουργικό αποτέλεσμα». Αυτός ο κανονισμός απαγορεύει τη μόλυνση ή τη νοθεία που μπορεί να προκύψει ως αποτέλεσμα της παρουσίας «δηλητηριωδών ή επιβλαβών ουσιών, βρόμικων, σάπιων ή αποσυντεθειμένων ουσιών, μόλυνση από μη υγιεινή παρασκευή, ή από το δοχείο». (FD&C Act-Federal Food, Drug and Cosmetic Act, 1960)

Τα καλλυντικά δεν υπόκεινται σε έγκριση πριν από τη διάθεση στην αγορά, και η ασφάλεια του τελικού προϊόντος αξιολογείται από τους παρασκευαστές, μέσω των διαθέσιμων δημοσιευμένων δεδομένων για συστατικά και παρόμοιες συνθέσεις. Οποιαδήποτε άλλη πρόσθετη δοκιμή απαιτείται για τη διασφάλιση της ασφάλειας αποτελεί ευθύνη του παρασκευαστή, γεγονός που συνεπάγεται την ανάγκη επιλογής της καταλληλότερης αναλυτικής μεθόδου. Ωστόσο, δεν υπάρχουν επίσημες μέθοδοι για την ανάλυση των καλλυντικών διαθέσιμες στις Ηνωμένες Πολιτείες. (Lavilla et al., 2018)

1.8.3 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΤΟΝ ΚΑΝΑΔΑ

Η καναδική κυβέρνηση ρυθμίζει τα καλλυντικά μέσω του Health Canada's Cosmetic Program. Η βάση για τη ρύθμιση προέρχεται από τον νόμο για τα τρόφιμα και τα φάρμακα (Καναδικός FDA), και από τον κανονισμό για τα καλλυντικά. (Cosmetic Regulations Canada, 2007). Το πρόγραμμα έχει την εντολή να προστατεύει τον καναδικό λαό μέσω της ελαχιστοποίησης του κινδύνου από την χρήση των καλλυντικών. Το πρόγραμμα ορίζει απαιτήσεις για την κατασκευή, την επισήμανση, τη διανομή και την

πώληση των καλλυντικών. Οι παρασκευαστές είναι υπεύθυνοι να αποδείξουν ότι το προϊόν είναι ασφαλές για την προβλεπόμενη χρήση του. (Kale, 2011)

Οι καναδικοί κανονισμοί είναι κάπως παρόμοιοι με αυτούς της νομοθεσίας της ΕΕ, και πολύ πιο αυστηροί από αυτούς των Ηνωμένων Πολιτειών. Οι πληροφορίες σχετικά με τους ρύπους θα πρέπει να περιλαμβάνονται στο έντυπο κοινοποίησης των καλλυντικών, το οποίο απαιτείται πριν από την κυκλοφορία τους. Σύμφωνα με αυτόν τον κανονισμό, «τα τυχαία συστατικά ορίζονται ως οποιοδήποτε μέσο επεξεργασίας που προστίθεται, αφαιρείται ή μετατρέπεται σε δηλωμένο συστατικό, ή οποιοδήποτε συστατικό άλλου συστατικού, ή μέσο επεξεργασίας που υπάρχει σε ασήμαντο επίπεδο, και δεν έχει κανένα τεχνικό ή λειτουργικό αποτέλεσμα». Όπως στην ΕΕ και στις Ηνωμένες Πολιτείες, την ευθύνη της διατήρησης των ακαθαρσιών σε ένα ελάχιστο επίπεδο φέρει ο παρασκευαστής, αν και δεν απαιτείται νομικά η αναφορά προσμίξεων ή υποπροϊόντων. (Lavilla et al., 2018)

Η καναδική νομοθεσία απαγορεύει συγκεκριμένα την πώληση καλλυντικών που περιέχουν υδράργυρο ή τα άλατά του (εκτός εάν χρησιμοποιούνται υπό περιοριστικές συνθήκες). Αν και χωρίς συγκεκριμένη αναφορά σε άλλους τύπους μόλυνσης, η καναδική FDA έχει εκδώσει ένα έγγραφο καθοδήγησης για τις προσμίξεις βαρέων μετάλλων. Δεν έχουν αναφερθεί επίσημες μέθοδοι ανάλυσης στη νομοθεσία, ούτε για τα συστατικά, ούτε για προσμίξεις. (Lavilla et al., 2018)

1.8.4 Η ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΤΗΝ ΙΑΠΩΝΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΙΝΑ

Στην Ιαπωνία τα καλλυντικά ελέγχονται μέσω του Υπουργείου Υγείας, Εργασίας, και Πρόνοιας (MHLW) σύμφωνα με τον νόμο περί φαρμακευτικών υποθέσεων, που θεσπίστηκε στις 10 Αυγούστου του 1960. Η Ιαπωνία έχει υιοθετήσει έναν κατάλογο απαγορευμένων συστατικών, έναν κατάλογο περιορισμένων συστατικών, μια λίστα επιτρεπόμενων φίλτρων UV και μια λίστα επιτρεπόμενων συντηρητικών. (Kale, 2011)

Η ασφάλεια των καλλυντικών είναι ευθύνη του παρασκευαστή, ο οποίος πρέπει να εξασφαλίσει τη χρήση επαρκών αναλυτικών μεθόδων, οι οποίες θα πρέπει να αναφέρονται στον αρμόδιο φορέα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε προϊόν αποδειχθεί ασφαλές. Μέχρι πρόσφατα, ένας κατασκευαστής ή εισαγωγέας καλλυντικών έπρεπε να λάβει έγκριση πριν από τη διάθεση ενός προϊόντος στην αγορά. Από το 2001, οι εταιρείες

καλλυντικών της Ιαπωνίας υποχρεούνται να κοινοποιούν το εμπορικό σήμα του προϊόντος πριν από την παραγωγή ή την εισαγωγή. (Kale, 2011)

Στην Κίνα υπάρχουν διαφορετικοί κανονισμοί για τα καλλυντικά που κυκλοφορούν. Η έγκριση κάθε καλλυντικού προϊόντος υπόκειται, μεταξύ των άλλων, στην αξιολόγηση ασφάλειας. Μία αναφορά ελέγχου για την παρουσία απαγορευμένων ουσιών ή/και προσμίξεων αποτελεί μέρος αυτής της αξιολόγησης. Οι κινέζικες αρχές αναφέρουν συγκεκριμένες χημικές ουσίες, όπως τα μέταλλα (Hg, Pb, As) ως πιθανές προσμίξεις, και τα καλλυντικά αναλύονται για την πιθανή παρουσία αυτών στα τελικά προϊόντα. Επίσημες αναλυτικές μέθοδοι για ορισμένα από αυτά τα στοιχεία (π.χ. υδράργυρο, μόλυβδο) έχουν δημοσιευθεί στο Hygienic Standard for Cosmetics (2007) και πρέπει να εκτελούνται από εργαστήρια εγκεκριμένα από τις κινέζικες αρχές. (Lavilla et al., 2018)

Ο Πίνακας 1-4 δείχνει τα στοιχεία (και τις ενώσεις τους) που απαγορεύονται ως συστατικά καλλυντικών βάσει των κύριων νομοθεσιών.

Legislation	Prohibited ingredients	Restricted ingredients
EC 1223/2009	As, Cd, Pb, Sb and its compounds; Cr, chromic acid and its salts; Se (except Se2S at 1% max.); Hg (except thimerosal, phenyl mercuric salts, 0.007% in Hg max.); Co benzene sulphonate, dichloride and sulphate; Ni metal, mono-, di- and trioxide, disulphide, sulphide, dihydroxide, carbonate, sulphate and tetra carbonyl	Au, Ag, Cu, Al, Al hydroxide sulphate and Al stearate when are used as colorants; AlF and SnF2 restricted to 0.15% max. as F; AldZr chloride hydroxide complexes in antiperspirants restricted to 20% (as anhydrous aluminum zirconium chloride hydroxide) and 5.4% (as Zr); Co–Al oxide when used as colorant; Fe oxides and ferric ammonium Ferro cyanide when used as colorant; SrCl2, Sr acetate in oral products and Sr(OH)2 at max. 3.5%; SrCl2 max. 2.1% in shampoos and face products; Sr peroxide max. 4.5%; Zn acetate, chloride, gluconate or glutamate, max. 1% as Zn; Zn phenol sulphonate. max 6%; Zn pyrithione max. 0.1% in leave-on hair products, 1% in hair products and 0.5% in others; ZnO2 as UV filter; Zn stearate when used as colorant; TiO2 as colorant or max. 25% as UV filter; Cr(III) oxide and Cr(III) hydroxide as colorants if they are free from chromate ion; ammonium Mn (III) diphosphate as colorant; max. of 4% AgNO3 in coloring eyelashes and eyebrows; AgCl2 max. 0.004%
US FDA	Zr complexes	Hg compounds max. 65 ppm; max. 1 ppm Hg and 3 ppm As and 0.6% free Pb in Pb acetate color additive; max. 1 ppm Hg, 5ppm As and 10ppm Pb in Ag as color additive in fingernail polish (max. 1% Ag); max. 1 ppm Hg, 3 ppm As and 20ppm Pb in bismuth citrate color additive; max. 100 ppm Cu in disodium–EDTA–Cu color additive; max. 1ppm Hg, 3ppm As and 20 ppm Pb in guaiazulene color additive; max. 3 ppm As and 20 ppm Pb in henna color additive; max.

Canadian FDA	As, Cd, Pb (and its acetate), Sb, Hg and its compounds, chromic acid and its salts; Se (except Se ₂ S); Co benzene sulphonate; Au salts	3ppm Hg, 3ppm As and 10 ppm Pb in iron oxides color additive; max. 1 ppm Hg, 3 ppm As and 20 ppm Pb in ultramarines color additive; max. 1 ppm Hg, 3 ppm As and 20ppm Pb in manganese violet color additive; max. 1 ppm Hg, 3 ppm As, 20 ppm Pb, 100.5 ppm Cu and 15 ppm Cd in luminescent zinc sulphide color additive
China	No access	Ag and its salts ($\leq 0.04\%$), Al chloride, Al chlorohydrate and associated complexes, AldZr chloride hydroxide complexes; Zr and its compounds as coloring agents; Zn peroxide
Japan	Hg, Sr, Se and its compounds; Zr, Zn p-phenol sulphonate, Zn pyrithione; Zn hydroquinone monobenzyl ether	Max. 10mg/kg Pb; max. 2mg/kg As; max. 1mg/kg Hg; max 5mg/kg Cd; Au, Ag (and sulphate, chloride, oxide), Cu (sulphate, gluconate, aspartate, chlorophyll, acetylmethionate, PCA), Al and its salts (acetate, stearates, sulphate, chloride, chlorohydrate, hydroxide, etc.); AldZr chloride hydroxide complexes; Co-Al oxide; Fe gluconate and hydroxide, FedTi oxide; iron oxides; ferric chloride and citrate, Ferro cyanide; Zn acetate, chloride, gluconate, PCA, myristate, lactate, oxide, stearate, etc.; TiO ₂ , Ti citrate and hydroxide

PCA, Pyrrolidone Carboxylic Acid

Πίνακας 1-4 Τα στοιχεία και οι ενώσεις τους που απαγορεύονται από τις κύριες τρέχουσες νομοθεσίες. (Lavilla et al., 2018)

1.9 Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΩΝ

Η ευρεία χρήση των καλλυντικών στη σύγχρονη ζωή επιβάλλει την χημική τους ανάλυση για λόγους ασφαλείας. Τα καλλυντικά μπορούν να μολυνθούν ακούσια από ένα ευρύ φάσμα ιχνοστοιχείων, που δεν εμφανίζονται στην ετικέτα τους, παρά το γεγονός ότι ορισμένα από αυτά μπορεί να αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Όπως είδαμε, υπάρχει μια μεγάλη λίστα περιορισμένων και απαγορευμένων συστατικών που θεωρούνται επικίνδυνα για τους καταναλωτές, και συνεπώς επηρεάζουν την ασφάλεια των καλλυντικών. Ο ποιοτικός έλεγχος είναι απαραίτητος για να διασφαλιστεί η ασφάλεια και η αποτελεσματικότητα των πρώτων υλών, αλλά και των τελικών προϊόντων. (Lavilla et al., 2018; Chiari et al., 2012)

Αν και η βιομηχανία καλλυντικών λειτουργεί γενικά με GMP, τα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται σε όλα τα καλλυντικά προϊόντα σε επίπεδο ιχνοστοιχείων. Το 2011 η Περιβαλλοντική Άμυνα του Καναδά προσδιόρισε As, Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Se και Tl σε 49 προϊόντα μακιγιάζ προσώπου που παρασκευάζονταν στις Ηνωμένες Πολιτείες, την ΕΕ, τον Καναδά και την Κορέα. Το Ni βρέθηκε στο 100% των καλλυντικών (έως 230 ppm), το Pb στο 96% (έως 110 ppm), το Be σε 90% (έως 8 ppm), το Tl στο 61% (έως 2 ppm), το Cd στο 51% (έως 3 ppm), το As στο 20% (έως 70 ppm), και το Se στο 14% (έως 40 ppm). (Lavilla et al., 2018)

Στο παρελθόν διαφορετικοί τύποι καλλυντικών κρεμών από διαφορετικές χώρες προέλευσης μελετήθηκαν, και βρέθηκε ότι ένας αριθμός από κρέμες περιείχε αυξημένες ποσότητες Hg, ιδιαίτερα τα δείγματα που ελήφθησαν από το Ηνωμένο Βασίλειο, την Ταϊλάνδη και τον Λίβανο. Οι ποσότητες του Hg έφτασαν έως και τα 5650 mg kg⁻¹. Επιπλέον, οι Al-Ashban et al. μελέτησαν πολλές γνωστές καλλυντικές κρέμες που είναι διαθέσιμες στην αγορά της Σαουδικής Αραβίας, και αποδείχθηκε ότι σχεδόν το 60% αυτών περιείχαν Hg, σε συγκεντρώσεις πολύ ανώτερες από το αποδεκτό όριο του US FDA. Το μέγιστο όριο του FDA για το Hg στις κρέμες του δέρματος είναι 1,0 mg kg⁻¹. (Alqadami et al., 2017)

Βαρέα μέταλλα, όπως το Cd, Pb, As, Hg, και ορισμένα ίχνη ενώσεών τους, έχουν ερευνηθεί από τους Sukender et al. (2012) σε 21 φυτικά καλλυντικά που πωλούνται συνήθως στις ινδικές αγορές. Τα αποτελέσματα από την εργασία τους αποκάλυψαν ότι οι ποσότητες Cd, Hg και Pb ήταν μεγαλύτερες από τα επιτρεπτά όρια του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (ΠΟΥ). (Alqadami et al., 2017)

Κατά συνέπεια, ο προσδιορισμός ορισμένων τοξικών μετάλλων στα στάδια της παρασκευής, και στο τελικό προϊόν καθίσταται υποχρεωτική για την εξασφάλιση τόσο της ποιότητας, όσο και της ασφάλειας των καλλυντικών. (Lavilla et al., 2018)

Η ανάλυση των αντηλιακών καλλυντικών απαιτείται, αφού ο δείκτης ηλιακής προστασίας από τον ήλιο (SPF) σχετίζεται με την περιεκτικότητα των φίλτρων UV στα εμπορικά προϊόντα. Εφόσον θεωρείται ότι ο δείκτης ηλιακής προστασίας (SPF) ενός αντηλιακού εξαρτάται από την ποσότητα του προϊόντος που εφαρμόζεται, και το ποσοστό των δραστικών συστατικών, ο αναλυτικός έλεγχος της τελικής σύνθεσης έχει μεγάλο

ενδιαφέρον, γιατί οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε αντηλιακά σκευάσματα μπορεί μερικές φορές να μην έχουν καθαριστεί προσεκτικά. Υπάρχει επίσης ανάγκη να διασφαλιστεί ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης μετάλλων και οξειδίων είναι χαμηλότερα από τα καθιερωμένα όρια, καθώς υπάρχουν αρκετές γνωστές ανεπιθύμητες δερματολογικές παρενέργειες κυρίως από οργανικά φίλτρα UV. Κατά συνέπεια, αξιόπιστες και γρήγορες μέθοδοι απαιτούνται για να ελέγχουν εάν τα προϊόντα συμμορφώνονται με την ισχύουσα νομοθεσία, καθώς επίσης και για σκοπούς ποιοτικού ελέγχου. (Zachariadis & Sahanidou, 2009)

Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω, ο χημικός χαρακτηρισμός των ανόργανων συστατικών των καλλυντικών, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών προσμίξεων, και των NPs, αποτελεί μεγάλο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία καλλυντικών. (De la Calle et al., 2017)

2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των μεταλλικών στοιχείων σε κρέμες είναι οι εξής:

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrometry).

Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES, Atomic Emission Spectrometry).

Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) ή αλλιώς Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES)

Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).

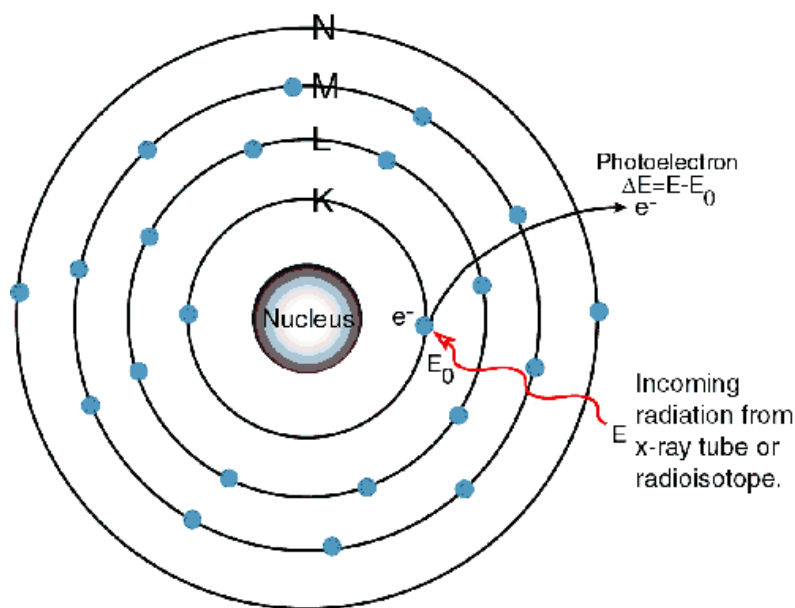
Φασματομετρία Ατομικού Φθορισμού (AFS, Atomic Fluorescence Spectrometry).

Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence)

Οι τεχνικές αυτές έχουν χαμηλό όριο ανίχνευσης και υψηλή ευαισθησία και μπορούν να ανιχνεύσουν τις μικρές ποσότητες των μεταλλικών στοιχείων και να προσδιορίσουν τις συγκεντρώσεις τους σε πολύπλοκα υποστρώματα, όπως είναι οι κρέμες.

Η βάση της ατομικής φασματοσκοπίας στηρίζεται στην εξής θεωρία: Κάθε ηλεκτρόνιο του ατόμου κινείται σε καθορισμένο ατομικό τροχιακό γύρω από τον πυρήνα, και βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση με ενέργεια E_1 . Αν με κάποιο τρόπο μεταφερθεί ενέργεια στο άτομο, τότε ένα ηλεκτρόνιο σθένους της εξώτατης στιβάδας θα απορροφήσει αυτήν την ενέργεια, με αποτέλεσμα η ενέργειά του να αυξηθεί, και το ηλεκτρόνιο να μεταβεί σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη E_2 , προκαλώντας την διέγερση του ατόμου. Η διεγερμένη κατάσταση όμως είναι ασταθής, οπότε το ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην αρχική, θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμποντας ένα κβάντο φωτός ενέργειας $\Delta E = h\nu$. Η μετάβαση ενός ιόντος, ατόμου ή μορίου από μια τροχιά χαμηλής ενέργειας σε μία τροχιά υψηλότερης ενέργειας γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας. Αντίστοιχα, η μετάβασή τους από μια τροχιά υψηλής ενέργειας, σε μια τροχιά χαμηλότερης ενέργειας, γίνεται με εκπομπή ακτινοβολίας. Η διαφορά ενέργειας των δύο ενεργειακών καταστάσεων

συνδέεται με την συχνότητα της ακτινοβολίας, και δίνεται από την εξίσωση: $\Delta E = |E_1 - E_2| = h \cdot \nu$, όπου: E_1 η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης, E_2 η ενέργεια της διεγερμένης, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Στο σχήμα 2-1 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της Ατομικής Φασματοσκοπίας. (Sahin, 2020; Beaty & Kerber, 1993; Van Loon, 1980; Raicu et al., 2019)



Σχήμα 2-1 Αρχή λειτουργίας Ατομικής Φασματοσκοπίας
(<https://theatomictheoryproject1.weebly.com/max-planck.html>)

2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είναι μία τεχνική, ευρέως χρησιμοποιούμενη για την ανάλυση των μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην μετατροπή των μορίων των συστατικών ενός δείγματος, στα άτομα των στοιχείων τους, υπό θέρμανση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, με την βοήθεια ενός ατομοποιητή, και ταυτόχρονη επίδραση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συγκεκριμένου μήκους κύματος. Μέσω της μέτρησης της απορρόφησης της ακτινοβολίας υπολογίζεται η συγκέντρωση των ατόμων του συγκεκριμένου μετάλλου.

Πιο αναλυτικά, το στοιχείο αρχικά διασπάται σε άτομα, από τα οποία, άλλα είναι στην θεμελιώδη κατάσταση, και άλλα στην διεγερμένη, κάτι που εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο δείγμα, και την θερμοκρασία ατομοποίησης. Στην συνέχεια

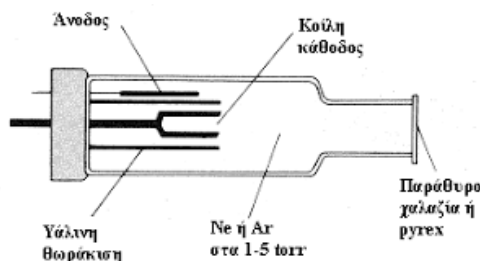
το παραγόμενο ατομικό νέφος αλληλεπιδρά με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από μία πηγή ακτινοβολίας, και κυμαίνεται στην περιοχή UV-Vis: 200-800 nm. Άτομα του στοιχείου που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας και διεγείρονται. Το κάθε μέταλλο απορροφά ενέργεια συγκεκριμένου μήκους κύματος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για αυτό. Στην συνέχεια τα άτομα αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία, της οποίας το μήκος κύματος ανιχνεύει ένας μονοχρωμάτορας, ενισχύει ένας ανιχνευτής και επεξεργάζεται το λογισμικό του οργάνου. (Raicu et al., 2019; Izario Filho et al., 2012)

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μετάλλου στο δείγμα, και του μήκους της διαδρομής που διανύει, και δίνεται από τον νόμο του Beer: $A = l \cdot b \cdot C = -\log T$, όπου: A: η απορρόφηση, T: η διαπερατότητα, l: το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας, C: η συγκέντρωση του δείγματος και b: μοριακός συντελεστής απόσβεσης.

Τα όργανα της AAS αποτελούνται από την πηγή της ακτινοβολίας, τον ατομοποιητή του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή, και το σύστημα ανάγνωσης και καταγραφής της απορρόφησης.

Η πηγή της ακτινοβολίας μπορεί να είναι λυχνία κοίλης καθόδου (HCL, Hollow Cathode Lamp) ή λυχνία εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια. Η λυχνία κοίλης καθόδου, αποτελείται από έναν κλειστό κυλινδρικό γυάλινο σωλήνα, με παράθυρο χαλαζία, που επιτρέπει την διέλευση των υπεριωδών ακτίνων. Τα δύο ηλεκτρόδια της λυχνίας είναι τοποθετημένα απέναντι από το παράθυρο. Η άνοδος αποτελείται συνήθως από έλασμα βολφραμίου ή άλλο δύστηκτο μέταλλο. Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη ή επιστρωμένη με ένα στρώμα από το προς μέτρηση μέταλλο. Ο χώρος της λυχνίας έχει πληρωθεί με ευγενές αέριο (Ne ή Ar) υπό πίεση 1-5 Torr. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμόζεται διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μερικών εκατοντάδων Volt. Το αέριο ιοντίζεται και τα κατιόντα του επιταχύνονται προς την κάθοδο, προσκρούουν σε αυτήν, και εκτοπίζουν άτομα μετάλλου, τα οποία, μέσω των συγκρούσεων, μεταβαίνουν σε διεγερμένες καταστάσεις και κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν την χαρακτηριστική ακτινοβολία. Στην συνέχεια τα άτομα εναποτίθενται επάνω στην επιφάνεια της καθόδου ή στα γυάλινα τοιχώματα της λυχνίας. Υπάρχουν και πολυστοιχειακές λυχνίες κοίλης καθόδου, με καθόδους κατασκευασμένες από μίγμα στοιχείων. Αυτές μπορούν να εκπέμψουν ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος

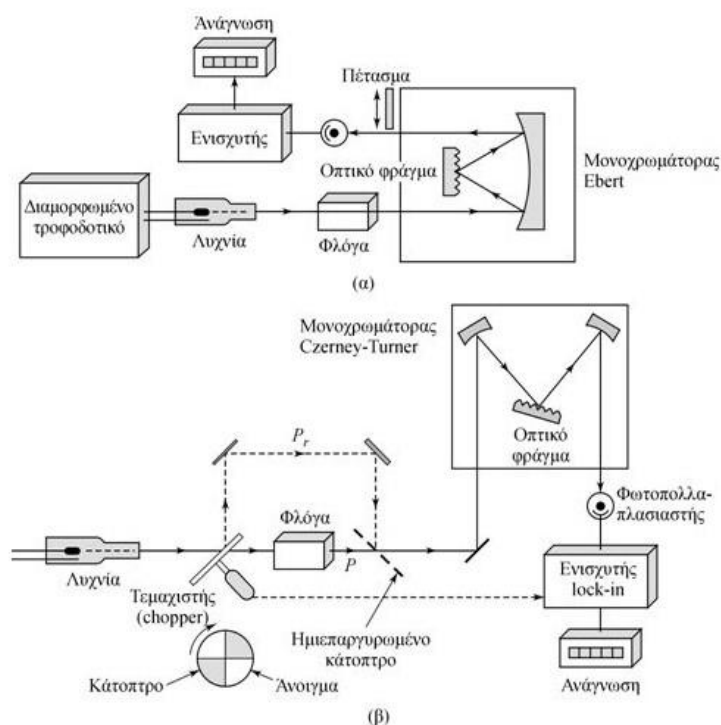
για κάθε ένα στοιχείο από τα οποία αποτελείται. Έχουν όμως μειωμένη ευαισθησία, γιατί η ένταση της εκπεμπόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας για κάθε στοιχείο είναι χαμηλότερη από μια μονοστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου. Στο σχήμα 2-2 αναπαριστάται λυχνία κοίλης καθόδου.



Σχήμα 2-2 Σχηματική αναπαράσταση λυχνίας κοίλης καθόδου (Skoog, et al., 2005)

Οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL, Electrodeless Discharge Lamps), δίνουν καλύτερα όρια ανίχνευσης για κάποια πιο πτητικά μέταλλα, όπως As, Hg, Pd, Sb και Cd, λόγω της πιο έντονης ακτινοβολίας εκπομπής τους. Αποτελούνται από κλειστό γυάλινο σωλήνα μέσα στον οποίο βρίσκεται σε μικρή ποσότητα το μέταλλο, και ένα αδρανές αέριο. Ο ιοντισμός του αερίου γίνεται με μικροκύματα ή με εφαρμογή πεδίων ραδιοσυχνοτήτων. (Skoog et al., 2005; Akash & Rehman, 2020; Holcombe & Bass, 1988)

Υπάρχουν δύο ειδών AAS, η AAS απλής δέσμης και η AAS διπλής δέσμης. Στην AAS απλής δέσμης μεταβάλλεται η ένταση μιας μοναδικής δέσμης από την πηγή. Στην AAS διπλής δέσμης ένας κατοπτρικός τεμαχιστής τέμνει σε δύο ίσα μέρη την γραμμική ακτινοβολία της πηγής. Το ένα μέρος διέρχεται από την φλόγα, όπου είναι η κυψελίδα του δείγματος, και το άλλο από τον αέρα, όπου είναι η κυψελίδα αναφοράς. Το παραγόμενο εναλλασσόμενο ρεύμα που ενισχύεται και καταγράφεται, οφείλεται στην διαφορετική ισχύ των δύο σημάτων. Προκειμένου να διέλθουν μέσω του μονοχρωμάτορα, οι δύο δέσμες ξανασυναντώνται με τη βοήθεια ενός άλλου κατόπτρου. Στο σχήμα 2-3 απεικονίζονται Φασματοφωτόμετρα απλής (α) και διπλής (β) δέσμης. (Skoog et al., 2005; Welz & Sperling, 1999)

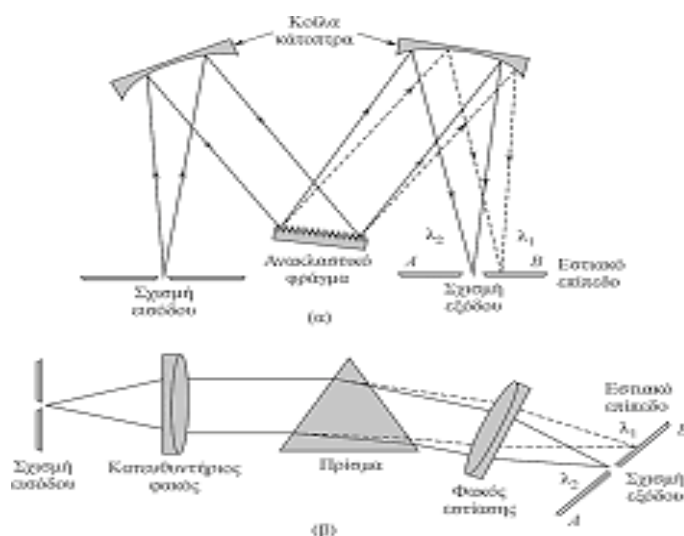


Σχήμα 2-3 Φασματοφωτόμετρα απλής (α) και διπλής (β) δέσμης (Skoog et al., 2005)

Ο ατομοποιητής έχει ως βασική λειτουργία την μετατροπή των μορίων, που αποτελούν ένα δείγμα, σε άτομα, με τη βοήθεια θερμικής ενέργειας, η οποία διασπάει τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων που αποτελούν τα μόρια. Όταν χρησιμοποιείται φλόγα ως ατομοποιητής, η τεχνική ονομάζεται Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry), ενώ όταν χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη ως ατομοποιητής, η τεχνική ονομάζεται Άφλογη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης σε Φούρνο Γραφίτη (GFAAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry). (Beaty & Kerber, 1993; Van Loon, 1980; Akash & Rehman, 2020)

Ο μονοχρωμάτορας χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει όλες τις φασματικές γραμμές σε μεμονωμένες φασματικές γραμμές, που χαρακτηρίζουν ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που έχει απορροφήσει-εκπέμψει ένα άτομο. Η λειτουργία του είναι η απομόνωση της χαρακτηριστικού μήκους κύματος εκπεμπόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Έτσι ανιχνεύεται το προσδιοριζόμενο στοιχείο και υπολογίζεται η συγκέντρωσή του στο δείγμα. Στην συνέχεια, αυτό το μήκος κύματος διέρχεται διαμέσου μιας σχισμής εισόδου (Entrance Slit) και στη συνέχεια εισέρχεται στον ανιχνευτή. Αποτελείται από μία σχισμή εισόδου, η οποία εξασφαλίζει ένα

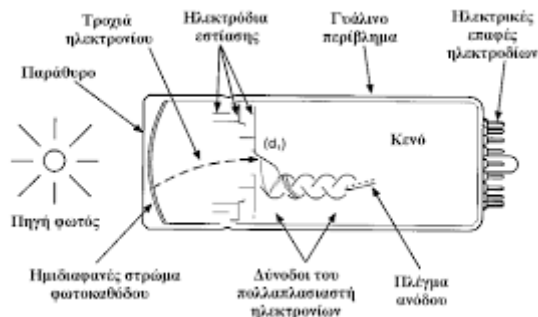
ορθογώνιο οπτικό είδωλο, από ένα ένα κάτοπτρο, που εξασφαλίζει την παράλληλη πορεία της δέσμης ακτινοβολίας, από ένα πρίσμα, που αναλύει την ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος, από ένα στοιχείο εστίασης, με το οποίο εστιάζεται το είδωλο της σχισμής εισόδου στο εστιακό επίπεδο, αφού ανασχηματιστεί, και από μία σχισμή εξόδου, η οποία βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο και απομονώνει την φασματική ζώνη που μας ενδιαφέρει. Στο σχήμα 2-4 απεικονίζονται: Μονοχρωμάτορας φράγματος (α) Μονοχρωμάτορας πρίσματος (β) (Baumgartner, 2019; Frassetto et al., 2017; Izario Filho et al. 2012; Roller & Hamadani, 2019)



Σχήμα 2-4 Μονοχρωμάτορας φράγματος (α) Μονοχρωμάτορας πρίσματος (β) (Skoog et al., 2005)

Ο πιο κοινός ανιχνευτής, πολύ ευαίσθητος στην περιοχή του υπεριώδους, ορατού (UV-Vis) και υπέρυθρου (IR) είναι ο φωτοπολλαπλασιαστής, ένας γυάλινος σωλήνας στο εσωτερικό του οποίου έχει δημιουργηθεί υψηλό κενό, ο οποίος μετατρέπει την ροή των φωτονίων σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι ενισχύονται με ανακλώμενη πρόσπτωση σε μεταλλικά ελάσματα, και επιταχύνονται στην άνοδο. Ο φωτοπολλαπλασιαστής αποτελείται από μια φωτοευαίσθητη κάθοδο που μετατρέπει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια οδεύουν διαμέσου μιας σειράς ηλεκτροδίων (δύνοδοι) με διαδοχικώς αυξανόμενο δυναμικό ως προς την κάθοδο. Η πρόσπτωση των ηλεκτρονίων σε κάθε δύνοδο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερων ηλεκτρονίων και τελικά την δημιουργία ρεύματος που καταλήγει στην άνοδο, και καταγράφεται ως ηλεκτρικός παλμός υψηλής έντασης. Στο σχήμα 2-5 απεικονίζεται η σχηματική δομή φωτοπολλαπλασιαστή. (Skoog et al., 2005; Lajunen &

Peramaki, 2004; Lucero et al., 2020; Bednarski et al., 2014; Izario Filho et al., 2012; Akash & Rehman, 2020)



Σχήμα 2-5. Σχηματική δομή Φωτοπολλαπλασιαστή (Skoog et al., 2005)

Το τελευταίο τμήμα του οργάνου αποτελείται από τον ενισχυτή και το σύστημα καταγραφής. Το σήμα που παράγεται από τον ανιχνευτή ενισχύεται από τον πόλο του ενισχυτή, που είναι ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, ώστε να καταστεί δυνατή η μέτρησή του. Το καταγραφικό, που μπορεί να είναι είτε υπολογιστής με το ανάλογο λογισμικό, ή μια οθόνη πάνω στο όργανο, είναι το σύστημα του οργάνου που καταγράφει την τιμή του σήματος.

Ανάλογα με τον ατομοποιητή που χρησιμοποιείται, δηλαδή τον τρόπο με τον οποίο προσφέρεται η θερμότητα στο δείγμα, η AAS διακρίνεται στην :

- I. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS)
- II. Άφλογη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (ηλεκτροθερμική) (ETAAS)
- III. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης ψυχρού ατμού (CVAAS)

2.1.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΛΟΓΑ (FAAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση ιχνοστοιχείων. Το επεξεργασμένο δείγμα, με μορφή διαλύματος αλάτων των μετάλλων, εισέρχεται στην φλόγα και μετατρέπεται από υγρή σε αέρια μορφή. Η φλόγα λειτουργεί ως ατομοποιητής που μετατρέπει το μέταλλο από την μοριακή του μορφή στην ατομική. Ως ατομοποιητής χρησιμοποιείται ο καυστήρας νηματικής ροής (Laminar Flow Burner). Ένας μικρός τριχοειδής σωλήνας αναρροφά το δείγμα και το μεταφέρει στον νεφελοποιητή. Ο νεφελοποιητής είναι ένας

γυάλινος σωλήνας με ένα ακροφύσιο ενσωματωμένο στον θάλαμο εκνέφωσης και το άλλο άκρο του συνδεδεμένο με τον τριχοειδή σωλήνα που εμβαπτίζεται στο προς ανάλυση διάλυμα. Εφαρμόζοντας μια υποπίεση στο ακροφύσιο του νεφελοποιητή, αυτό αναρροφά διάλυμα του δείγματος, και το μεταφέρει με τη μορφή σταγονιδίων, στον θάλαμο εκνέφωσης. Περιστρεφόμενα μεταλλικά πτερύγια κατατέμνουν τα σταγονίδια, και τα μετατρέπουν σε εκνέφωμα. Το εκνέφωμα αναμιγνύεται με το οξειδωτικό μέσο και το καύσιμο, και τα πιο μικρά σταγονίδια του μίγματος εισέρχονται στην κεφαλή του καυστήρα και αναφλέγονται. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος οδηγείται στα απόβλητα. Οι διεργασίες στη φλόγα είναι η εξάτμιση του διαλύτη, η τήξη του στερεού αερολύματος και ο σχηματισμός υγρού τήγματος, η εξαέρωση του τήγματος και ο σχηματισμός αέριων μορίων, η διάσπαση των αέριων μορίων και ο σχηματισμός ουδέτερα φορτισμένων αέριων ατόμων, η απορρόφηση ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από το αέριο άτομο μετάλλου και η διεγερσή του, η μετατροπή του αερίου ατόμου μετάλλου σε αέριο ιόν, όταν απολέσει ένα ηλεκτρόνιο. Για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας και ταχύτητα καύσης της φλόγας το καύσιμο με συνδυάζεται με ένα οξειδωτικό. Στον Πίνακα 2-1 περιλαμβάνονται τα κυριότερα καύσιμα και οξειδωτικά φλόγας. (Izario Filho et al., 2012; Skoog et al., 2005; Akash & Rehman, 2020; Lajunen & Peramaki, 2004; Broekaert, 2002; Worsford et al., 2019; Στρατής, 2004; Stoeppler, 1992; Townshend et al., 2005)

ΚΑΥΣΙΜΟ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ (cm/s)
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	2700-2800	370-390
ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	ΑΕΡΑΣ	1700-1900	39-43
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	2550-2500	900-1400
ΥΔΡΟΓΟΝΟ	ΑΕΡΑΣ	2000-2100	300-440
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΟΞΥΓΟΝΟ	3050-3150	1100-2480
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΑΕΡΑΣ	2100-2400	158-266
ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ	ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	2600-2800	285

Πίνακας 2-1 Κυριότερα καύσιμα και οξειδωτικά φλόγας (Skoog et al., 2005)

Όταν η ταχύτητα ροής του αερίου είναι ίση με την ταχύτητα καύσης, η φλόγα είναι σταθερή. Όταν η ταχύτητα ροής είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα καύσης η φλόγα ανυψώνεται, ενώ όταν είναι μικρότερη η φλόγα επιστρέφει στον καυστήρα.

Στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα η προκατεργασία του δείγματος είναι μια διαδικασία απαραίτητη, αφού προκειμένου να μπορεί εύκολα να ατομοποιηθεί το δείγμα, πρέπει να εισαχθεί συνήθως ως υδατικό διάλυμα, παρόλο που τα περισσότερα αναλυτικά δείγματα είναι δυσδιάλυτα ή αδιάλυτα στους κοινούς διαλύτες. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως για την προκατεργασία των δειγμάτων είναι: α) η υγρή αποτέφρωση, που περιλαμβάνει οξείδωση με διαλύματα των HNO_3 , H_2SO_4 και HClO_4 , β) η ξηρή αποτέφρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, γ) η καύση του δείγματος σε οβίδα οξυγόνου ή σε κλειστό δοχείο, δ) η κατεργασία με ορυκτά οξέα, και ε) η σύντηξη σε υψηλές θερμοκρασίες με ανθρακικό νάτριο, οξείδιο του βορίου, υπεροξείδιο του νατρίου, ή πυροθευκό κάλιο.

Οι παρεμποδίσεις που μπορεί να συμβούν στον ψεκασμό φλόγας, δηλαδή, κάθε επίδραση που μπορεί να μεταβάλλει το λαμβανόμενο σήμα, ενώ η συγκέντρωση παραμένει σταθερή, είναι α) φασματικές, όταν ακτινοβολίες, που προέρχονται από την φλόγα, ή από άλλα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα, δημιουργούν αλληλοεπικάλυψη των

φασματικών γραμμών με τις φασματικές γραμμές του προσδιοριζόμενου στοιχείου, β) φυσικές, όταν τροποποιήσεις των φυσικών χαρακτηριστικών του δείγματος (ιξώδες, πυκνότητα, θερμοκρασία, επιφανειακή τάση), μπορούν να μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά ροής και την ατομοποίηση του δείγματος, μεταβάλλοντας έτσι και την ένταση του τελικού σήματος, γ) χημικές, όταν μεταβάλλεται η τελική συγκέντρωση των ελεύθερων ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου, λόγω σχηματισμού δύστηκτων ενώσεων του στοιχείου με άλλα συστατικά εντός της φλόγας, και δ) ιονικές, όταν παράγοντες μεταβάλλουν την ισορροπία της αντίδρασης ιονισμού ($M \leftrightarrow M^+ + e^-$), και προκαλούν μειωμένο σήμα απορρόφησης. (Broekaert, 2002; Raicu et al., 2019)

Γενικά, η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα είναι μια μη κοστοβόρα, εύκολη και γρήγορη τεχνική, με ικανοποιητική ευαισθησία και ακρίβεια, για πολλά στοιχεία. Η απόδοσή της όμως είναι μικρή σε σχέση με άλλες τεχνικές, επειδή καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα δείγματος, αφού το μεγαλύτερο μέρος του καταλήγει στα απόβλητα, ενώ τα άτομα που περνούν στην κεφαλή του καυστήρα, έρχονται σε πολύ σύντομη επαφή με την φλόγα. Επίσης η τεχνική μειονεκτεί στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος. (Skoog et al., 2005; Broekaert, 2002; Bings et al., 2004)

2.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ (ETAAS ή GF-AAS)

Η ατομοποίηση του δείγματος μπορεί να γίνει και ηλεκτροθερμικά με φούρνο γραφίτη. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη (ETAAS ή GF-AAS) χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε διάφορα καλλυντικά δείγματα υδατικά ή και στερεά. (Carrone et al., 2021)

Ένας κυλινδρικός σωλήνας από γραφίτη, με μία μικρή οπή στο μέσον, για την εισαγωγή του δείγματος, και με μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, τοποθετείται μέσα σε έναν κυλινδρικό και οριζόντιο τοποθετημένο φούρνο, με αυστηρό έλεγχο της θερμοκρασίας, όπου μπορεί να ψυχθεί με τρέχον αδρανές αέριο. Ο φούρνος είναι ευθυγραμμισμένος ώστε να επιτρέπει τη διέλευση της δέσμης φωτός της λυχνίας κοίλης καθόδου. Ένας αυτόματος δειγματολήπτης εισάγει το δείγμα στην κυψελίδα του γραφίτη, και ο φούρνος θερμαίνεται ηλεκτρικά. (Ashino et al., 2010; Frech et al., 1986, Izario Filho et al., 2012; Στρατής, 2004)

Οι διεργασίες μέσα στο φούρνο γραφίτη περιλαμβάνουν: ξήρανση του δείγματος σε θερμοκρασία 50-200 °C, (εξάτμιση διαλύτη, απομάκρυνση υγρών στοιχείων και πτητικών ουσιών), τεφροποίηση των βιολογικής προέλευσης συστατικών του δείγματος στους 200-800 °C, πυρόλυση (απελευθέρωση μετάλλων), ατομοποίηση του δείγματος στους 1500-2300 °C και καθαρισμός της κυψελίδας στους 3000 °C . Τα ελεύθερα άτομα της αναλυόμενης ουσίας απορροφούν την μονοχρωματική ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος που διέρχεται δια μέσω του φούρνου. (Skoog et al., 2005; Bings et al., 2004; Carrone et al., 2021;)

Η ατομοποίηση του δείγματος ηλεκτροθερμικά με φούρνο γραφίτη παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι ορισμένες ουσίες μπορούν να τοποθετηθούν με μικροσιφώνιο απευθείας στο φούρνο γραφίτη, για αποτέφρωση και ατομοποίηση, χωρίς προηγούμενη διαλυτοποίηση, όπως στην περίπτωση δειγμάτων προϊόντων πετρελαίου. Επίσης στερεά δείγματα, όπως ζωικοί ιστοί, μπορούν να εισαχθούν απευθείας στον φούρνο, αρκεί να χρησιμοποιηθούν πρότυπα δείγματα παρόμοιας σύστασης, προκειμένου να ξεπεραστούν δυσκολίες στην βαθμονόμηση.

Οι παρεμποδίσεις που μπορούν να συμβούν στην ETAAS ή GF-AAS είναι α) φυσικές, όταν οι φυσικές ιδιότητες του δείγματος επηρεάζουν τη θέση και το σχήμα του μέσα στην κυψελίδα, β) χημικές, όπως ο σχηματισμός καρβιδίων κατά τη χρήση χημικών τροποποιητών, γ) απορρόφηση του υποβάθρου σήματος, όταν μέσα στην κυψελίδα σχηματίζονται μόρια ή/και σωματίδια τα οποία αιωρούνται για ορισμένο χρονικό διάστημα. (Skoog et al., 2005; Lajunen & Peramaki, 2004; Broekaert, 2002; Bings et al., 2004; Raicu et al., 2019; De Oliveira et al., 2017; Ivanenko et al., 2012; L'von et al., 1995)

Τα πλεονεκτήματα της ETAAS ή GF-AAS είναι η πολύ καλή ακρίβεια και ευαισθησία, καθώς έχουμε γρήγορη ατομοποίηση του δείγματος και παραμονή των ατόμων στην πορεία της οπτικής δέσμης για περισσότερο χρόνο, το μικρό μέγεθος δείγματος που απαιτείται (συνήθως 0.5-10μL), και οι λίγες φασματικές παρεμβολές που παρουσιάζει.

Τα μειονεκτήματα της τεχνικής ETAAS ή GF-AAS είναι ο προσδιορισμός μόνο 1-6 στοιχείων ανά εφαρμογή, η μικρή επαναληψιμότητα 5-10 %, η στενή αναλυτική περιοχή που είναι κάτω από δύο τάξεις μεγέθους συγκέντρωσης, το μεγαλύτερο κόστος από την

φλόγα, και ο χρόνος ανάλυσης, καθώς χρειάζονται 2 με 3 λεπτά για την ανάλυση κάθε στοιχείου. (Skoog et al., 2005; Broekaert, 2002; Bings et al., 2004; Raicu et al., 2019)

2.1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΑΤΜΟΥ

Η φασματοσκοπία απορρόφησης ψυχρού ατμού χρησιμοποιείται μόνο για τον προσδιορισμό του υδραργύρου. Ο υδράργυρος είναι το μοναδικό μέταλλο που παρουσιάζει τάση ατμών (0,16 Pa) σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ατμοί του είναι σταθεροί και ανάγονται στην μεταλλική μορφή. Προκειμένου να αναλυθεί ο υδράργυρος, προηγείται κατεργασία του με οξειδωτικό μίγμα HNO_3 και H_2SO_4 , ώστε να μετατραπεί σε δισθενή υδράργυρο H^{2+} . Ακολουθεί κατεργασία με SnCl_2 , κατά την οποία ο δισθενής υδράργυρος ανάγεται σε H^+ . Ο στοιχειακός υδράργυρος παρασύρεται σε μια κυψελίδα απορρόφησης μακράς διαδρομής, με την διαβίβαση ρεύματος αδρανούς αερίου. Η μέτρηση πραγματοποιείται στα 253,7 nm και μόλις τελειώσει ο προσδιορισμός, οι ατμοί του υδραργύρου συλλέγονται σε παγίδα ενεργού άνθρακα. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου αυτής βρίσκονται στην περιοχή των ppb. Οι παρεμποδίσεις δεν είναι συνήθεις, γιατί ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις, τα περισσότερα κατιόντα δεν παρεμποδίζουν.

Με την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης μπορούν να προσδιοριστούν περισσότερα από 60 μεταλλικά ή μεταλλοειδή στοιχεία. (Skoog et al., 2005)

2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY)

Στην φασματομετρία ατομικής εκπομπής πραγματοποιείται ατομοποίηση και διέγερση των ατόμων ενός δείγματος μέσω θερμότητας. Ένας πολυχρωμάτορας καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση των ατόμων, από την διεγερμένη κατάσταση στην θεμελιώδη. Ένας ανιχνευτής μετατρέπει το συγκεκριμένο μήκος κύματος που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση των ατόμων, σε ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα ενισχύεται και επεξεργάζεται από το μέσο καταγραφής. (Hou & Jones, 2000)

Μία σημαντική φασματομετρία ατομικής εκπομπής είναι με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού, η οποία συμβολίζεται ως ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry). (Akash & Rehman, 2020)

2.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ (ICP-AES)

Το πλάσμα είναι ένα αέριο μίγμα, μερικώς ιονισμένο, ικανής υψηλής θερμοκρασίας ώστε να μπορεί να ατομοποιεί και να διεγείρει τα άτομα των στοιχείων των μετάλλων και αμετάλλων. Περιέχει κατιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια σε μεγάλες συγκεντρώσεις ίσες μεταξύ τους, έτσι ώστε το πλάσμα να εμφανίζει ηλεκτρική ουδετερότητα. Για τον σχηματισμό του θερμαίνεται αέριο υπό χαμηλή πίεση, ώστε τα σωματίδια που το αποτελούν να αποκτήσουν την κατάλληλη μέση κινητική ενέργεια, ώστε όταν συγκρούονται μεταξύ τους να προκαλούν τον ιονισμό του αερίου. Έτσι προκύπτει το πλάσμα, το οποίο συνολικά περιέχει μόρια, ιόντα, ρίζες, αλλά και ελεύθερα ηλεκτρόνια. (Naboychenko & Yefimov, 2018; Manning & Grow, 1997)

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος, του οποίου η τροφοδότηση γίνεται με επαγωγή από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού χρησιμοποιείται στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής (ICP-AES) ως πηγή διέγερσης των ατόμων. Το αργό, που είναι ένα μονατομικό ευγενές αέριο, παρουσιάζει χημική αδράνεια, και έτσι δεν αντιδρά με τα συστατικά του δείγματος. Επιπλέον έχει υψηλό δυναμικό ιονισμού, της τάξης των 15,76 eV, και κατά συνέπεια διεγείρει και ιονίζει τα πιο πολλά στοιχεία, χωρίς να προκαλεί φασματικές παρεμποδίσεις. Επίσης είναι φθινό και βρίσκεται σε αφθονία. Το ICP αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία μέσω των οποίων ρέει αέριο αργό. Το αέριο αργό ρέει με μεγάλη ταχύτητα στον εξωτερικό και στον μεσαίο σωλήνα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται στροβιλισμός του αερίου στον εξωτερικό σωλήνα. Το δείγμα διέρχεται στον εσωτερικό σωλήνα με την βοήθεια αερίου αργού σε μορφή αεροζόλ. Ο εξωτερικός σωλήνας περιβάλλεται, από ένα υδρόψυκτο επαγωγικό πηνίο, σε μορφή σπείρας, το οποίο δημιουργεί επαγωγικά ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και ψύχεται με ροή νερού. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο θερμαίνει επαγωγικά το σχηματιζόμενο πλάσμα σε θερμοκρασία 5000-10000K, και τροφοδοτείται από μία γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων, που έχει ισχύ 0,5-2 KW στους 27,12 ή 40,68 MHz. για τη διατήρηση του πλάσματος. (Skoog et al., 2005; Varma, 1990; Montaser & Hoboken, 1998)

Οι τύποι του πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας είναι τρεις:

1) Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma, ICP) ο σχηματισμός του οποίου συμβαίνει όταν επιδρά ηλεκτρομαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας σε πηνίο χαλκού.

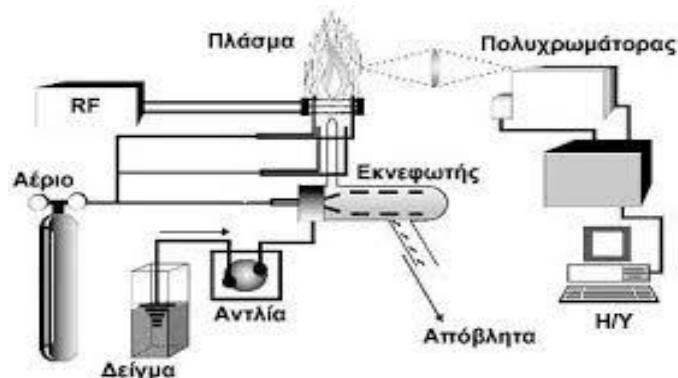
2) Πλάσμα συνεχούς ρεύματος (Direct Current Plasma, DCP), όπου το αέριο διαβιβάζεται μεταξύ δύο ή τριών ηλεκτροδίων τα οποία διαρρέονται από ρεύμα υψηλής έντασης.

3) Μικροκυματικά επαγόμενο πλάσμα (Microwave Inducted Plasma, MIP), όπου ενέργεια μικροκυμάτων διαβιβάζεται σε μια κοιλότητα, η οποία περιβάλλει έναν γυάλινο σωλήνα ή σωλήνα χαλαζία, στον οποίο είναι τοποθετημένο ένα δαχτυλίδι. (Varma, 1990; Montaser & Hoboken, 1998)

Η διέγερση και ο ιονισμός των ατόμων στο πλάσμα γίνεται ως εξής: Το επαγωγικό πηνίο, που είναι υπό υψηλή τάση, δημιουργεί εκκενώσεις στο αέριο αργό που ρέει, το οποίο και ιονίζει. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται επιταχύνονται από το πεδίο ραδιοσυχνοτήτων, συγκρούονται με τα άτομα αργού, και τα ιονίζουν εκ νέου. Το μίγμα των ιόντων αργού και των ηλεκτρονίων κινούνται σε κλειστές δακτυλιοειδείς διαδρομές, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το μαγνητικό πεδίο. Η κίνηση του μίγματος των ιόντων προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του πλάσματος, από την αντίσταση προς την κίνησή τους, η οποία φτάνει έως και 10000K. Το δείγμα εισέρχεται στο πλάσμα υπό μορφή αεροζόλ, ακολουθεί εξάερωση του διαλύτη, και στην συνέχεια διάσπαση των αεριοδών αλάτων. Τα διστάμενα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα, με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το ανιόν στο κατιόν, σε μία αντίδραση οξειδοαναγωγής. Τα άτομα ιοντίζονται με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας του πλάσματος, και στη συνέχεια τα κατιόντα διεγείρονται. Τα ασταθή διεγερμένα ιόντα, αποδιεγείρονται και καθώς επιστρέφουν στην θεμελιώδη κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, το οποίο είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο μετάλλου. Κατάλληλος ανιχνευτής μετρά την εκπεμπόμενη ακτινοβολία των διεγερμένων κατιόντων. Το γραμμικό φάσμα που προκύπτει είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου του μετάλλου, και το ταυτοποιεί. Η συγκέντρωσή του στο δείγμα υπολογίζεται από την ένταση των εκπεμπόμενων ακτινοβολιών. (Siva Sai Kiran & Raja, 2017)

Το φασματόμετρο ICP-AES αποτελείται από έναν εκνεφωτή, την πηγή του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, το πλάσμα (ICP), μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας, το οπτικό

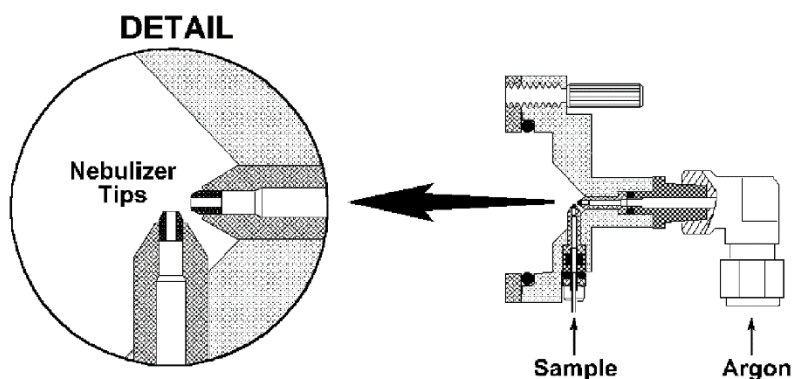
σύστημα OES (Optical Emission Spectrometry), που αποτελείται από έναν αναλυτή (πολυχρωμάτορα) και έναν ανιχνευτή σύζευξης φορτίου (CCD) και το σύστημα καταγραφής και ανάλυσης. Στο σχήμα 2-6 απεικονίζεται τυπική διάταξη οργάνου ICP-AES. (Wendt & Fassel, 1965)



Σχήμα 2-6 Τυπική διάταξη οργάνου ICP-AES (Watson, 1997)

Ο ρόλος του εκνεφωτή είναι να μετατρέψει το δείγμα σε μορφή αεροζόλ (aerosol), του οποίου οι σταγόνες να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες σε μέγεθος, ώστε το δείγμα που εισέρχεται στο πλάσμα να είναι ομοιόμορφο. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται μέσω του κεντρικού σωλήνα με ροή αργού. Ένας ομόκεντρος γυάλινος εκνεφωτής, του οποίου η λειτουργία στηρίζεται στο φαινόμενο Bernoulli, χρησιμοποιείται, και το δείγμα διασπάται σε σταγονίδια διαφόρων μεγεθών. Ένας θάλαμος ψεκασμού είναι εγκατεστημένος μεταξύ του εκνεφωτή και του πλάσματος, και εμποδίζει την είσοδο μεγάλων σταγονιδίων από το αεροζόλ στο πλάσμα, ώστε να αποφευχθεί αποσταθεροποίηση του πλάσματος και μείωση της ακρίβειας της ανάλυσης. (Hou & Jones, 2000; Siva Sai Kiran & Raja, 2017)

Ένας δεύτερος τύπος εκνεφωτή, είναι ο εκνεφωτής διασταυρούμενης ροής. Ένα αέριο που ρέει με μεγάλη ταχύτητα κάθετα προς το ρύγχος του τριχοειδούς, δημιουργεί το φαινόμενο Bernoulli. Η ώθηση του αερίου γίνεται συχνά με την βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας. Στο σχήμα 2-7 απεικονίζεται εκνεφωτής διασταυρούμενης ροής.



Σχήμα 2-7 Εκνεφωτής διασταυρούμενης ροής (Watson, 1997)

Ένας τρίτος τύπος εκνεφωτή, είναι ο εκνεφωτής τύπου Babington. Το υγρό δείγμα οδηγείται στο διάτρητο ακροφύσιο του εκνεφωτή, με ταυτόχρονη διοχέτευση αργού. Η διασπορά του υγρού προκαλείται από την έξοδο του αερίου από το ακροφύσιο.

Ένας τέταρτος τύπος εκνεφωτή, είναι ο εκνεφωτής διάτρητου δίσκου. Η δημιουργία αεροζόλ επιτυγχάνεται με την διαβίβαση του δείγματος, μέσω αντλίας, προς μία πορώδη μεμβράνη, με ταυτόχρονη, αλλά προς αντίθετη κατεύθυνση διοχέτευση αερίου.

Ο τελευταίος τύπος εκνεφωτή, είναι ο εκνεφωτής υπερήχων. Το δείγμα διοχετεύεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτρικά παλλόμενου δίσκου, με εφαρμογή συχνότητας έως 10 MHz. Ρεύμα αερίου οδηγεί τα σταγονίδια που σχηματίζονται από τους υπέρηχους προς το πλάσμα. Ένα σύστημα ψύξης απομακρύνει τον διαλύτη με το υψηλό φορτίο, ώστε αυτός να μην καταστρέψει το πλάσμα. (Varma, 1990; Montaser & Hoboken, 1998; Nolte; 2003)

Ο ρόλος της γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων είναι η παροχή ραδιοσυχνοτήτων στο επαγωγικό πηνίο, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που θα δημιουργήσει και θα διατηρήσει το πλάσμα. Πρόκειται για μια διάταξη που αποτελείται από ταλαντωτές οι οποίοι εναλλασσόμενο ρεύμα, συνήθως σε συχνότητες, 27,12, 40,68 MHz. Οι γεννήτριες των σύγχρονων οργάνων λειτουργούν στα 40,68 MHz, καθώς σε αυτή τη συχνότητα επιτυγχάνεται μεγαλύτερη σταθερότητα του πλάσματος, μεγαλύτερη γραμμική περιοχή, λιγότερη παράσιτη ακτινοβολία, λιγότερες παρεμποδίσεις. Οι γεννήτριες ραδιοσυχνότητας διακρίνονται σε δύο τύπους, τις γεννήτριες ελεγχόμενες από κρυστάλλους, και τις γεννήτριες ελεύθερης διαδρομής. (Thomas, 2001)

Οι γεννήτριες ελεγχόμενες από κρυστάλλους, ή αλλιώς γεννήτριες σταθερής συχνότητας (frequency stabilized generators), αποτελούνται από κρυστάλλους χαλαζία, οι οποίοι παράγουν ηλεκτρική τάση με βάση το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.

Οι γεννήτριες ελεύθερης διαδρομής (free running generators) χρησιμοποιούνται συχνότερα στα σύγχρονα εργαστήρια, και παρέχουν μεταβαλλόμενη συχνότητα, ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη καλύτερης συμβατότητας ραδιοσυχνότητας και πλάσματος, λόγω των μεταβαλλόμενων συνθηκών σε αυτό.

Το οπτικό τμήμα του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αποτελείται από έναν μονοχρωμάτορα ή πολυχρωμάτορα και έναν ανιχνευτή.

Ο μονοχρωμάτορας απομονώνει μόνο μία φασματική γραμμή την κάθε φορά, και αποτελείται από την σχισμή εισόδου της ακτινοβολίας, έναν κατευθυντήρα (φακός ή κάτοπτρο), ένα φράγμα περίθλασης (ή πρίσμα), την σχισμή εξόδου της ακτινοβολίας

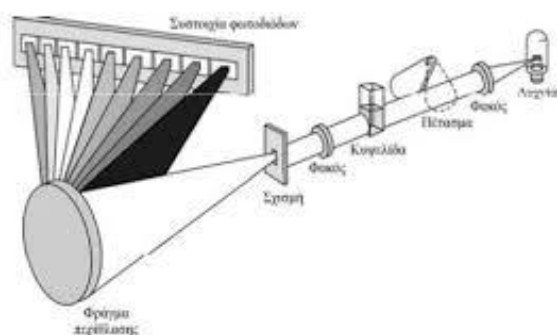
Το σπουδαιότερο τμήμα του μονοχρωμάτορα είναι το φράγμα περίθλασης, γιατί είναι αυτό που αναλύει την εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Συνήθως πρόκειται για κάτοπτρα, με πολλαπλές χαραγές (600-4200 ανά mm) στην επιφάνειά τους. Η απόδοσή τους εξαρτάται από την γωνία των χαραγών τους. Τα φράγματα περίθλασης Echelle έχουν 100 χαραγές ανά mm, οι οποίες ισαπέχουν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερης γωνίας. Η ταυτόχρονη παρουσία πρίσματος, καθώς οι φασματικές γραμμές τους αλληλεπικαλύπτονται, παρέχει καλύτερα αποτελέσματα από τα συμβατικά. Στην διάταξη τύπου Ebert υπάρχει ένα μόνο κάτοπτρο για την εστίαση της δέσμης φωτός, ενώ στην διάταξη τύπου Czerny-Turner υπάρχουν δύο κάτοπτρα, τα οποία είναι τοποθετημένα συμμετρικά απέναντι από το φράγμα.

Με τον πολυχρωμάτορα επιτυγχάνεται ταυτόχρονη επιλογή πολλών μηκών κύματος, μέσω πολλαπλών σχισμών. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι η ταυτόχρονη ανάλυση πολλών φασματικών γραμμών, και η γρήγορη σάρωση. Αποτελείται από μια σχισμή εισόδου, από την οποία εισέρχεται η ακτινοβολία, και ένα φράγμα περίθλασης τύπου Echelle, στο οποίο προσπίπτει η πολυχρωματική ακτινοβολία. Το πρίσμα ορατού εστιάζει τα μήκη κύματος, και τα κατευθύνει στον ανιχνευτή. (Cheremisinoff, 1996)

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πολυχρωμάτορες είναι του τύπου Paschen-Runge, οι οποίοι περιλαμβάνουν ένα κυρτό φράγμα περίθλασης, και των οποίων οι σχισμές εξόδου βρίσκονται πάνω σε κύκλο, που έχει με διάμετρο ίση με την ακτίνα κυρτότητας του φράγματος. Η κάθε σχισμή εξόδου έχει πίσω της έναν ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής στο επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα μπορεί να είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής, όπως προηγουμένως έχει αναλυθεί, ή ένας ανιχνευτής στερεής κατάστασης. Οι ανιχνευτές στερεής κατάστασης. Διακρίνονται στους ανιχνευτές με συστοιχία φωτοδιόδων, και στους ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου.

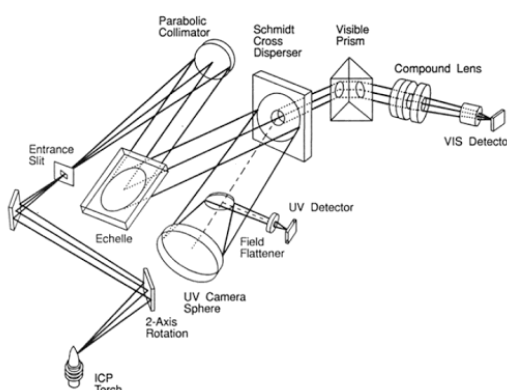
Οι συστοιχίες φωτοδιόδων των ανιχνευτών, μπορούν να περιέχουν ως και 1024 φωτοδιόδους, μέσω των οποίων το ηλεκτρονικό φορτίο που δημιουργείται στην κάθοδο, μεταφέρεται σε έναν προενισχυτή, για να καταλήξει τελικά σε έναν πολυκαναλικό αναλυτή. Συγκριτικά με τους κοινούς φωτοπολλαπλασιαστές, οι ανιχνευτές με τις συστοιχίες διόδων είναι πιο φθινοί, έχουν ευρύτερη περιοχή απόκρισης φάσματος, καλύτερη κβαντική απόδοση, και δεν απαιτούν εφαρμογή υψηλών δυναμικών. Τα μειονεκτήματά τους είναι η χαμηλότερη ευαισθησία, η καθυστέρηση στην απόκριση, και ο μικρότερος λόγος σήματος προς θόρυβο. Στο σχήμα 2-8 απεικονίζεται συστοιχία φωτοδιόδων.



Σχήμα 2-8 Συστοιχία φωτοδιόδων (Skoog et al., 2005)

Οι ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου, μόλις τα εισερχόμενα φωτόνια έρθουν σε επαφή με την επιφάνειά τους, αποτυπώνουν την πληροφορία του σήματος, όπως τα φωτογραφικά φιλμ. Ο ανιχνευτής αποτελείται από ειδικά τροποποιημένο αγωγίμο πυρίτιο επικαλυμμένο με SiO_2 . Υπάρχουν δύο τύποι ανιχνευτών μεταφοράς φορτίου, οι ανιχνευτές σύζευξης φορτίου και οι ανιχνευτές εισαγωγής φορτίου. Ένας ανιχνευτής συζευγμένου φορτίου

(CCDs) είναι μια ψηφίδα που αποτελείται από σειρές εικονοστοιχείων. Τα εικονοστοιχεία συσσωρεύουν το φορτίο που προέρχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, όταν αυτά εκτίθενται σε προσπίπτουσα ακτινοβολία. Ο σκοπός του είναι να μετατρέπει τα φωτόνια των μονοχρωματικών ακτινοβολιών που προέρχονται από το ανακλαστικό διάφραγμα, σε ελεύθερα ηλεκτρόνια. Χρησιμοποιείται συχνά στην ICP-AES λόγω της ταχείας ανάγνωσης, των γρήγορων αποτελεσμάτων και την ευρεία φασματική κάλυψη που παρέχει. Όσο αφορά τους ανιχνευτές εισαγωγής φορτίου, η μεταφορά του φορτίου γίνεται μέσα στον ανιχνευτή και καταγράφεται η προκαλούμενη μεταβολή της τάσης. Στο σχήμα 2-9 απεικονίζονται ανιχνευτές σύζευξης φορτίου σε φασματόμετρο Echelle. (Lajunen & Peramaki, 2004; Montaser & Hoboken, 1998; Nolte, 2003; Barnard et al., 1993; Nehir et al., 2019)



Σχήμα 2-9 Ανιχνευτές σύζευξης φορτίου σε φασματόμετρο Echelle (Skoog et al., 2005)

Η τεχνική ICP-AES χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό δειγμάτων σε μορφή διαλύματος, εναιωρήματος σε υδατικά και σε οργανικά υγρά, σε στερεή μορφή ή σε μορφή αιωρημάτων στερεών σε διαλύματα.. Ο μεν ποιοτικός προσδιορισμός γίνεται με σάρωση σε ένα εύρος 175-780 nm, και ταυτοποίηση των στοιχείων με σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά των βιβλιοθηκών του λογισμικού, ο δε ποσοτικός προσδιορισμός επιτυγχάνεται με την βοήθεια της καμπύλης αναφοράς από τα πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης με το προσδιοριζόμενο δείγμα.

Οι διαδικασίες που ακολουθούνται στην φασματομετρία (ICP-AES) είναι οι εξής: προκατεργασία του δείγματος, παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων, εισαγωγή του δείγματος στο πλάσμα, εισαγωγή ακτινοβολίας στο οπτικό σύστημα του οργάνου, διαχωρισμός των φασματικών γραμμών, επιλογή της βέλτιστης γραμμής για το κάθε

προσδιοριζόμενο στοιχείο, ρύθμιση και επιλογή του εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα-πολυχρωμάτορα, βαθμονόμηση της θέσης του κάθε στοιχείου βάση των πρότυπων φασματικών γραμμών, βελτιστοποίηση παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου, επιλογή της θέσης παρατήρησης του πλάσματος, βαθμονόμηση και κατασκευή της καμπύλης αναφοράς από τα πρότυπα, αποτίμηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Με την τεχνική ICP-AES μπορούμε να προσδιορίσουμε σχεδόν όλα τα μεταλλικά στοιχεία. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό 60 περίπου μεταλλικών στοιχείων, μέσω εύρεσης μίας κατάλληλης χαρακτηριστικής γραμμής, από τις πολλές τις οποίες διαθέτουν, για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό τους.

Ο προσδιορισμός των αμετάλλων B, P, S, N και C, τα οποία εκπέμπουν σε μήκη κύματος κάτω από τα 180 nm, μπορεί να γίνει μόνο με την βοήθεια φασματόμετρων κενού, για να μην έχουμε και απορροφήσεις συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα. Η τεχνική αυτή δεν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μετάλλων των αλκαλίων, γιατί τα μήκη κύματος των γραμμών του λιθίου, του καλίου, του ρουβιδίου και του καισίου βρίσκονται στην περιοχή του εγγύς-υπερύθρου, ενώ τα φασματόμετρα πλάσματος είναι σχεδιασμένα για προσδιορισμούς στο υπέρυθρο. (Skoog et al., 2005; Varma, 1990; Montaser & Hoboken, 1998; Nolte, 2003)

Οι παρεμποδίσεις που συναντάμε στην ICP-AES, και μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα αποτελέσματα είναι α) χημικές, συνήθως στην περίπτωση χαμηλής ισχύος πλάσματος, ή χαμηλής συγκέντρωσης του αναλύτη, β) φασματικές, λόγω της αλληλεπικάλυψης των γραμμών, εξαιτίας των πολλών γραμμών των στοιχείων, γ) ιονισμού, κυρίως από τα μέταλλα των αλκαλίων, αφού τα αλκάλια ιονίζονται εύκολα, και δ) οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από τους εκνεφωτές, σε περιπτώσεις απόφραξης τους, λόγω μεταβολών της επιφανειακής τάσης, του ιξώδους, και της υψηλής συγκέντρωσης των δειγμάτων. (Nolte, 2003; Winge et al., 1985; Cheremisinoff, 1996; Carter et al., 2018)

Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-AES μπορούν σε αρκετές περιπτώσεις να συγκριθούν με τα όρια ανίχνευσης των τεχνικών της ατομικής απορρόφησης. Τα πιο πολλά στοιχεία παρουσιάζουν όρια ανίχνευσης μεταξύ 1-50 µg/L. Τα όρια ανίχνευσης των στοιχείων που ιοντίζονται εύκολα, όπως των αλκαλικών γαιών, είναι χαμηλότερα στην

ICP-OES, ενώ τα όρια ανίχνευσης των στοιχείων που ιοντίζονται δυσκολότερα όπως Zn, Ti, και Cd είναι χαμηλότερα στην AAS. Στο σχήμα 2-10 απεικονίζονται τα όρια ανίχνευσης των στοιχείων με ICP-OES. (Nolte, 2003; Winge et al., 1985)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Not Analyzed
	<0.005 ppm
	0.005-0.05 ppm
	> 0.05

Σχήμα 2-10 Όρια ανίχνευσης (ppm) των στοιχείων με ICP-OES

(<https://itlinc.com/inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy/>)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα όρια ανίχνευσης της ICP-AES είναι η ταχύτητα ροής του αερίου, από την οποία εξαρτάται τόσο το μέγεθος των σωματιδίων του αερολύματος, όσο και η θερμοκρασία του πλάσματος, η παρεχόμενη ισχύς, η οποία διαμορφώνει τον όγκο του πλάσματος, η θέση παρατήρησης του πλάσματος, από το ύψος της οποίας καθορίζεται η πλήρης ή όχι ατομοποίηση του αναλύτη, και το εμβαδόν της περιοχής παρατήρησης του πλάσματος, από το οποίο ρυθμίζεται η ικανοποιητική ροή των φωτονίων ώστε να περιορίζεται η εκπομπή από το υπόβαθρο.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-AES είναι ότι πρόκειται για γρήγορη, πολυστοιχειακή τεχνική, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού στοιχείων, ακόμα και αυτών που ιοντίζονται δύσκολα, και ανιόντων που δεν προσδιορίζονται με AAS. Απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος, χωρίς πολύποκη προκατεργασία, και λίγα πολυστοιχειακά πρότυπα. Έχει υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία, καλή επαναληψιμότητα, και χαμηλά όρια ανίχνευσης (1-10 µg/L). Έχει επίσης ελάχιστες

χημικές παρεμποδίσεις και παρεμποδίσεις ιονισμού, ενώ μπορεί να συζευχθεί με την φασματοσκοπία μάζας. (Siva Sai Kiran & Raja, 2017; Boumans, 1979)

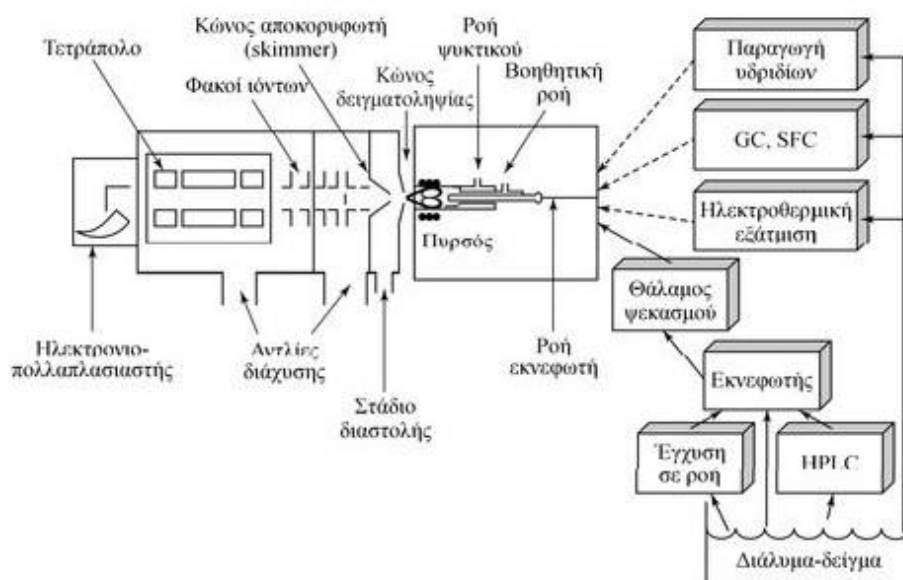
Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι πρόκειται για ακριβή, καταστρεπτική μέθοδο, με αρκετές φασματικές παρεμποδίσεις, που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για στοιχεία με υψηλή ενέργεια ιονισμού. Επίσης, η χρήση πτητικών οργανικών διαλυτών μπορεί να καταστρέψει το πλάσμα.

2.3 Η ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ (ICP-MS)

Η φασματομετρία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) είναι μία πολύ σημαντική και αποτελεσματική τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, που προέκυψε από την σύζευξη δύο ήδη πολύ καλά αναπτυγμένων τεχνικών. Με αυτήν την τεχνική μπορούν να προσδιοριστούν σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Αυτό συμβαίνει γιατί, λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας που παρέχεται από το πλάσμα, όλες οι ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα, μπορούν να διασπαστούν πλήρως προς τα αντίστοιχα άτομα των στοιχείων που τις συνθέτουν. Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-MS είναι πολύ χαμηλά, μεταξύ 0.01-1 $\mu\text{g/L}$, ενώ μπορούν να αναλυθούν δείγματα τα οποία βρίσκονται τόσο σε υγρή, όσο και σε αέρια, αλλά και σε στερεή μορφή, με αποτέλεσμα η τεχνική να χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς της έρευνας, όπως ιατρική, βιολογία, περιβάλλον, αρχαιολογία. Στη μέθοδο ICP-MS αφού το δείγμα ιοντιστεί στο πλάσμα, τα ιόντα που σχηματίζονται διέρχονται από ένα φασματόμετρο μάζας, το οποίο αποτελεί το φίλτρο και τον ανιχνευτή. (Watson, 1997; March & Hughes, 1989)

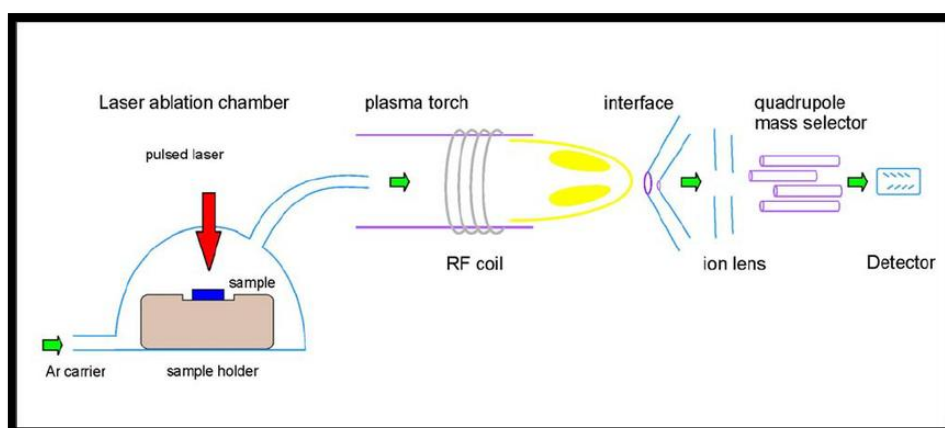
Στην ICP-MS ο ατομοποιητής είναι το ICP, όπως και στην περίπτωση της ICP-AES, με τη διαφορά ότι στην ICP-MS ο πυρσός τοποθετείται πάντα οριζόντια, ενώ στην τεχνική ICP-AES, ο πυρσός μπορεί να τοποθετηθεί τόσο αξονικά όσο και ακτινικά. Αυτό συμβαίνει γιατί ο πυρσός πρέπει να τοποθετηθεί όσο το δυνατόν καλύτερα, ώστε να γίνει η συλλογή των ιόντων που δημιουργούνται, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται προς τον φασματογράφο μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και η ανίχνευση με βάση τον λόγο της μάζας τους ως προς το φορτίο τους (m/z).

Ένα τυπικό όργανο ICP-MS αποτελείται από τα εξής: το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την πηγή των ιόντων ICP, το σύστημα εισαγωγής των ιόντων, το σύστημα κενού, τον αναλυτή μάζας, το σύστημα ανίχνευσης ιόντων, και το σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων. Στο σχήμα 2-11 αναπαρίσταται ένα όργανο ICP-MS.



Σχήμα 2-11 Σχηματική αναπαράσταση οργάνου ICP-MS (Skoog et al., 2005)

Όσο αφορά το σύστημα εισαγωγής δειγμάτων, στην περίπτωση υγρών δειγμάτων η εισαγωγή γίνεται συνήθως με έναν πνευματικό εκνεφωτή ή με έναν εκνεφωτή υπερήχων, ενώ στην περίπτωση στερεών δειγμάτων η εισαγωγή γίνεται με έναν ηλεκτροθερμικό εξερωτή, ή με θερμική αποσύνθεση, με σπινθήρα, ή λέιζερ, ή με εκκένωση λάμψης. Στο σχήμα 2-12 αναπαρίσταται το σύστημα εισαγωγής δείγματος με θερμική αποσύνθεση με λέιζερ.



Σχήμα 2-12 Σύστημα εισαγωγής δείγματος με θερμική αποσύνθεση με λέιζερ (Elkadi et al., 2010)

Κατά την θερμική αποσύνθεση με λέιζερ εξαερώνονται πολύ γρήγορα και τα πιο δύστηκτα υλικά, όπως γεωλογικά δείγματα, και πολύτιμοι λίθοι, αφού οι δέσμες λέιζερ εστιάζονται σε επιφάνειες ελάχιστων τετραγωνικών μικρομέτρων. Τα όρια ανίχνευσης αυτής της μεθόδου κυμαίνονται σε επίπεδα mg/Kg, (για θάλλειο και ουράνιο σε επίπεδα $\mu\text{g/Kg}$). Οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις της μεθόδου είναι της τάξης λίγων μονάδων %, τα δείγματα χρειάζονται ελάχιστη προκατεργασία, και τα φάσματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν υψηλή διακριτική ικανότητα, λόγω της δυνατότητας της δέσμης λέιζερ να κατευθύνεται σε διάφορα σημεία του δείγματος. (Skoog et al., 2005; Montaser & Hoboken, 1998; Watson, 1997)

Αφού το δείγμα μετατραπεί σε αερόλυμα, προωθείται στο πλάσμα, όπου τα άτομα από τα οποία αποτελείται, ιοντίζονται και μετατρέπονται σε ιόντα. Τα μεμονωμένα φορτισμένα ιόντα βγαίνουν από το πλάσμα, και εισέρχονται στην περιοχή διασύνδεσης. Ο ρόλος της περιοχής αυτής είναι να εξαγάγει τα κατιόντα του αναλύτη από το πλάσμα στο φασματόμετρο, δηλαδή από ένα περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας ($\sim 7500\text{ K}$), και ατμοσφαιρικής πίεσης ($\sim 1000\text{ mbar}$), στο περιβάλλον του φασματόμετρου, που είναι θερμοκρασία δωματίου ($\sim 300\text{ K}$) και χαμηλών πιέσεων (10^{-5} - 10^{-9} mbar). Συνεπώς απαιτείται σημαντική μείωση της πίεσης, η οποία πραγματοποιείται σε πολύ μικρή απόσταση ($< 10\text{ cm}$), με μικρές αντλίες κενού. Το πλάσμα κεντράρεται σε μια οπή διαμέτρου $\sim 1\text{ mm}$, η οποία βρίσκεται στην κορυφή ενός κώνου. Ο κώνος, που ονομάζεται κώνος δειγματοληψίας (sample cone), ψύχεται με παγωμένο νερό για να αποφευχθεί η τήξη του. Πίσω από τον κώνο δειγματοληψίας βρίσκεται ο θάλαμος διαστολής, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια αντλία και δημιουργεί πίεση 2^{-5} mbar . Όταν το σύννεφο των ατόμων, μορίων, ιόντων, και ηλεκτρονίων εισέρχεται στο θάλαμο διαστολής με την μειωμένη πίεση, αυξάνεται η ταχύτητά του. Η ενέργεια, που απαιτείται για την γρήγορη αύξηση της ταχύτητας των ιόντων, παρέχεται από την μετατροπή της θερμικής ενέργειας των ιόντων σε κινητική, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας από 5000 - 7500 K σε 100 - 200 K , μέσα σε πολύ μικρή απόσταση ($< 1\text{ cm}$). Η περιοχή αυτή ονομάζεται ζώνη σιωπής. Μετά τον κώνο δειγματοληψίας υπάρχει ένας δεύτερος κώνος, ο αποκορυφωτής (skimmer cone), ο οποίος έχει μικρότερη οπή (0.4 - 0.7 mm) και βρίσκεται μέσα στη ζώνη σιωπής. Η κορυφή του κώνου είναι πιο αιχμηρή ούτως ώστε να διατηρείται στο βέλτιστο

η δίοδος των ιόντων του δείγματος από την παρεμπόδιση της διαστολής του αέρα. Το τμήμα μεταξύ του δεύτερου κώνου και του φασματόμετρου μάζας βρίσκεται σε συνθήκες ακόμη πιο χαμηλής πίεσης της τάξεως των 10^{-7} atm και ψύχεται ακόμα περισσότερο έτσι ώστε τα μη ιονισμένα άτομα να υγροποιούνται και να απομακρύνονται. Ο συνδυασμός του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στην είσοδο του φασματόμετρου μάζας με τις απότομες μεταβολές στην θερμοκρασία και την πίεση, έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση των ιόντων, και τη δημιουργία μιας δέσμης ιόντων, που κατευθύνεται προς το φασματόμετρο μάζας.

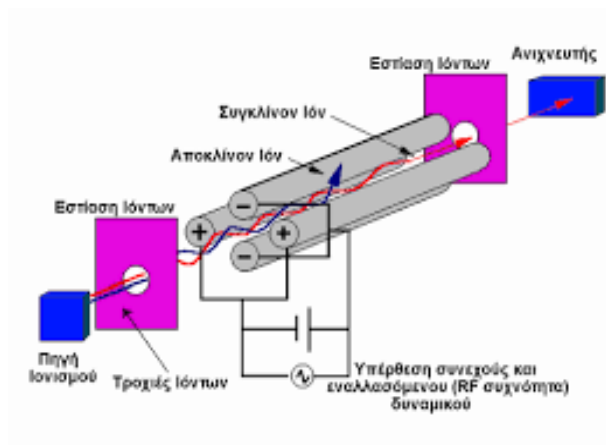
Το σύστημα που εστιάζει και μεταφέρει ηλεκτρόνια αποτελείται από μια σειρά φακών ιόντων (ion lenses) υπό δυναμικό, οι οποίοι είναι μεταλλικοί δίσκοι ή πλακίδια. Οι ιοντικοί φακοί βρίσκονται στην περιοχή υψηλού κενού, και βοηθούν στη μεταφορά των θετικά φορτισμένων ιόντων, καθώς αυτά φεύγουν από την περιοχή διασύνδεσης. Μεταβάλλοντας το δυναμικό του κάθε φακού ανεξάρτητα, η ιοντική δέσμη ευθυγραμμίζεται και συγκεντρώνεται. Στην αρχή των ιοντικών φακών υπάρχει ένα σύστημα (photon stop), το οποίο αποκόπτει τα ανεπιθύμητα φωτόνια της ιοντικής δέσμης, και τα ουδέτερα μόρια που παράγονται από το ICP. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται χαμηλά επίπεδα υποβάθρου, και κατά συνέπεια χαμηλά όρια ανίχνευσης. Αφού διαχωριστούν τα θετικά φορτισμένα ιόντα από τα υπόλοιπα ανεπιθύμητα μόρια, έρχονται σε κατάλληλη θέση, ούτως ώστε να περάσουν στον αναλυτή μαζών. (March & Hughes, 1989; Ray & Hieftje, 2001)

Ο αναλυτής μαζών λειτουργεί ως φίλτρο μαζών, απομονώνοντας έναν συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) από μία ιοντική δέσμη. Αφού διαχωριστούν τα ιόντα, κατευθύνονται στον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά το ρεύμα κάθε ιόντος, χωριστά ή ταυτόχρονα. Η τάξη του ιοντικού ρεύματος είναι ανάλογη του πληθυσμού των ιόντων του κάθε αναλύτη. Κατά συνέπεια, την ποιοτική ταυτοποίηση, μας την δίνει η μέτρηση του λόγου m/z ενός ιόντος, ενώ τον ποσοτικό προσδιορισμό, η τάξη του ιοντικού ρεύματος του αναλύτη στο δείγμα.

Η διαχωριστική ή διακριτική ικανότητα (Resolution, R) είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των αναλυτών μάζας, και δίνεται από τον τύπο: $R=m/\Delta m$, όπου m η μάζα της πρώτης κορυφής, και Δm η διαφορά μαζών δύο διαδοχικών κορυφών.

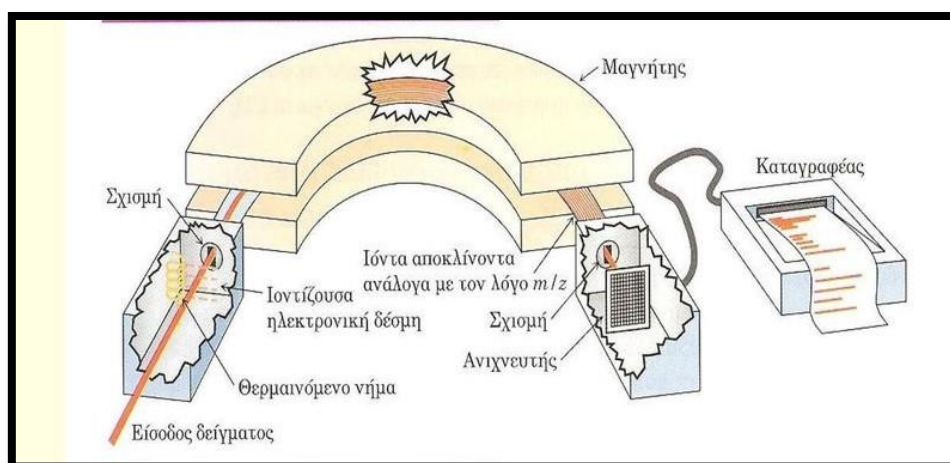
Υπάρχουν τεσσάρων ειδών αναλυτές μάζας: οι τετραπολικοί αναλυτές, οι αναλυτές μαγνητικού τομέα (Magnetic Sector Analyzers), οι αναλυτές χρόνου πτήσης (Time of Flight Analyzers), και οι αναλυτές παγίδας ιόντων (Ion Trap). Από αυτούς ο τετραπολικός αναλυτής είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος.

Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών είναι ένας μικρός, ανθεκτικός, και οικονομικός αναλυτής μαζών, ο οποίος με ταχύτατη σάρωση παρέχει ολόκληρο το φάσμα μαζών σε μικρότερο χρόνο από 100 ms. Αποτελείται από 4 παράλληλες, ηλεκτρικά αγωγίμες ράβδους των 20 cm περίπου σε μήκος, και 1 cm σε διάμετρο, που έχουν την δράση ηλεκτροδίων. Το ένα ζευγάρι κυλίνδρων συνδέεται με τον θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης DC, ενώ το δεύτερο συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής. Σε κάθε ένα από τα ζεύγη των κυλίνδρων εφαρμόζονται μεταβαλλόμενες τάσεις AC περιοχής ραδιοσυχνοτήτων, οι οποίες παρουσιάζουν μεταξύ τους διαφορά φάσης 180°. Στον χώρο ανάμεσα στους κυλίνδρους δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο που προσανατολίζει και επιταχύνει τα ιόντα. Με σωστό συνδυασμό τάσεων και ραδιοσυχνοτήτων, καθοδηγούνται τα ιόντα με την επιλεγμένη m/z μεταξύ των τεσσάρων ράβδων του, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα εκτινάσσονται από το τετράπολο. Οι τετραπολικοί αναλυτές μάζας λειτουργούν επιτρέποντας μόνο μία μάζα να περάσει μέσα στον ανιχνευτή σε κάθε δεδομένη στιγμή, με τις ρυθμίσεις τους να αλλάζουν κάθε φορά για συγκεκριμένη m/z . Οι τάσεις στις ράβδους μπορούν να αλλάζουν με πολύ γρήγορο ρυθμό, με αποτέλεσμα ο αναλυτής μάζας τετραπόλου να μπορεί να διαχωρίσει έως 2400 amu (μονάδες ατομικής μάζας) ανά δευτερόλεπτο, και να επιτρέπει έτσι την ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση. Η ικανότητα να διαχωρίζει τα ιόντα βάση αναλογίας μάζας προς φορτίο, επιτρέπει στο ICP-MS να παρέχει και πληροφορίες για διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου. Στο σχήμα 2-13 αναπαρίσταται τετραπολικός αναλυτής μαζών. (Watson, 1997; March & Hughes, 1989)



Σχήμα 2-13 Τετραπολικός αναλυτής μαζών (Skoog et al., 2005)

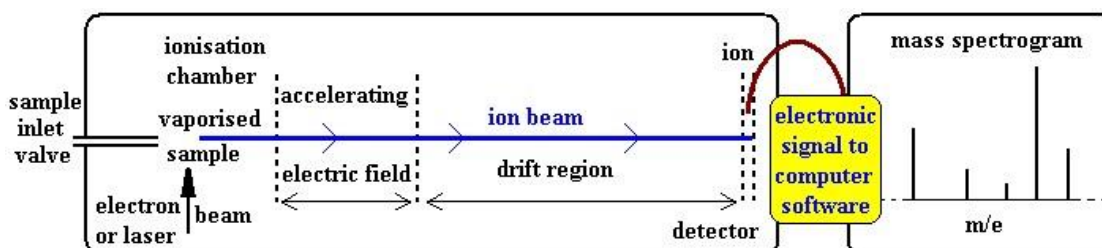
Στους αναλυτές μαγνητικού πεδίου ένας ισχυρός μόνιμος μαγνήτης ή ένας ηλεκτρομαγνήτης δημιουργεί μαγνητικό πεδίο. Τα εισερχόμενα ιόντα, υπό την δράση αυτού του πεδίου, ακολουθώντας μία κυκλική τροχιά που μπορεί να είναι 90° , 60° ή 180° , διέρχονται από την σχισμή, και επιταχύνονται προς τον αναλυτή. Με μεταβολές της έντασης του πεδίου προκαλείται η σάρωση ιόντων διαφορετικών μαζών, και τα ιόντα που εξέρχονται από την σχισμή εξόδου δημιουργούν ένα ρεύμα το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται. Στο σχήμα 2-14 αναπαρίσταται αναλυτής μαγνητικού πεδίου. (Skoog et al., 2005; Ray & Hieftje, 2001; Thomas, 2003)



Σχήμα 2-14 Αναλυτής μαγνητικού πεδίου (Watson, 1997)

Στους αναλυτές χρόνου πτήσης το δείγμα υφίσταται βομβαρδισμό, από σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων ακτινοβολίας λέιζερ, με

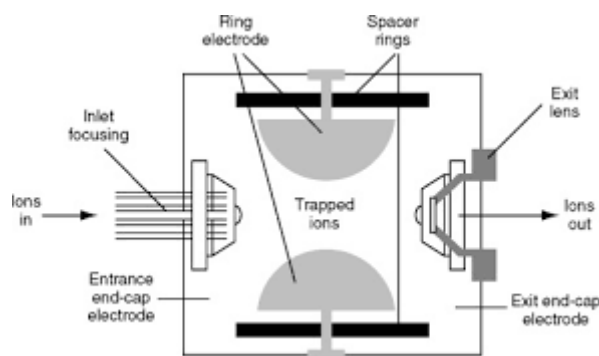
αποτέλεσμα τον περιοδικό σχηματισμό θετικών ιόντων. Η συχνότητα των παλμών είναι μεταξύ 10 και 50 kHz και η διάρκεια περίπου 0.3 ms. Τα ιόντα επιταχύνονται υπό την επίδραση του παλμικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται, και διέρχονται μέσα από έναν σωλήνα πορείας, μήκους ενός μέτρου, στον οποίο δεν εφαρμόζεται πεδίο. Τα βαρύτερα ιόντα καθυστερούν να φτάσουν στον ανιχνευτή, αφού δεδομένης της ίδιας κινητικής ενέργειας των ιόντων, οι ταχύτητές τους είναι αντιστρόφως ανάλογες των μαζών τους. Ανάλογα λοιπόν με την “πτήση” των ιόντων προς τον ανιχνευτή επιτυγχάνεται και ο διαχωρισμός τους. Στο σχήμα 2-15 αναπαρίσταται αναλυτής χρόνου πτήσης. (Ray & Hieftje, 2001; Skoog et al., 2005)



Σχήμα 2-15 Αναλυτής χρόνου πτήσης (Watson, 1997)

Οι αναλυτές παγίδας ιόντων αποτελούνται από ένα κεντρικό ηλεκτρόδιο σε σχήμα δακτυλίου και από δύο πλευρικά ηλεκτρόδια. Στο κεντρικό εφαρμόζεται ένα μεταβαλλόμενο δυναμικό ραδιοσυχνότητας, ενώ τα δύο πλευρικά ηλεκτρόδια είναι γειωμένα. Ιόντα με σταθερή τιμή λόγου μάζας προς φορτίο, περιστρέφονται μέσα στην περιοχή του δακτυλίου. Όταν το δυναμικό αυξάνεται οι τροχιές των ιόντων με την μεγαλύτερη μάζα σταθεροποιούνται, ενώ τα ιόντα με την μικρότερη μάζα προσπίπτουν πάνω στο ηλεκτρόδιο.

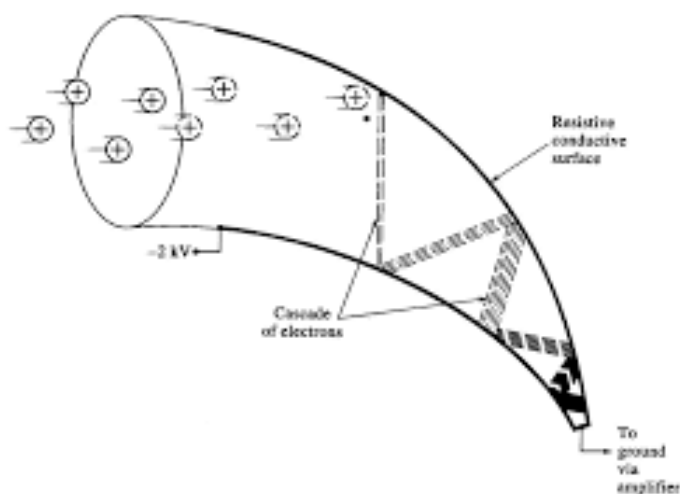
Στην παγίδα ιόντων μπορούν να παγιδευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα ιόντα διαφόρων μαζών. Με την αύξηση του δυναμικού ραδιοσυχνότητας, απομακρύνονται διαδοχικά τα παγιδευμένα ιόντα, ανάλογα με την μάζα τους. Η τεχνική αυτή ονομάζεται εκλεκτική εκτόξευση μάζας (Mass Selective Injection). Τα εξερχόμενα ιόντα οδηγούνται στον ανιχνευτή για την ενίσχυση και λήψη του φάσματος. Στο σχήμα 2-16 αναπαρίσταται αναλυτής παγίδας ιόντων. (Watson, 1997; Skoog et al., 2005)



Σχήμα 16. Αναλυτής παγίδας ιόντων (March & Hughes, 1989)

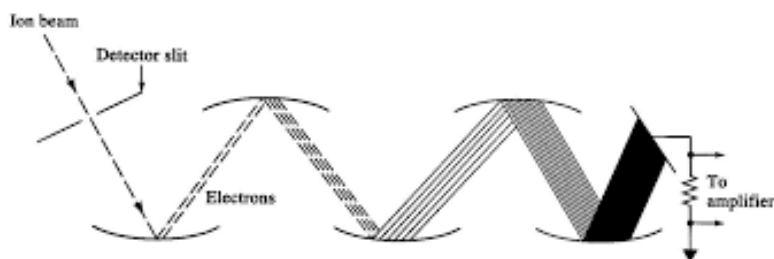
Οι πιο κοινοί τύποι τύποι ανιχνευτών ιόντων είναι οι ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές (electron multipliers). Αυτοί διακρίνονται σε δύο τύπους, τους ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές συνεχούς δυνόδου (continuous electron multipliers) και τους ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές διακριτών δυνόδων (discrete-dynode electron multipliers).

Οι ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές συνεχούς δυνόδου είναι κατασκευασμένοι από ύαλο, με υψηλή περιεκτικότητα μολύβδου, ώστε να παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα και έχουν σχήμα που μοιάζει με τρομπέτα. Με εφαρμογή δυναμικού δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού σε όλη την επιφάνειά του. Όταν τα ιόντα προσκρούουν κοντά στην είσοδο, αποβάλλονται ηλεκτρόνια, τα οποία έλκονται από τα σημεία υψηλότερου δυναμικού, και συνεχίζουν την πορεία τους κατά μήκος του σωλήνα, προσκρουόμενα στην επιφάνεια του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή, με αποτέλεσμα την αποβολή περισσότερων ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, προκαλείται ενίσχυση στο ρεύμα της τάξης των 10^5 - 10^8 . Στο σχήμα 2-17 αναπαρίσταται ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου.



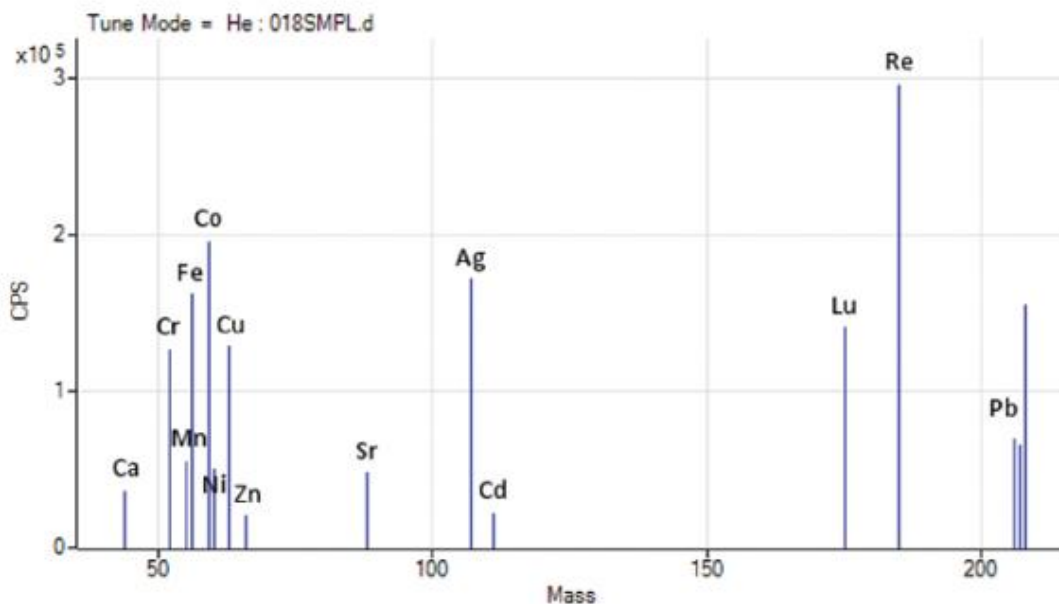
Σχήμα 2-17 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου (Watson, 1997)

Οι ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές διακριτών δυνόδων, που ανιχνεύουν θετικά ιόντα, αποτελούνται από μια σειρά δυνόδων, με την κάθε μία να βρίσκεται σε υψηλότερο δυναμικό από την προηγούμενη. Η επιφάνεια των δυνόδων είναι κατασκευασμένη από χαλκό και βηρύλλιο. Όταν τα ιόντα προσκρούουν πάνω τους εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία έλκονται από την επόμενη δύνοδο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται τεράστιο πλήθος ηλεκτρονίων. Με τους ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές προκαλείται υψηλή ενίσχυση ρεύματος, σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Στο σχήμα 2-18 αναπαρίσταται ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων. (Watson, 1997, Ray & Hieftje, 2001; Thomas, 2003)



Σχήμα 2-18 Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων (Sauli, 2014)

Στα φάσματα που λαμβάνουμε με την μέθοδο ICP-MS τετμημένη είναι η μάζα του φορτίου, και τεταγμένη το σήμα, δηλαδή ο αριθμός των παλμών ανά δευτερόλεπτο. Το ύψος της κάθε λαμβανόμενης κορυφής δίνει την ένταση του σήματος για κάθε ισότοπο, και εξαρτάται από την σχετική αφθονία που βρίσκεται το κάθε ισότοπο, τον βαθμό ιοντισμού κάθε στοιχείου, τους παράγοντες που επηρεάζουν το πλάσμα, και τις ιδιότητες και την αποτελεσματικότητα του φασματομέτρου, δηλαδή την απόκλιση από την φυσική αναλογία δύο ισοτόπων ενός στοιχείου. Στο σχήμα 2-19 αναπαρίσταται τυπικό φάσμα ICP-MS. (Skoog et al., 2005; Montaser & Hoboken, 1998; Taylor, 2001)



Σχήμα 2-19 Τυπικό φάσμα ICP-MS (<https://media.labcompare.com/m/1/article/340470-fig2.jpg>)

Οι παρεμποδίσεις που εμφανίζονται στην ICP-MS μπορεί να είναι φασματικές, που προκαλούνται από την ύπαρξη στο πλάσμα σωματιδίων με τον ίδιο λόγο μάζας προς φορτίο με το ιόν του προσδιοριζόμενου συστατικού, παρεμποδίσεις από τα συστατικά της μήτρας, που οφείλονται στα κύρια στοιχεία του δείγματος, π.χ. άλατα, και προκαλούν συνήθως ελάττωση στο σήμα του αναλύτη. Με την σειρά τους οι φασματικές παρεμποδίσεις διακρίνονται σε ι) ισοβαρικές παρεμποδίσεις, που προκαλούνται από διαφορετικά στοιχεία των οποίων τα ισότοπα έχουν την ίδια μάζα, και εμφανίζονται κυρίως όταν έχουμε ισότοπα με την μεγαλύτερη φυσική αφθονία, ιι) σε παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων, που δημιουργούνται κατά την αλληλεπίδραση της μήτρας του δείγματος ή σωματιδίων της ατμόσφαιρας με τα σωματίδια του πλάσματος, και ιιι) σε παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια, που σχηματίζονται από τον αναλύτη, τα συστατικά του πλάσματος, τα συστατικά της μήτρας και τον διαλύτη. (Ray & Hieftje, 2001; Thomas, 2003; Taylor, 2001)

Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-MS είναι της τάξης των 0.02 με 0.07 ppb, συνεπώς είναι από τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-OES, και σε κάποιες περιπτώσεις ανάλογα ή χαμηλότερα από τα όρια ανίχνευσης της ETAAS. Στο σχήμα 2-20 απεικονίζονται τα όρια ανίχνευσης στοιχείων με ICP-MS. (Skoog et al., 2005; Thomas, 2003)

Hydrogen
1
H
1.0079

Helium
3
He
4.0026

Lithium
3
Li
6.941

Beryllium
4
Be
9.0122

Sodium
11
Na
22.990

Magnesium
12
Mg
24.303

Potassium
19
K
39.098

Calcium
20
Ca
40.078

Scandium
21
Sc
44.956

Titanium
22
Ti
47.88

Vanadium
23
V
50.942

Chromium
24
Cr
51.996

Manganese
25
Mn
54.938

Iron
26
Fe
55.845

Cobalt
27
Co
58.933

Nickel
28
Ni
58.693

Copper
29
Cu
63.546

Zinc
30
Zn
65.38

Gallium
31
Ga
69.723

Germanium
32
Ge
72.64

Arsenic
33
As
74.922

Selenium
34
Se
78.96

Bromine
35
Br
79.904

Krypton
36
Kr
83.798

Strontium
37
Sr
87.62

Yttrium
38
Y
88.906

Zirconium
40
Zr
91.224

Niobium
41
Nb
92.906

Molybdenum
42
Mo
95.94

Technetium
43
Tc
98.906

Ruthenium
44
Ru
101.07

Rhodium
45
Rh
102.91

Palladium
46
Pd
106.42

Silver
47
Ag
107.87

Cadmium
48
Cd
112.41

Indium
49
In
114.82

Sn
50
51
52

Sb
51
52

Te
52
53
54

I
53
54

Xe
54
55
56

Cs
55
56

Ba
56
57
58

La
57
58

Hf
72
73
74

Ta
73
74

W
74
75
76

Re
75
76

Os
76
77
78

Pt
77
78

Au
78
79
80

Hg
79
80

Tl
80
81
82

Pb
81
82

Bi
82
83
84

Po
83
84

At
84
85
86

Rn
85
86

Fr
87
88
89

Ra
88
89

Ac
89
90
91

Th
90
91

Pa
91
92
93

U
92
93

Np
93
94
95

Pu
94
95

Am
95
96
97

Cm
96
97

Bk
97
98
99

Cf
98
99

Es
99
100
101

Fm
100
101

Md
101
102
103

No
102
103

Lr
103
104
105

Lu
104
105

< 0.1 - 1 ppt (ng/L)

1 - 10 ppt (ng/L)

10 - 100 ppt (ng/L)

0.1 - 1 ppb (µg/L)

1 - 10 ppb (µg/L)

Detection Limit Ranges

boron
5
B
10.81

carbon
6
C
12.011

nitrogen
7
N
14.007

oxygen
8
O
15.999

fluorine
9
F
18.998

aluminum
13
Al
26.982

silicon
14
Si
28.086

phosphorus
15
P
30.974

sulfur
16
S
32.065

chlorine
17
Cl
35.453

argon
18
Ar
39.948

potassium
19
K
39.098

calcium
20
Ca
40.078

scandium
21
Sc
44.956

titanium
22
Ti
47.88

vanadium
23
V
50.942

chromium
24
Cr
51.996

manganese
25
Mn
54.938

iron
26
Fe
55.845

cobalt
27
Co
58.933

nickel
28
Ni
58.693

copper
29
Cu
63.546

zinc
30
Zn
65.38

gallium
31
Ga
69.723

germanium
32
Ge
72.64

arsenic
33
As
74.922

selenium
34
Se
78.96

bromine
35
Br
79.904

krypton
36
Kr
83.798

strontium
37
Sr
87.62

yttrium
38
Y
88.906

zirconium
40
Zr
91.224

niobium
41
Nb
92.906

molybdenum
42
Mo
95.94

technetium
43
Tc
98.906

ruthenium
44
Ru
101.07

rhodium
45
Rh
102.91

palladium
46
Pd
106.42

silver
47
Ag
107.87

cadmium
48
Cd
112.41

indium
49
In
114.82

tin
50
51
52

antimony
51
52

tellurium
52
53
54

iodine
53
54

xenon
54
55
56

cesium
55
56

barium
56
57
58

lanthanum
57
58

cerium
58
59
60

praseodymium
59
60

neodymium
60
61
62

promethium
61
62

samarium
62
63
64

europium
63
64

gadolinium
64
65
66

terbium
65
66

dysprosium
66
67

holmium
67
68

erbium
68
69

thulium
69
70

ytterbium
70
71

lutetium
71
72

hafnium
72
73

tantalum
73
74

tungsten
74
75

rhenium
75
76

osmium
76
77

iridium
77
78

platinum
78
79

gold
79
80

mercury
80
81

thallium
81
82

lead
82
83

bismuth
83
84

polonium
84
85

astatine
85
86

radon
86
87

francium
87
88

radium
88
89

actinium
89
90

thorium
90
91

protactinium
91
92

uranium
92
93

neptunium
93
94

plutonium
94
95

americium
95
96

curium
96
97

berkelium
97
98

californium
98
99

einsteinium
99
100

fermium
100
101

mendelevium
101
102

rutherfordium
102
103

livermorium
103
104

tennessine
104
105

oganesson
105
106

Σχήμα 2-20 Όρια ανίχνευσης στοιχείων με ICP-MS

(<https://cais.uga.edu/facilities/plasma-chemistry-laboratory/guide-selecting-the-most-suitable-technique/>)

Η τεχνική ICP-MS χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση, τον ημιποσοτικό, και ποσοτικό προσδιορισμό μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων πολύπλοκης σύνθεσης, και αριθμού στοιχείων, ακόμα και των σπάνιων γαιών, και των βαρέων μετάλλων, που έχουν πολύπλοκα φάσματα. Επίσης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ισοτοπικών λόγων σε επιστήμες, όπως η κλινική χημεία, η αρχαιομετρία και η γεωλογία. (Watson, 1997; Ray & Hieftje, 2001; Thomas, 2003)

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS είναι ότι πρόκειται για γρήγορη, πολυστοιχειακή τεχνική, με χαμηλά όρια ανίχνευσης, που μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα δείγματα. Οι παρεμποδίσεις που εμφανίζονται είναι λίγες, το εύρος γραμμικότητας είναι μεγάλο, και τα φάσματα που προκύπτουν είναι απλά και ερμηνεύονται εύκολα.

Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι αποτελείται από πολύ ακριβά όργανα, και έχει πολύ υψηλό κόστος λειτουργίας. Επίσης εμφανίζονται έντονες φασματικές παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια.

2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Για τη φασματομετρία ατομικού φθορισμού χρειάζεται μία πηγή συνεχούς ακτινοβολίας. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια, γιατί οι εντάσεις της ακτινοβολίας που παράγουν είναι κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους εντονότερες από εκείνες των λυχνιών κοίλης καθόδου. Οι λυχνίες αυτές λειτουργούν τόσο ως συνεχείς, όσο και ως παλμικές, αλλά δεν υπάρχουν για πολλά στοιχεία. Και για τα δύο είδη λυχνιών, ως πηγή διέγερσης, δεν είναι απαραίτητη η παρουσία μονοχρωμάτορα ή φίλτρου, διότι κάθε φορά η ακτινοβολία που εκπέμπεται είναι συγκεκριμένου στοιχείου, που διεγείρει μόνο τα δικά του άτομα. Έτσι τα όργανα της τεχνικής θα μπορούσαν απλά να περιλαμβάνουν μια πηγή, έναν ατομοποιητή και έναν ανιχνευτή, με αποτέλεσμα την ιδιαίτερα απλή και χαμηλού κόστους οργανολογία, την ευκολία προσαρμογής για πολυστοιχειακές αναλύσεις, την υψηλή ευαισθησία, λόγω της υψηλής ενέργειας της παρεχόμενης ακτινοβολίας, την επιπλέον αύξηση της ευαισθησίας, λόγω της δυνατότητας για ταυτόχρονη συλλογή ενέργειας από πολλαπλές γραμμές.

Απαραίτητη προϋπόθεση είναι όμως η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία να είναι απαλλαγμένη από παρεμβολές που προκαλούνται από τις γραμμές άλλων στοιχείων, και η αποφυγή εκπομπής ακτινοβολίας υποβάθρου από τον ατομοποιητή. Οι παρεμβολές που προκύπτουν από το υπόβαθρο αντιμετωπίζονται με χρήση ηλεκτροθερμικών ατομοποιητών, και με τοποθέτηση φίλτρων ανάμεσα στην πηγή και τον ανιχνευτή.

Οι παρεμποδίσσεις που εμφανίζονται στην φασματομετρία ατομικού φθορισμού είναι ανάλογες με τις παρεμποδίσσεις που εμφανίζονται στις τεχνικές της AAS. Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 2-2.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	FAFS
Al	5
As	15
Ca	0,4
Cd	0,1
Cr	0,6
Cu	0,2
Fe	0,3
Hg	5
Mg	0,3
Mn	1
Mo	8

Na	0,3
Ni	0,4
Pb	5
Sn	200
V	25
Zn	0,1

FAFS: Φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού φλόγας

Πίνακας 2-2 Όρια ανίχνευσης επιλεγμένων στοιχείων με FAFS (ng/mL) (Skoog et. al., 2005)

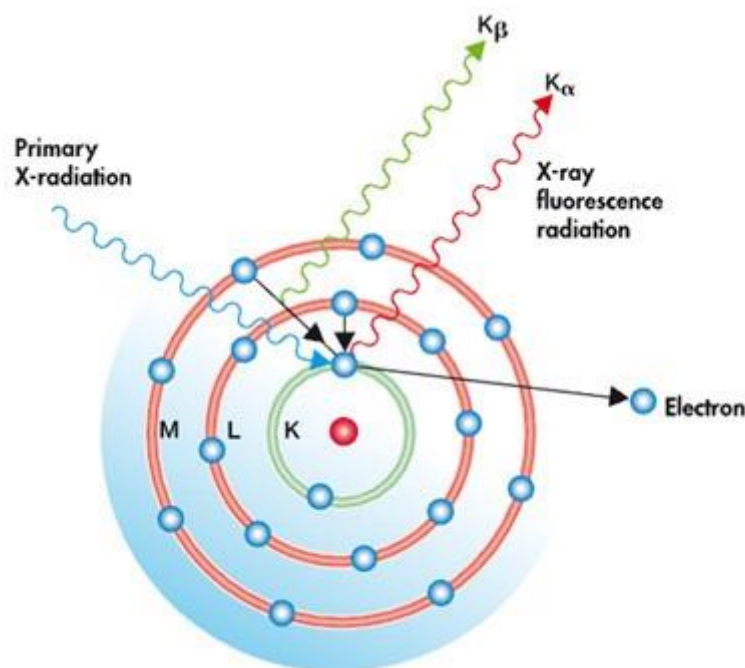
Η φασματομετρία ατομικού φθορισμού δεν έχει ευρεία εφαρμογή, γιατί δεν πλεονεκτεί έναντι των τεχνικών ατομικής απορρόφησης FAAS και ETAAS, που καλύπτουν μικρότερες περιοχές συγκεντρώσεων, παρόλο που μπορεί να προσδιορίσει αρκετά στοιχεία. (Skoog et al., 2005; Lajunen & Peramaki, 2004; Broekaert, 2002)

2. 5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται είτε με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων, ή μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Το εύρος μηκών κύματος της φασματομετρίας ακτίνων Χ κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 25 Å, ενώ το εύρος των μηκών κύματος των ακτίνων Χ είναι μεταξύ 10^{-5} και 100 Å.

Οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να δημιουργηθούν οι ακτίνες Χ είναι είτε βομβαρδίζοντας μεταλλικό στόχο με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, ή με ακτινοβολήση μιας ουσίας με πρωτογενή δέσμη ακτίνων Χ, ή μέσω του μηχανισμού διάσπασης ραδιενεργούς πηγής, ή από πηγή ακτινοβολίας συγχροτρονίου.

Όταν ένα φωτόνιο ή ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας συγκρουστεί με ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας, το εκτοπίζει, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κενού στην συγκεκριμένη στιβάδα. Το άτομο τότε βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση. Το κενό αυτό μπορεί να συμπληρωθεί με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από άλλες στιβάδες. Στο Σχήμα 2-3 απεικονίζεται ο μηχανισμός παραγωγής ακτινοβολίας φθορισμού.



Σχήμα 2-21 Μηχανισμός παραγωγής ακτινοβολίας φθορισμού (<https://wpo-altertechnology.com/xrf-x-ray-fluorescence-spectroscopy-hi-rel-parts/>)

Η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ των δύο στιβάδων αποδίδεται στο περιβάλλον με την εκπομπή ενός φωτονίου. Η ενέργεια του φωτονίου αντιστοιχεί σε μήκος κύματος της περιοχής των ακτίνων X, και το φαινόμενο ονομάζεται φθορισμός ακτίνων X.

Η ενέργεια E της ακτινοβολίας συνδέεται με τον ατομικό αριθμό του ατόμου με την σχέση: $E = C_1(Z - C_2)^2$, όπου Z ο ατομικός αριθμός και C_1 , C_2 σταθερές εξαρτώμενες από την ηλεκτρονιακή στιβάδα του ατόμου.

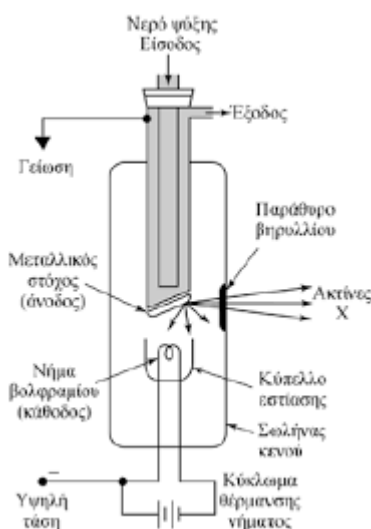
Το μήκος κύματος φθορισμού των ακτίνων X είναι μοναδικό για κάθε στοιχείο, συνεπώς με την τεχνική αυτή μπορεί να γίνει ποιοτική ανάλυση ενός δείγματος. Η τεχνική XRF διακρίνεται σε δύο είδη: τον φθορισμό ακτίνων X διασποράς μήκους κύματος (Wavelength dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF), και τον φθορισμό ακτίνων X διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF), ανάλογα με το αν γίνεται ανίχνευση μηκών κύματος ή ενεργειών.

Η μέθοδος WDXRF βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X. Η πολυχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει πάνω σε έναν κρύσταλλο, και το μήκος κύματος υπολογίζεται με βάση την περίθλαση. Η μέθοδος EDXRF βασίζεται στον διαχωρισμό και

την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ενεργειών των ακτίνων X της δευτερογενούς δέσμης που παράγεται από το δείγμα. (Beckhoff et al., 2005; Van Grieken et al., 2002; Skoog et al., 2005)

Τα όργανα της τεχνικής XRF είναι η πηγή ακτίνων X, ο μονοχρωμάτορας ή το φίλτρο ακτίνων X, το σύστημα τοποθέτησης του δείγματος, το σύστημα ανίχνευσης του σήματος, και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του σήματος.

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή είναι ο σωλήνας ή λυχνία ακτίνων X. Πρόκειται για έναν σωλήνα, ο οποίος διαθέτει μια θερμαινόμενη κάθοδο νήματος βολφραμίου, και μία συμπαγή χάλκινη άνοδο, στην οποία γίνεται η προσαρμογή του μετάλλου-στόχου, και στον οποίο μπορεί να εφαρμοστεί υψηλό κενό. Τα μέταλλα-στόχοι είναι βολφράμιο, χαλκός, χρώμιο, μολυβδαίνιο, ρόδιο, σκάνδιο, κοβάλτιο, σίδηρος, και άργυρος. Υπάρχουν δύο κυκλώματα, το κύκλωμα θέρμανσης του νήματος, με το οποίο ρυθμίζεται η ένταση, και το κύκλωμα επιταχύνουσας τάσης, με το οποίο ρυθμίζεται το μήκος κύματος ή η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό σταθεροποιημένα τροφοδοτικά ελέγχουν το ρεύμα ή το δυναμικό, ώστε να μην υπάρχουν διακυμάνσεις μεγαλύτερες από το 0.1 %. Στο σχήμα 2-22 αναπαρίσταται διάταξη σωλήνα ακτίνων X.



Σχήμα 2-22 Διάταξη σωλήνα ακτίνων X. (<http://chimikoergastirio.blogspot.com/2011/03/xrd.html>)

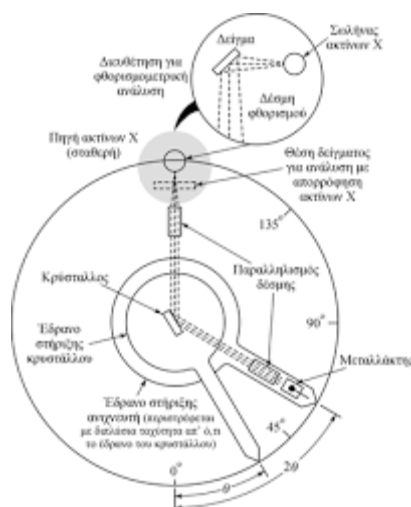
Στην παραγωγή ακτίνων X με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων μόνο το 1% της παρεχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της αποβάλλεται ως θερμότητα. (Beckhoff et al., 2005; Van Grieken et al., 2002)

Ένα άλλο είδος πηγής ακτίνων X είναι τα ραδιενεργά ισότοπα, τα οποία είναι εγκλεισμένα σε κάψουλα για την αποφυγή μόλυνσεως του εργαστηρίου από τη ραδιενέργεια, και η εκπομπή της ακτινοβολίας συμβαίνει προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Ένα ραδιοϊσότοπο είναι κατάλληλο για τον φθορισμό ή την απορρόφηση στοιχείων ενός συγκεκριμένου εύρους ατομικών αριθμών. Άλλες ραδιενεργές πηγές παράγουν απλά γραμμωτά φάσματα, και άλλες συνεχή.

Υπάρχουν και οι δευτερογενείς φθορίζουσες πηγές, οι οποίες εξαφανίζουν το συνεχές φάσμα της πρωτογενούς πηγής, και στις οποίες ως πηγή χρησιμοποιείται το φάσμα φθορισμού ενός στοιχείου, το οποίο έχει διεγερθεί με ακτινοβολία προερχόμενη από σωλήνα ακτίνων X.

Για τον περιορισμό του εύρους περιοχής τιμών μήκους κύματος χρησιμοποιούνται φίλτρα ή μονοχρωμάτορες.

Οι μονοχρωμάτορες αποτελούνται από ένα ζευγάρι κατευθυντήρων δέσμης και ένα στοιχείο διασποράς. Το στοιχείο διασποράς είναι ένας μονοκρύσταλλος που έχει προσαρμοστεί σε ένα γωνιόμετρο ή μια περιστροφική τράπεζα, ώστε να επιτρέπεται να μεταβάλλεται, και να ρυθμίζεται, ή να υπολογίζεται η γωνία ανάμεσα στην μετωπική επιφάνεια του κρυστάλλου και την εισερχόμενη δέσμη. Ο κατευθυντήρας εξόδου και ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένοι πάνω σε μια δεύτερη τράπεζα, που περιστρέφεται με διπλάσια ταχύτητα. Οι κατευθυντήρες αποτελούνται από μια σειρά πυκνά τοποθετημένων σωλήνων ή μεταλλικών πλακών, οι οποίοι απορροφούν όλη την ακτινοβολία δέσμης που είναι εκτός παραλληλότητας. Οι κρύσταλλοι που χρησιμοποιούνται διαθέτουν κοίλη επιφάνεια, εξ' αιτίας της οποίας αυξάνεται η ένταση της δέσμης έως και δέκα φορές. Ένας μονοχρωμάτορας περιέχει δύο ή και περισσότερους κρυστάλλους, προκειμένου να επιτευχθεί ανάλυση για όλη την περιοχή των μηκών κύματος. Στο σχήμα 2-23 αναπαρίσταται μονοχρωμάτορας ακτίνων X. (Skoog et al., 2005; Van Grieken et al., 2002; Potts et al., 2005)



Σχήμα 2-23 Μονοχρωμάτορας ακτίνων X (Skoog et al., 2005)

Τα δείγματα τοποθετούνται σε έναν υποδοχέα δειγμάτων, που είναι κατασκευασμένος από μπρούτζο, βακελίτη, αλουμίνιο, λουσίτη ή γυαλί, και είναι ένα βαθύλωμα ή μια κοιλότητα. Τα δείγματα είναι στερεά και τοποθετούνται είτε στην αρχική τους μορφή, ή μετά από μετατροπή τους σε σκόνη ή πεπιεσμένο δισκίο. Το σύστημα τοποθέτησης του δείγματος είναι υπό συνθήκες κενού ή υπό συνεχή ροή ευγενούς αερίου.

Το σύστημα ανίχνευσης της τεχνικής XRF είναι μεταλλάκτες, οι οποίοι μετατρέπουν την ενέργεια της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα. Απαριθμούν όμως φωτόνια, απαριθμώντας στην ουσία παλμούς φορτίου, τους οποίους παράγουν όταν απορροφούν quanta ακτινοβολίας. Προκειμένου να απαριθμήσουν τα φωτόνια, οι ανιχνευτές αποκρίνονται και επεξεργάζονται το σήμα με μεγάλη ταχύτητα. Για να μην αυξηθεί η ένταση της δέσμης και επικαλυφθούν οι παλμοί των φωτονίων, η μέτρηση γίνεται μόνο σε ένα ρεύμα σταθερής κατάστασης, το οποίο αντιπροσωπεύει τον μέσο αριθμό των παλμών ανά δευτερόλεπτο. Υπάρχουν τρία κύρια είδη μεταλλακτών: οι μεταλλάκτες ιοντισμού αερίου, οι απαριθμητές σπινθηρισμών και οι ημιαγωγοί μεταλλάκτες.

Στους μεταλλάκτες ιοντισμού αερίου, η ακτινοβολία X διέρχεται μέσω του αδρανούς αερίου, αλληλεπιδρά με το αέριο, παράγοντας μεγάλο αριθμό θετικών ιόντων του αερίου, και ηλεκτρόνια για κάθε quantum ακτίνων X. Σε αυτού του είδους τους μεταλλάκτες ανήκουν οι αναλογικοί απαριθμητές, των οποίων η λειτουργία βασίζεται στην ενίσχυση από 500 μέχρι και 10000 των παλμών που παράγονται από τα φωτόνια, και οι σωλήνες Geiger, που προσδιορίζουν την ένταση της ακτινοβολίας απαριθμώντας παλμούς ρεύματος.

Στους απαριθμητές σπινθηρισμών, η λειτουργία βασίζεται στο φαινόμενο της φωταύγειας, και δημιουργείται κατά τη διέλευση ακτινοβολίας μέσω του κρυστάλλου, της οποίας η ενέργεια μεταφέρεται στον σπινθηριστή, για να απελευθερωθεί τελικά ως φωτόνια ακτινοβολίας φθορισμού,

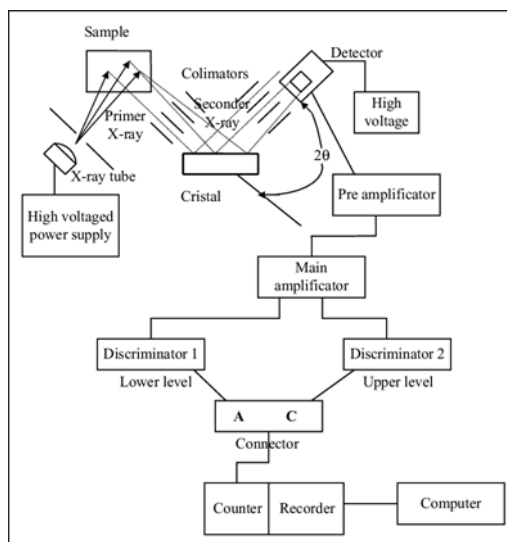
Στους ημιαγωγούς μεταλλάκτες ανήκουν οι ανιχνευτές πυριτίου με διάχυση λιθίου ή ανιχνευτές γερμανίου με διάχυση λιθίου. (Beckhoff et al., 2005; Van Grieken et al., 2002; Potts et al., 2005)

Το σύστημα επεξεργασίας και καταγραφής του σήματος αποτελείται από α) έναν προενισχυτή, που είναι ενσωματωμένος στον χώρο του ανιχνευτή, και με τον οποίο ενισχύεται το σήμα του ανιχνευτή, β) έναν γραμμικό ενισχυτή ταχείας απόκρισης με τον οποίο ενισχύεται το σήμα που φτάνει από τον προενισχυτή, γ) διευκρινιστές παλμών, με τους οποίους απορρίπτονται οι παλμοί μικρότεροι από 0.5 V, και συνεπώς μειώνεται ο θόρυβος από ενισχυτή και ανιχνευτή, δ) αναλυτές ύψους παλμών, των οποίων η διάταξη παρέχει την δυνατότητα για λήψη ενός πλήρους φάσματος ενεργειών, ε) έναν μετατροπέα συχνότητας, με τον οποίο μετατρέπεται το αναλογικό σήμα του ενισχυτή σε ψηφιακό, στ) έναν καταμετρητή με τον οποίο γίνεται η καταγραφή των παλμών, και ζ) έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό.

Οι δύο βασικοί τύποι οργάνων της τεχνικής XRD είναι τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF) και τα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF). (Jenkins, 1999; Van Grieken et al., 2002; Potts et al., 2005)

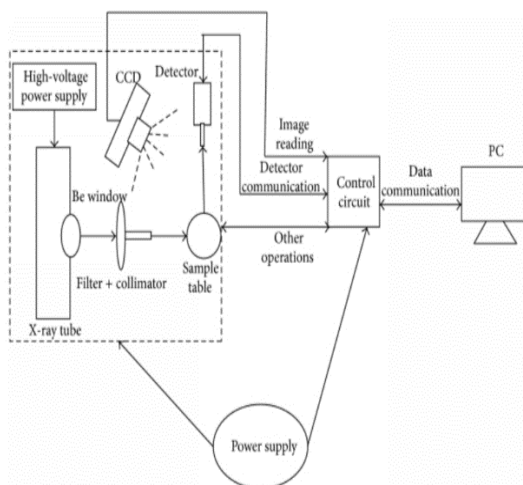
Τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDXRF) έχουν ως πηγή σωλήνα ακτίνων X, επειδή κατά την διέλευση της δέσμης από τους κατευθυντήρες προκαλούνται μεγάλες απώλειες ενέργειας. Ο διαχωρισμός του φάσματος στα μήκη κύματος κάθε στοιχείου γίνεται με κρυστάλλους, των οποίων η λειτουργία βασίζεται στον νόμο του Bragg, σύμφωνα με τον οποίο, οι κρύσταλλοι ανακλούν ακτίνες X συγκεκριμένων μηκών κύματος και γωνιών πρόσπτωσης. Τα όργανα αυτά παρέχουν υψηλή ανάλυση, και ακρίβεια στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων, και τα φάσματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν πολύ χαμηλό θόρυβο. Υπάρχουν δύο είδη οργάνων WDXRF, τα μονοδιαυλιακά (single channel), αυτόματα, ή όχι, και τα πολυδιαυλιακά (multichannel).

Με τα αυτόματα μονοδιαυλιακά γίνεται συνήθως η ποιοτική ανάλυση με σάρωση ολόκληρου του φάσματος. Στα πολυδιαυλιακά οι κρύσταλλοι είναι κυκλικά διατεταγμένοι γύρω από την πηγή, με δυνατότητα μετακίνησης, ώστε να επιτυγχάνεται η σάρωση του φάσματος. Με τα πολυδιαυλιακά όργανα επιτυγχάνεται ανίχνευση και προσδιορισμός μέχρι και 24 στοιχείων ταυτόχρονα. Στο Σχήμα 2-24 απεικονίζονται φασματόμετρο WDXRF (a) και διαγραμματική απεικόνιση φασματόμετρου WDXRF (b) (Potts et al., 2005; Jenkins, 1999)



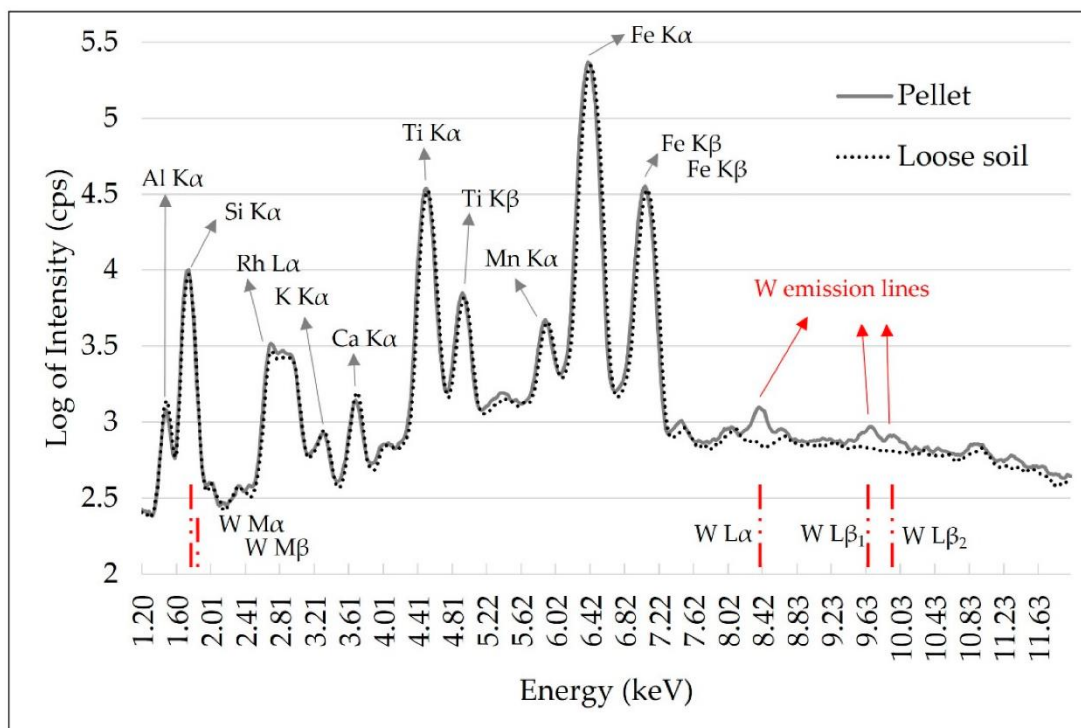
Σχήμα 2-24 Φασματόμετρο WDXRF (Yao, et al., 2015)

Στα φασματόμετρα διασποράς ενέργειας (EDXRF), η πηγή μπορεί να είναι είτε ένας σωλήνας ακτίνων X, ή μια ραδιενεργή ουσία. Από κάθε άτομο του δείγματος εκπέμπεται ένας αριθμός ακτίνων X, οι οποίες συλλέγονται από ανιχνευτή ημιαγωγού. Τα σήματα που λαμβάνονται είναι ανάλογα της ενέργειας της κάθε ακτίνας. Η μέτρηση της ενέργειας παρέχει πληροφορίες για την ποιοτική στοιχειακή ανάλυση, ενώ ο αριθμός των φωτονίων για τις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Είναι πιο φθηνά όργανα από τα WDXRF, και είναι σχεδιασμένα για την ανάλυση όλων των στοιχείων. Έχουν όμως μικρότερη διακριτική ικανότητα, όταν το μήκος κύματος είναι μεγαλύτερο από 1 Å. (Potts et al., 2005; Jenkins, 1999)



Σχήμα 2-25 Φασματόμετρο EDXRF (Yao et al., 2015)

Τα φάσματα που λαμβάνονται με την τεχνική XRF περιέχουν διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ακτίνες X των προσδιορισμένων στοιχείων, στις χαρακτηριστικές ακτίνες X του υλικού της κατασκευής της καθόδου της διάταξης, στην σκέδαση των ακτίνων X των διάφορων στοιχείων του δείγματος, σε κορυφές διαφυγής, οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με τον ανιχνευτή, και σε αθροιστικές κορυφές, οι οποίες προκύπτουν από δύο ακτίνες X, οι οποίες φτάνουν στον ανιχνευτή ταυτόχρονα, και αυτός τις εκλαμβάνει ως μία, με αποτέλεσμα την λήψη μιας κορυφής που αντιστοιχεί στο άθροισμά τους. Στο Σχήμα 2-26 απεικονίζεται τυπικό φάσμα φθορισμού ακτίνων X. (Skoog et al., 2005; Van Grieken et al., 2002; Potts et al., 2005)



Σχήμα 2-26 Τυπικό φάσμα φθορισμού ακτίνων X. (Tavares et al., 2019)

Η τεχνική XRF χρησιμοποιείται στην ανάλυση ευρείας ποικιλίας δειγμάτων, εκ των οποίων τα περισσότερα δεν χρειάζονται κάποια ιδιαίτερη προκατεργασία. Η τεχνική, που είναι μη καταστροφική, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση δειγμάτων με μεγάλο όγκο, όπως αμφορείς και αγγεία, αλλά και για πολύτιμα κοσμήματα, και πίνακες ζωγραφικής. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων σε σύνθετα δείγματα. Χρησιμοποιείται επίσης για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε τρόφιμα, για τον προσδιορισμό ρυπαντών στην ατμόσφαιρα, και για άμεσους προσδιορισμούς στοιχείων σε καύσιμα, χρώματα και λιπαντικά υγρά. (Skoog et al., 2005; Potts et al., 2005)

Με την τεχνική XRF μπορεί να γίνει πολύ εύκολα και γρήγορα, ποιοτική ανάλυση δειγμάτων. Για κάθε μία κορυφή του φάσματος προτείνονται, από το λογισμικό των οργάνων, πιθανά στοιχεία των οποίων τα φωτόνια φθορισμού ακτίνων X έχουν την ίδια ενέργεια με αυτή. Ο συνδυασμός ενός στοιχείου με περισσότερες από μία κορυφές, από αυτές που λαμβάνονται από το φάσμα, π.χ. Kα, Kβ, Lα κλπ. συντελεί στην τελική ταυτοποίηση. (Skoog et al., 2005; Jenkins, 1999)

Με την τεχνική XRF όμως μπορούν να γίνουν και ποσοτικοί προσδιορισμοί, αφού προηγηθεί η μετατροπή των δεδομένων των φασμάτων, είτε με βαθμονόμηση των θεμελιωδών παραμέτρων (fundamental parameters) ή με εμπειρική βαθμονόμηση. Στην πρώτη περίπτωση, που πραγματοποιείται μια φορά στο εργοστάσιο κατασκευής του οργάνου, γίνεται αρχικά ο προσδιορισμός της ευαισθησίας του οργάνου για κάθε στοιχείο με μετρήσεις πολλών προτύπων. Για την ποσοτική ανάλυση δεν χρησιμοποιούνται πρότυπα. Στην δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιούνται πρότυπα, τα οποία βοηθούν στην συσχέτιση του ύψους των λαμβανόμενων στο φάσμα κορυφών κάθε στοιχείου με την συγκέντρωσή του. Έτσι, κατασκευάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης με τις οποίες γίνεται ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του κάθε στοιχείου στα άγνωστα δείγματα.

Για την λήψη υψηλής ακρίβειας αποτελεσμάτων πρέπει το δείγμα να είναι ομοιογενές, και να έχει αρκετό πάχος, ώστε να μην μπορεί να διαπεραστεί από τα φωτόνια που προέρχονται από την πηγή, και αλληλεπιδρούν με τα συστατικά του. Επίσης θα πρέπει το μητρικό περιβάλλον των προτύπων να είναι ίδιο με του δείγματος, και η επιλεγμένη βαθμονόμηση, σε κάθε ανάλυση, να είναι κατάλληλη για το υλικό που θα εξεταστεί.

Στην τεχνική XRF, η ένταση της ακτινοβολίας που καταλήγει στον ανιχνευτή εξαρτάται και από την συγκέντρωση και τους συντελεστές απορρόφησης των συστατικών της μήτρας του δείγματος. Η μήτρα μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες στοιχείων που απορροφούν πιο πολύ ή πιο λίγο από τον αναλύτη την προσπίπτουσα ή την εκπεμπόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την δημιουργία αρνητικών ή θετικών σφαλμάτων στον προσδιορισμό. (Skoog et al., 2005; Potts et al., 2005; Jenkins, 1999)

Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής XRF κυμαίνονται στην περιοχή των ppm και εξαρτώνται από το είδος του προσδιοριζόμενου στοιχείου, και τα χαρακτηριστικά της μήτρας του δείγματος.

Periodic Table of the Elements
X-Ray Fluorescence Analysis

1 H 1.01	2 He 4.00																
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 51.99	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac-Lr	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [269]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [289]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

Typical Detection Limits:

>1%	>0.1%	>0.01%	>0.001%
Requires Vacuum	With Helium Purge	(100ppm)	(10ppm)

Σχήμα 2-27 Όρια ανίχνευσης τεχνικής XRF (<https://www.maplaboratory.net/elemental-analysis.html>)

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής XRF είναι ότι πρόκειται για μία απλή, ταχύτατη, πολυστοιχειακή, και μη καταστροφική μέθοδο, με καλή ευαισθησία και επαναληψιμότητα, κατά την οποία σπάνια εμφανίζονται φασματικές παρεμποδίσσεις, και η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δείγματα διαφόρων διαστάσεων και σχημάτων, τα οποία δεν χρειάζεται να υποστούν χρονοβόρες και πολύπλοκες προκατεργασίες.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μικρότερη ευαισθησία σε σύγκριση με άλλες αναλυτικές τεχνικές, που έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων μερικών ppm, η αναξιοπιστία των αποτελεσμάτων για ελαφρά στοιχεία, λόγω της εκπομπής Auger, και η δημιουργία παρεμβολών σε δείγματα με σημαντικές ποσότητες αρσενικού και μολύβδου. Ένα ακόμα σημαντικό μειονέκτημα είναι το πολύ υψηλό κόστος αγοράς των οργάνων της τεχνικής.

3. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΚΡΕΜΕΣ ΚΑΙ ΔΡΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

3.1 ΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1.1 Η ΥΓΡΗ ΠΕΨΗ

Η πέψη με οξύ είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως πριν από τον στοιχειακό προσδιορισμό με ατομικές τεχνικές, όπως η FAAS, η ETAAS, η ICP–OES ή η ICP–MS. Παρόλα αυτά, επειδή η μήτρα των καλλυντικών δεν είναι απλή, χρησιμοποιούνται διαφορετικές προκατεργασίες δειγμάτων για την αποδόμησή της ή την απομάκρυνσή της. Πιο δραστικές διαδικασίες είναι απαραίτητες για δυσδιάλυτα δείγματα όπως π.χ κρέμες βάσης. (Lavilla et al., 2018)

Συμβατικές διαδικασίες υγρής πέψης με παραδοσιακά συστήματα θέρμανσης, όπως π.χ φούρνος, θερμή εστία, ή λουτρό άμμου εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται. Επίσης χρησιμοποιούνται διαφορετικά οξειδωτικά οξέα ή μίγματα, όπως π.χ HNO_3 , HNO_3 με HClO_4 , και H_2SO_4 με H_2O_2 . Κατά την υγρή πέψη γίνεται προσθήκη ενός διαλύματος οξέος, ή μίγματος οξέων, σε συνδυασμό με οξειδωτικό, στο δείγμα. Κατά συνέπεια, καταστρέφεται το οργανικό περιεχόμενο, καθώς και άλλα συστατικά που υπάρχουν στο δείγμα, εκτός από τα μέταλλα. Το HNO_3 προτιμάται γιατί σε υψηλές θερμοκρασίες έχει υψηλή οξειδωτική ικανότητα, και μπορεί να δράσει χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία οξειδωτικού. Τα μέταλλα διαλυτοποιούνται, μέσω μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής, κατά την οποία έχουμε αναγωγή του υδρογόνου προς στοιχειακό H_2 , και οξείδωση του μετάλλου προς κατιόν M^{x+} . Σε αυτές τις περιπτώσεις, η πέψη πραγματοποιείται σε ανοιχτά δοχεία, έχοντας σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξέων, και η συνεχής αντικατάστασή τους, ο κίνδυνος εξάτμισης της αναλύμενης ουσίας, και η μόλυνσή της, και η περιορισμένη οξειδωτική ισχύς των οξέων που χρησιμοποιούνται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι, ενώ το HClO_4 μπορεί να είναι χρήσιμο για την πέψη δειγμάτων καλλυντικών, που δύσκολα οξειδώνονται, όπως π.χ. οι κρέμες, ο κίνδυνος από τη χρήση αυτού του οξέος, δηλαδή μια έκρηξη, θα πρέπει να

λαμβάνεται υπ' όψιν σε μια ανάλυση ρουτίνας. Επιπλέον, το HF μπορεί να είναι απαραίτητο, όταν πυρίμαχα ορυκτά, όπως το πυρίτιο, η αλουμίνα, το διοξείδιο τιτανίου, και η μαρμαρυγία υπάρχουν σε καλλυντικά σκευάσματα. Σε γενικές γραμμές οι διαδικασίες υγρής πέψης είναι χρονοβόρες και κουραστικές. (Lavilla et al., 2018, Skoog et al., 2005; Altundag & Tuzen, 2011; Zhang, 2006; Chao & Sanzolone, 1992; Hu & Qi, 2014; Mohammed et al., 2017; Oliveira, 2003)

3.1.2 Η ΞΗΡΗ ΠΕΨΗ

Παρά την απλότητα και την καταλληλότητά τους για δείγματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης, οι διαδικασίες ξηρής πέψης χρησιμοποιούνται λιγότερο στην ανάλυση καλλυντικών, διότι εξ' αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών (περίπου 450–500°C), μπορεί να υπάρξει απώλεια στοιχείων, λόγω εξάτμισής τους, υπό μορφή των πτητικών τους αλάτων. Έτσι, η ξηρή πέψη πρέπει να περιορίζεται σε εκείνα τα στοιχεία που είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, μπορεί να εμφανιστεί κίνδυνος ανάφλεξης, όταν αναλύονται καλλυντικά με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια, και να προκαλέσει απώλειες αναλυτών. Επιπλέον, γνωρίζοντας ότι στα καλλυντικά χρησιμοποιούνται συχνά οι πυριτικές ενώσεις (π.χ. διμεθικόνη), ένα υπόλειμμα πυριτίου είναι πιθανό να παραμείνει μετά την καταστροφή της μήτρας, και τα μέταλλα να παγιδευτούν σε αυτό το αδιάλυτο υπόλειμμα. Η ξηρή πέψη των δειγμάτων γίνεται σε φούρνο με κάψα πορσελάνης ή σε φούρνο μικροκυμάτων μέσα σε χωνευτήρα από χαλαζία. (Lavilla et al., 2018; Kalagbor & Opusunju, 2015; Whittaker, 1999, Wang & Cho 2009; Ekler, 1963; Liu, 2019)

3.1.3 Η ΠΕΨΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Η πέψη με τη βοήθεια μικροκυμάτων (MAD) παρέχει ταχύτερη και πιο αποτελεσματική αποικοδόμηση της μήτρας των καλλυντικών, ακόμη και των πολύ λιπαρών, σε σύγκριση με τις συμβατικές διαδικασίες διάλυσης. Η πέψη λαμβάνει χώρα σε ειδικές συσκευές, τους χωνευτές μικροκυμάτων, στους οποίους γίνεται η εισαγωγή των δειγμάτων, μαζί με τα ανάλογα οξέα, μέσα σε κλειστές φιάλες από τεφλόν, οι οποίες θερμαίνονται υπό πίεση. Η πέψη βελτιώνεται σημαντικά με τη χρήση αυτών των κλειστών συστημάτων, οι οποίες αυξάνουν την αντιδραστικότητα των οξέων που χρησιμοποιούνται, και ταυτόχρονα αποτρέπουν τις απώλειες αναλυτών. Επιπλέον, τα μικροκύματα θερμαίνουν τα δείγματα και τα οξέα, χωρίς προηγούμενη μεταφορά θερμότητας στα τοιχώματα των δοχείων, και

κατά συνέπεια, μπορούν να επιτευχθούν υψηλές θερμοκρασίες στην υγρή φάση, ενισχύοντας την αντιδραστικότητα του οξέος, και αποφεύγοντας τη χρήση μεγάλων όγκων οξέων με υψηλή οξειδωτική δύναμη. Επιτυγχάνεται έτσι η διαλυτοποίηση του δείγματος, με χρησιμοποίηση ελάχιστης ποσότητας από αυτό, και μικρής ποσότητας από το οξύ, σε πολύ λίγο χρόνο, καθώς η ταχύτητα της χώνευσης είναι μεγάλη, εξασφαλίζοντας την ελάχιστη απώλεια των πτητικών συστατικών. HNO_3 , ή μείγματα αυτού με H_2O_2 , HCl , ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, H_2SO_4 ή HF χρησιμοποιούνται για τη διάλυση των περισσότερων καλλυντικών. Για παράδειγμα, πολύ λιπαρές μήτρες μπορούν να διαλυθούν μόνο με HNO_3 , υπό υψηλή πίεση σε δοχεία πέψης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η εφαρμογή ενός επιπλέον βήματος είναι απαραίτητη για την πλήρη διαλυτοποίηση του δείγματος. Μετά την πέψη, παραλαμβάνεται ένα διαυγές διάλυμα, το οποίο μετά από κατάλληλη αραίωση, ανάλογα με την αναλυτική τεχνική που θα ακολουθήσει, αποτελεί το προς ανάλυση άγνωστο δείγμα για τον προσδιορισμό των μετάλλων. (Lavilla et al., 2018; Das et al., 2009; Oliveira, 2003; Aldabe et al., 2013; Chen et al., 2008; Pichler et al., 1999; Amaral et al., 2016)

3.1.4 Η ΑΡΑΙΩΣΗ

Όταν οι δραστικές μέθοδοι επεξεργασίας δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, πραγματοποιείται απλή αραίωση του δείγματος με αραιά οξέα, Triton X-100, διοξάνιο κ.α. Η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά, πριν από την έκχυση σε δείγματα με υψηλό ιξώδες, ή αιωρούμενα σωματίδια (βιολογικά υγρά), και σε δείγματα πρωτεϊνικής φύσεως, τα οποία εξ' αιτίας της δομής τους μπορεί να αποφράζουν τους εκνεφωτές.

3.1.5 Η ΑΠ' ΕΥΘΕΙΑΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η μέθοδος απ' ευθείας εισαγωγής του δείγματος δεν χρειάζεται κάποια προκατεργασία του δείγματος, και για τον λόγο αυτό είναι απλή και ταχεία. Χρησιμοποιείται στην ηλεκτροθερμική ατομική απορρόφηση (ETAAS), όπου το δείγμα εγχύεται απ' ευθείας στον φούρνο γραφίτη. Δεν χρησιμοποιείται συχνά στα καλλυντικά, εξ' αιτίας των πολλών παρεμβολών από το σήμα υποβάθρου.

3.1.6 Η ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ

Οι διαδικασίες γαλακτωματοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρίως για τη στοιχειακή ανάλυση λιποδιαλυτών και παχύρρευστων δειγμάτων. Επιτρέπει μια άμεση και ταχεία προετοιμασία του δείγματος αποφεύγοντας τη χρήση συμπυκνωμένων οξέων. Η άμεση γαλακτωματοποίηση είναι μια πιθανή στρατηγική για τεχνικές, όπως η FAAS, η ETAAS, ή ακόμα και η ICP-OES, γιατί λαμβάνει χώρα αποσύνθεση του δείγματος στην κυψέλη. Το σημαντικό έργο της βελτιστοποίησης είναι πάντα απαραίτητο για την εξάλειψη των παρεμβολών. Ο σχηματισμός γαλακτώματος δεν είναι μια αυθόρμητη διαδικασία, η ανάδευση είναι υποχρεωτική για να επιτευχθεί πλήρης ομογενοποίηση του συστήματος. Μπορεί να γίνει χειροκίνητα, μηχανικά ή υποβοηθούμενη από υπερήχους. Όταν χρησιμοποιείται μηχανική ή χειροκίνητη ανάδευση, απαιτείται συνεχής ανάδευση κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Σε αντίθεση, ένα σταθερό και ομοιογενές γαλάκτωμα μπορεί να ληφθεί γρήγορα όταν υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για αυτόν τον σκοπό. (Lavilla et al., 2018)

3.2 ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΚΡΕΜΕΣ

Ο Mason J. T. Jr. (1980) στην εργασία του για τον ποσοτικό προσδιορισμό τιτανίου σε εμπορικά διαθέσιμη αντηλιακή σύνθεση χρησιμοποίησε την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS). Το αντηλιακό που εξετάστηκε ήταν μία παχύρρευστη κρέμα, λάδι σε νερό, χρωματισμένη με συνθετικά οξείδια σιδήρου.

Ένα πρότυπο μητρικό διάλυμα, που περιείχε 1000 ppm τιτανίου, παρασκευάστηκε με έντονη θέρμανση 1.6681 g διοξειδίου του τιτανίου με 40 g θεικού αμμωνίου και 200 ml συμπυκνωμένου θεικού οξέος, μέχρι να ολοκληρωθεί η διάλυση. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και αραιώθηκε στον επιθυμητό όγκο με καθαρό νερό. Ένα μητρικό διάλυμα που περιείχε 1000 ppm σιδήρου παρασκευάστηκε με διάλυση 0.50 g σύρματος σιδήρου σε 20 ml αραιού νιτρικού οξέος (1:1) και αραιώση μέχρι τα 500 ml με καθαρό νερό. Το μητρικό διάλυμα τιτανίου αραιώθηκε σε 80, 100 και 120 ppm. Όλα τα πρότυπα φτιάχτηκαν ώστε να περιέχουν 0.8% (w/v) θεικό αμμώνιο και 16 ppm σιδήρου με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων θεικού αμμωνίου και του

μητρικού διαλύματος σιδήρου. Μία εικονική κρέμα παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τα συστατικά και την διαδικασία παρασκευής που προβλεπόταν για το εμπορικό προϊόν, αλλά παραλείποντας το διοξειδίο του τιτανίου.

Γνωστές ποσότητες διοξειδίου του τιτανίου, 35-50 mg, ζυγίστηκαν σε χωριστές φιάλες erlenmeyer των 250 ml. Κατά προσέγγιση 800 mg εικονικής κρέμας προστέθηκαν σε κάθε φιάλη για να προσεγγιστεί το εμπορικό προϊόν σε διάφορες περιεκτικότητες. Μετά την προσθήκη 7 ml συμπυκνωμένου θεικού οξέος και 2 g θεικού αμμωνίου, κάθε φιάλη υποβλήθηκε σε υγρή οξείδωση για την καταστροφή της οργανικής ύλης. Κάθε δείγμα χωνεύτηκε σε θερμή πλάκα, σε απαγωγό, μέχρι που άρχισε η αποτέφρωση. Αφού το δείγμα αποσυντέθηκε αρχικά από το οξύ, προστέθηκε 30% υπεροξείδιο του υδρογόνου, στάγδην, έως ότου καταστραφεί όλη η οργανική ύλη, και το διάλυμα να είναι ελαφρώς καφέ. Προστέθηκαν πενήντα χιλιοστόλιτρα νερού και το διάλυμα διηθήθηκε μέσω χαρτινίου φίλτρου σε ογκομετρική φιάλη 250 ml και αραιώθηκε μέχρι τον επιθυμητό όγκο με καθαρό νερό.

Το όργανο αφέθηκε να ζεσταθεί για τουλάχιστον 1 ώρα ή μέχρι να επιτευχθεί σταθερή ένδειξη απορρόφησης χρησιμοποιώντας το 100-ppm πρότυπο. Η ροή του νεφελοποιητή, η θέση της λάμπας, η ροή καυσίμου και η κεφαλή του καυστήρα ρυθμίστηκαν για μέγιστη απορρόφηση. Οι απορροφήσεις του δείγματος και των πρότυπων διαλυμάτων προσδιορίστηκαν εναλλάξ, χρησιμοποιώντας την μέση λειτουργία 10 αναγνώσεων, και 1 δευτερολέπτου χρόνου ενσωμάτωσης, για επαλήθευση της συμμόρφωσης με την τυπική καμπύλη.

Κάθε διάλυμα αναρροφήθηκε τουλάχιστον τρεις φορές και οι τιμές απορρόφησης υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο. Η γραμμική παλινδρόμηση δύο μεταβλητών της καμπύλης απορρόφησης-συγκέντρωσης μέσω του μηδενός προσδιορίστηκε για τα πρότυπα χρησιμοποιώντας στατιστικούς υπολογισμούς. Η καμπύλη βαθμονόμησης επαναπροσδιορίστηκε για κάθε εκτέλεση δείγματος. Στον πίνακα 3-1 απεικονίζονται οι απορροφήσεις των πρότυπων διαλυμάτων Τιτανίου.

Διάλυμα	Τιτάνιο (ppm)	Απορρόφηση 1	Απορρόφηση 2	Απορρόφηση
---------	---------------	--------------	--------------	------------

				3
1	0	0.000	0.000	0.000
2	80	0.175	0.172	0.154
3	100	0.211	0.201	0.182
4	120	0.253	0.237	0.221
Συντελεστής συσχέτισης		0.9996	0.9980	0.9993

Πίνακας 3-1 Απορροφήσεις πρότυπων διαλυμάτων Τιτανίου

Η σχέση του τιτανίου με την απορρόφηση ήταν γραμμική στο εύρος 0-120 ppm. Αυτή η γραμμικότητα επέτρεψε την χρήση αυτών των δεδομένων για τον προσδιορισμό του τιτανίου σε άγνωστα δείγματα, εφόσον οι παράμετροι του οργάνου παραμένουν αμετάβλητες. Στον Πίνακα 3-2 απεικονίζονται οι τιμές ανάκτησης του διοξειδίου του τιτανίου από τα δείγματα της εικονικής κρέμας.

Δείγμα	Θεωρητική τιμή TiO₂ (mg)	Πειραματική τιμή TiO₂ (mg)	Ανάκτηση %
1	47.5	48.0	101.0
2	39.6	39.5	99.7
3	49.0	47.9	97.8
4	34.7	35.6	102.6
5	43.3	42.2	97.5
6	37.3	37.3	100
M.O.			99.8
RSD			1.9

Πίνακας 3-2 Τιμές Ανάκτησης TiO₂ από δείγματα εικονικής κρέμας με το ίδιο βάρος

Τα αποτελέσματα της προσπάθειας προσδιορισμού του βαθμού παρεμβολής που προκαλείται από την παρουσία σιδήρου απεικονίζεται στον Πίνακα 3-3

Σίδηρος (ppm)	Αύξηση Απορρόφησης (%)
25	2
50	4

100	7
300	11
500	13
1000	13
3000	26

Πίνακας 3-3 Βαθμός παρεμβολής από παρουσία σιδήρου

Η ποσότητα σιδήρου που υπήρχε στις τελικές αραιώσεις κυμαινόταν από 11 έως 22 ppm, ανάλογα με την απόχρωση του αντηλιακού. Ποσότητα σιδήρου 16 ppm προστέθηκε στα πρότυπα, για να προσεγγιστεί η ποσότητα στο δείγματα ώστε να ταιριάζουν με τη μήτρα και να ελαχιστοποιήσουν τη βελτιστοποίηση. Εξέταση των επιπτώσεων στην απορρόφηση τιτανίου που προκαλείται από διαφορά στα επίπεδα θειικού αμμωνίου ή θειικού οξέος μεταξύ των προτύπων και των δειγμάτων έδειξαν ότι διπλασιασμός του θειικού οξέος προκάλεσε αύξηση της απορρόφησης κατά 2%, ενώ διπλασιασμός του θειικού αμμωνίου προκάλεσε ενίσχυση 3%. Η αναλογία καυσίμου προς οξειδωτικό επαληθεύτηκε ότι είναι κρίσιμη. Όταν ο ρυθμός ροής ενός αερίου μεταβλήθηκε ελαφρώς, η κατάσταση της φλόγας και η τιμή απορρόφησης τιτανίου άλλαξαν σημαντικά.

Η περιγραφόμενη φασματοφωτομετρική μέθοδος ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό του τιτανίου είναι απλή, αξιόπιστη και ακριβής. Η διαδικασία, συμπεριλαμβανομένης της τυπικής προετοιμασίας, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περίπου 3 ώρες. (Mason, 1980)

Οι Salvador et al. (2000) στην εργασία τους για τον προσδιορισμό μεταλλικών οξειδίων σε αντηλιακές κρέμες χρησιμοποίησαν αναλυτικές μεθόδους ατομικής φασματομετρίας. Ο προσδιορισμός του TiO_2 στα αντηλιακά βασίστηκε στην πέψη των οργανικών συστατικών, σε κλειστό αντιδραστήρα τεφλόν, σε μικροκύματα, παρουσία HNO_3 και HCl . Το τιτάνιο προσδιορίστηκε με Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES). Οι μέθοδοι για τη μέτρηση ZnO και Fe_2O_3 βασίστηκαν σε γαλακτωματοποίηση του δείγματος σε νερό, με μη ιοντικό τασιενεργό και IBMK, ακολουθούμενα από προσδιορισμό των Zn και Fe με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).

Ένα φασματοφωτόμετρο, εξοπλισμένο με έναν νεφελοποιητή υπερήχων, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του τιτανίου. Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για τους προσδιορισμούς ψευδαργύρου και σιδήρου. Ένα μητρικό διάλυμα τιτανίου Titrisol 1000 mg L⁻¹ χρησιμοποιήθηκε για την τυπική βαθμονόμηση. Μητρικά διαλύματα ψευδαργύρου (1000 mg L⁻¹) και 1000 mg L⁻¹ σιδήρου, που παρασκευάστηκαν από αγορασμένα μεταλλικά στοιχεία, χρησιμοποιήθηκαν για την τυπική βαθμονόμηση.

Μία κλασική διαδικασία επεξεργασίας δείγματος χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για τον έλεγχο της ακρίβειας των προτεινόμενων μεθοδολογιών. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα προς ανάλυση δείγματα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, και ότι το TiO₂ πρέπει να αποσυντεθεί για να εξασφαλιστεί η διαλυτοποίησή του και η ικανοποιητική του ατομοποίηση, πραγματοποιήθηκαν δύο προκατεργασίες: πέψη της οργανικής ύλης, και αποσύνθεση στην περίπτωση δειγμάτων που περιέχουν TiO₂. Ωστόσο, για δείγματα που δεν περιείχαν TiO₂, μόνο η πέψη κρίθηκε απαραίτητη.

Η διαδικασία αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς σκοπούς ήταν η κάτωθι. 0.5 g αντηλιακού ζυγίστηκαν σε πορσελάνινο χωνευτήρα και θερμάνθηκαν σε χαμηλή φλόγα Bunsen για περίπου 50 λεπτά. Η ένταση της φλόγας αυξήθηκε και η θέρμανση συνεχίστηκε για περίπου 30 λεπτά, μέχρι την λήψη τέφρας χωρίς άνθρακα. 1 ml πυκνού HNO₃ προστέθηκε, εξατμίστηκε, και στην συνέχεια ο χωνευτήρας εισήχθη σε ένα ηλεκτρικό φούρνο στους 500°C για 1 ώρα. Ο χωνευτήρας αφέθηκε να κρυώσει, 1 ml πυκνού HCl προστέθηκε, και το το μίγμα θερμάνθηκε για λίγα λεπτά με καυστήρα Bunsen. Για τα δείγματα που δεν περιείχαν TiO₂, αυτό το υπόλειμμα αφέθηκε να κρυώσει, και αραιώθηκε κατάλληλα ώστε να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός. Για τα δείγματα που περιείχαν TiO₂, μετά την προσθήκη HCl, το υπόλειμμα εξατμίστηκε, προστέθηκαν 2 g KHSO₄ και η σύντηξη έγινε στη φλόγα του Bunsen σε λίγα λεπτά. Το τηγμένο προϊόν διαλύθηκε σε θερμό συμπυκνωμένο H₂SO₄ και αραιώθηκε για να πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός. Το Ti προσδιορίστηκε με ICP-AES και το Zn και Fe έγιναν με FAAS. Υδατικά διαλύματα αυτών των στοιχείων χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα.

Για την προκατεργασία με μικροκύματα, 0.15 g δείγματος ζυγίστηκαν σε αντιδραστήρα τεφλόν για την πέψη με μικροκύματα, σε αυτά προστέθηκαν 0.5 ml πυκνού HNO_3 , και το μίγμα ακτινοβολήθηκε στα 600 W για 1 λεπτό. Ο αντιδραστήρας αφέθηκε να κρυώσει, 0.5 ml πυκνού HCl προστέθηκαν, και το μίγμα ακτινοβολήθηκε εκ νέου για 1 λεπτό με την ίδια ισχύ. Ο αντιδραστήρας αφέθηκε και πάλι να κρυώσει, και άλλη μία ακτινοβολήση για ένα ακόμη λεπτό, έγινε υπό τις ίδιες συνθήκες. Το προϊόν της πέψης μεταφέρθηκε σε ένα χωνευτήρα πορσελάνης, 0.5 g KHSO_4 προστέθηκαν, και το μίγμα θερμάνθηκε για λίγα λεπτά με φλόγα Bunsen για σύντηξη. Το τηγμένο διαλύθηκε σε πυκνό H_2SO_4 , και το διάλυμα αραιώθηκε κατάλληλα με απιονισμένο νερό για να πραγματοποιηθούν οι προσδιορισμοί του Ti από την ICP-AES.

Για την διαδικασία της γαλακτωματοποίησης, 0.04-0.2 g δείγματος ζυγίστηκαν, και στην συνέχεια προστέθηκαν 2 ml IBMK και 0.8 g Nemol K-39. Το μίγμα ανακινήθηκε και αραιώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 50 ml. Τα Zn και Fe προσδιορίστηκαν με την FAAS χρησιμοποιώντας υδατικά πρότυπα.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι πειραματικές συνθήκες για την υποβοηθούμενη από μικροκύματα πέψη, έγινε μια μελέτη της οξύτητας (HCl ή/και HNO_3) και του χρόνου ακτινοβολήσης. Ένα αντηλιακό δείγμα που είχε προηγουμένως αναλυθεί με τη μέθοδο αναφοράς που περιγράφηκε παραπάνω χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς σκοπούς. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3-4 τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με τρία βήματα ακτινοβολήσης: 1 λεπτό ακτινοβολήσης με το HNO_3 , προσθήκη HCl και δύο βήματα ακτινοβολήσης του 1 λεπτού το καθένα.

Πείραμα	Βήμα 1	Βήμα 2	Βήμα 3	$E_R(\%)$	$R(\%)$
A	0.5 ml HNO_3 600 W, 1 min	0.5 ml HNO_3 600 W, 1 min	-	14.3	83.2
B	0.5 ml HNO_3 600 W, 1 min	0.5 ml HCl 600 W, 1 min	-	9.3	89.4
C	0.5 ml HNO_3 600 W, 1 min	0.5 ml HCl 600 W, 1 min	600 W, 1 min	1.4	99.8
D	0.5 ml HNO_3	0.5 ml HCl	-	1.2	99.6

	800 W, 1 min	800 W, 1 min			
--	--------------	--------------	--	--	--

Πίνακας 3-4 Επίδραση της κατεργασίας με υγρή πέψη με μικροκύματα στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων

Όγκοι των 0.5 ml από κάθε οξύ ήταν αρκετοί για να επιτευχθεί η πλήρης καταστροφή της οργανικής ύλης στα 600 W. Λιγότερο από 3 λεπτά, ή λιγότερο από 600 W δεν έδωσε καλή ακρίβεια. Δοκιμές στα 800 W (όριο ισχύος του φούρνου) παρήγαγε συνολική ανοργανοποίηση σε 2 λεπτά, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις τα πιάτα ασφαλείας έσκασαν. Για τον λόγο αυτό ισχύς πάνω από 600 W δεν προτείνεται.

Η μέση ανάκτηση της μεθόδου για τα έξι δείγματα που αναλύθηκαν με τις προτεινόμενες συνθήκες ήταν $101 \pm 4\%$. Ο Πίνακας 3-5 δείχνει τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον προσδιορισμό του τιτανίου και με την μέθοδο αναφοράς και με την προτεινόμενη μέθοδο.

Δείγμα	TiO ₂ (%) ^a Μέθοδος αναφοράς	TiO ₂ (%) ^a Μέθοδος μικροκυμάτων
1	2.81 ± 0.02	2.78 ± 0.04
2	1.368 ± 0.007	1.31 ± 0.03
3	0.65 ± 0.02	0.50 ± 0.01
4	1.61 ± 0.05	1.61 ± 0.01
5	10.88 ± 0.09	12.5 ± 0.3
6	4.91 ± 0.02	5.80 ± 0.03

^a Mean \pm value standard deviation of the mean.

Πίνακας 3-5 Προσδιορισμός TiO₂ σε εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά.

Η σχετική τυπική απόκλιση της περιεκτικότητας του TiO₂ ήταν στο εύρος 0.6-5%. Σε αυτά τα δεδομένα εφαρμόστηκε έλεγχος t για εξαρτημένα δείγματα, για να αξιολογήσει την ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου. Το διάστημα εμπιστοσύνης (t_{SD}/\sqrt{N}) υπολογίστηκε, (όπου t η κατανομή t-Student για N-1 βαθμούς ελευθερίας και 95% επίπεδο εμπιστοσύνης, N ο αριθμός των αντηλιακών που αναλύθηκαν, και S_D η τυπική απόκλιση του μέσου όρου των διαφορών D, μεταξύ των τιμών που λαμβάνονται από την προτεινόμενη μέθοδο και τις μεθόδους αναφοράς). Η τιμή του μέσου όρου των διαφορών D ήταν χαμηλότερη από το διάστημα εμπιστοσύνης που υπολογίστηκε, το οποίο δείχνει

ότι τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με την προτεινόμενη μέθοδο ήταν συγκρίσιμα με εκείνα που ελήφθησαν με τη μέθοδο αναφοράς. Αυτό δείχνει ότι άλλα συστατικά των δειγμάτων δεν προκαλούν παρεμβολές στη μήτρα και η επιλεκτικότητα της μεθόδου είναι επαρκής για τον προσδιορισμό του τιτανίου.

Πρότυπα διαλύματα από 0.2 έως 2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση. Η ευαισθησία, που εκτιμήθηκε από την κλίση της γραμμής βαθμονόμησης του ICP-AES προσδιορισμού του Ti, ήταν της τάξης του $10^{+5} \mu\text{g ml}^{-1}$. Το όριο ανίχνευσης του ICP-AES του προσδιορισμού του Ti υπολογίστηκε ως $3s_{y/x}b^{-1}$ (όπου $s_{y/x}$ είναι η τυπική απόκλιση της γραμμής βαθμονόμησης και b η κλίση). Ήταν της τάξης των 0.035 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Τα παραπάνω συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3-6.

Προσδιορισμός	Intercepts($a \pm s_a$)	Κλίσεις ($b \pm s_b$)
ICP-AES, Ti	$3 \times 10^{+3} \pm 1 \times 10^{+3}$	$1 \times 10 \pm 2 \times 10^{+3}$
AAS, Zn	$8 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10 \pm 3 \times 10^{-3}$
AAS, Fe	$6 \times 10 \pm 3 \times 10^{-4}$	$8 \times 10 \pm 8 \times 10^{-5}$

Πίνακας 3-6 Παρεμποδίσεις (a) και κλίσεις (b) των γραμμών παλινδρόμησης

Από τα αποτελέσματα, η προτεινόμενη μεθοδολογία πέψης με τη βοήθεια μικροκυμάτων επιτρέπει μεγάλη μείωση του χρόνου επεξεργασίας του δείγματος, σε σύγκριση με τις κλασικές διαδικασίες καταστροφής της οργανικής ύλης και παρέχει ακριβή αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αναλυτικές μεθοδολογίες που βασίζονται στην άμεση διάλυση λιποδιαλυτών δειγμάτων σε οργανικό διαλύτη, απαιτούν τη χρήση οργανομεταλλικών ενώσεων ως πρότυπα, και παράγονται διακυμάνσεις της φλόγας λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανικό περιεχόμενο των διαλυμάτων. Επιπλέον, οι συμβατικές κρέμες μπορούν να διαλυθούν, αλλά αυτές που αποτελούνται από σωματίδια μεταλλικού οξειδίου σε εναιώρημα, όπως οι φυσικές UV αντηλιακές κρέμες δεν μπορούν. Άλλες άμεσες διαδικασίες, όπως η γαλακτωματοποίηση των δειγμάτων, έδωσαν χαμηλότερα αποτελέσματα για το TiO_2 από τα πραγματικά, λόγω της χαμηλής απόδοσης ατομοποίησης. Αντίθετα, μια μεθοδολογία, όπως αυτή εδώ, αποτελεί μια πιθανή εναλλακτική λύση στις κλασικές διαδικασίες ανάλυσης του TiO_2 σε αντηλιακά δείγματα, γρήγορη και ακριβής.

Για την επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου για την παρασκευή σταθερών γαλακτωμάτων, διαφορετικά αντιδραστήρια και αναλογίες δοκιμάστηκαν αναλύθηκαν. Οι αιθέρες πολυαιθυλενογλυκόλης εννεύλοφαινόλης είναι καλά γνωστά τασιενεργά, τα οποία παρέχουν καλές υδρόφιλες-λιπόφιλες ισορροπίες (HLB) για γαλάκτωμα που παρασκευάζεται από διαφορετικές λιποδιαλυτές μήτρες. Τρία εμπορικά συστατικά (Nemol), της ίδιας χημικής οικογένειας, με διαφορετικούς βαθμούς συμπύκνωσης υποβλήθηκαν σε δοκιμή. Όλα τους παρείχαν σταθερά γαλακτώματα για όσο χρόνο απαιτήθηκε για τη διεξαγωγή της ανάλυσης. Το Nemol K-39 χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των εμπορικά διαθέσιμων αντηλιακών κρεμών. Το βάρος των δειγμάτων που εξετάστηκαν κυμαινόταν από 0.01 έως 0.2 g. Καμία επίδραση στη σταθερότητα δεν παρατηρήθηκε στα γαλακτώματα. Το ποσοστό Nemol K-39 που δοκιμάστηκε κυμάνθηκε από 0.4 έως 2%. Έως 0.8% τα γαλακτώματα ήταν σταθερά. Το ποσοστό της IBMK που δοκιμάστηκε ήταν από 1 έως 5%. Διαπιστώθηκε ότι για ποσοστά λιγότερο από 2% η παρασκευή του γαλακτώματος ήταν πιο δύσκολη, αλλά από την στιγμή που το γαλάκτωμα σχηματίστηκε, ήταν σταθερό. Ο Πίνακας 3-7 δείχνει τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον προσδιορισμό ZnO και Fe₂O₃ τόσο για την μέθοδο αναφοράς, όσο και για την προτεινόμενη μέθοδο.

	ZnO (%) ^a	ZnO (%) ^a	Fe ₂ O ₃ (%) ^a	Fe ₂ O ₃ (%) ^a
Δείγμα	Μέθοδος Αναφοράς	Μέθοδος γαλακτωματοποίησης	Μέθοδος Αναφοράς	Μέθοδος Γαλακτωματοποίησης
1	3.40 ± 0.07	3.34 ± 0.07	0.76 ± 0.05	0.73 ± 0.04
5	2.20 ± 0.04	2.27 ± 0.07	0.186 ± 0.006	0.21 ± 0.01
6	0.213 ± 0.002	0.22 ± 0.02	0.104 ± 0.002	0.109 ± 0.002

Πίνακας 3-7 Προσδιορισμός ZnO και Fe₂O₃ σε αντηλιακά δείγματα του εμπορίου

Η σχετική τυπική απόκλιση του ZnO ήταν στο εύρος 1–9% και για το Fe₂O₃ ήταν 0.4–0.7%. Ο ίδιος έλεγχος *t* για εξαρτημένα δείγματα, που χρησιμοποιήθηκε για το TiO₂, εφαρμόστηκε και σε αυτά τα δεδομένα, για να αξιολογηθεί η ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την προτεινόμενη μέθοδο για ZnO και Fe₂O₃ ήταν στατιστικά συγκρίσιμα με αυτά που προέκυψαν με τη μέθοδο αναφοράς. Στη συνέχεια, εάν η επιλεκτικότητα είναι επαρκής για τους προσδιορισμούς ψευδαργύρου και

σιδήρου, η μέθοδος είναι ακριβής. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υδατικά διαλύματα του Fe^{3+} και Zn^{2+} μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα. Υδατικά διαλύματα από 0.1 έως 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα για Zn, και από 0.5 έως 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ για Fe. Η ευαισθησία ήταν της τάξης του 0.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ για τον Zn, και 0.08 $\mu\text{g ml}^{-1}$ για τον Fe. Το όριο ανίχνευσης ήταν 0.03 $\mu\text{g ml}^{-1}$ για τον Zn, και 0.02 $\mu\text{g ml}^{-1}$ για τον Fe. Η απλότητα της προετοιμασίας του γαλακτώματος, η χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό διαλύτη που απαιτείται, και το γεγονός ότι υδατικά πρότυπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κάνουν αυτήν την διαδικασία γαλακτωματοποίησης συμφέρουσα και γρήγορη εναλλακτική για ανάλυση των ZnO και Fe_2O_3 σε δείγματα αντηλιακών. (Salvador et al., 2000)

Οι Bocca et al. (2007) στην εργασία τους για τα επίπεδα νικελίου και άλλων πιθανών αλλεργιογόνων μετάλλων σε κρέμες σώματος, αναλυμένες για Ni, χρησιμοποίησαν τη μέθοδο ICP-MS. Όλα τα δείγματα αγοράστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι την ανάλυσή τους. Πρότυπα διαλύματα ενός στοιχείου σε συγκέντρωση 1 mg mL^{-1} χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή βαθμονομητών και εσωτερικών προτύπων. Όλα τα εσωτερικά πρότυπα ήταν στη συγκέντρωση 1 ng mL^{-1} στα αναλυτικά διαλύματα. Δύο εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν για τη διόρθωση του οργάνου: ^{115}In για τα Cd, Hg, Ir, Pb και Pt και ^{69}Ga για τα Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pd, Rh και V.

Κλάσματα του 1 g περίπου, ζυγίστηκαν από κάθε ενυδατική κρέμα σε δοχεία τεφλόν. Ένα μείγμα 5 mL HNO_3 (67%) και 1 mL HF (40%) προστέθηκε σε κάθε δοχείο και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκε με μικροκύματα. Ο κύκλος ήταν ως εξής: 10 λεπτά στα 250 W, 5 λεπτά στα 400 W, 5 λεπτά στα 500 W, 5 λεπτά στα 600 W. Μετά την ψύξη, τα δείγματα μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε δοχεία από πολυστυρένιο, και αραιώθηκαν μέχρι τα 30 mL με απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας. Τα δείγματα χωνεύτηκαν εις τριπλούν, και τα τυφλά έτρεξαν μαζί με τα μητρικά, και ελήφθησαν υπ' όψιν στην τελική αξιολόγηση. Για τον έλεγχο επιδράσεων της μήτρας, η προσέγγιση προσθήκης προτύπων χρησιμοποιήθηκε σε πέντε επίπεδα συγκέντρωσης. Επαρκείς ποσότητες από το καθένα στοιχείο προστέθηκαν σε μια δεξαμενή με χωνεμένα δείγματα. Συγκεκριμένα, για τα Cd, Co, Cu, Hg, Ir, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh και V τα επίπεδα συγκέντρωσης που επιλέχθηκαν ήταν 0.1, 0.25, 0.5, 1 και 2,5 ng mL^{-1} , και μίας τάξης μεγέθους υψηλότερη για το Cr και το Ni.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα δείγματα έχουν πολύ σύνθετη σύνθεση, με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, η συνολική πέψη της μήτρας είναι υποχρεωτική για να εξασφαλιστεί η πλήρης διαλυτοποίηση των μετάλλων. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τόσο πυκνό HNO_3 , όσο και HF . Το πρώτο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό οξύ, ικανό να καταστρέψει την οργανική ύλη, και αυτή η ικανότητα ενισχύεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ το δεύτερο είναι ικανό να διαλύει σε μεγάλο βαθμό το πυρίτιο και τις πυριτικές ενώσεις που υπάρχουν στη μήτρα, και να συνθέτει τα στοιχεία ως τα σταθερά τους φθοριούχα. Ο Πίνακας 3-8 δείχνει τα αποτελέσματα για τα όρια ποσοτικοποίησης (LoQs), την ανάκτηση και την ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου. Τα LoQs υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το κριτήριο 10σ στα τυφλά αντιδραστήρια. Λόγω της έλλειψης σε μορφή κρέμας πιστοποιημένου υλικού αναφοράς, η ακρίβεια ελέγχθηκε σε όλες τις δοκιμές ανάκτησης. Για το σκοπό αυτό, στην κρέμα προστέθηκαν γνωστές ποσότητες των στοιχείων προς ανάλυση, κατόπιν χωνεύτηκε με οξέα στον φούρνο μικροκυμάτων, και στη συνέχεια αναλύθηκε με SF-ICP-MS.

Element	LoQ (ng g ⁻¹)	Recovery Spike ^a (ng g ⁻¹)	Recovery Found (ng g ⁻¹)	Precision (%)
Cd	0.014	5	4.45 ± 0.32	5.21
Co	0.010	5	4.40 ± 0.43	3.62
Cr	0.13	50	50.3 ± 4.6	3.50
Cu	0.83	50	48.7 ± 5.2	4.96
Hg	0.16	1	1.10 ± 0.12	6.80
Ir	0.003	1	0.97 ± 0.05	3.52
Mn	0.12	50	49.6 ± 3.5	2.56
Ni	0.15	50	52.2 ± 4.1	5.20
Pb	0.20	5	4.56 ± 0.53	1.59
Pd	0.030	1	0.92 ± 0.06	5.60
Pt	0.010	1	0.99 ± 0.05	3.71
Rh	0.010	1	1.03 ± 0.14	6.23
V	0.020	5	5.32 ± 0.47	4.18

^a Amount spiked on raw material.

Πίνακας 3-8 Απόδοση της μεθόδου

Η ακρίβεια εκφράστηκε ως η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) από 10 επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μιας δεξαμενής χωνεμένων δειγμάτων, επομένως αντιπροσώπευε την επαναληψιμότητα της μεθόδου. Οι τιμές LoQ ήταν περίπου 0,02 ng/g για τα Cd, Co, Ir, Pd, Pt, Rh, και V, και περίπου 10 φορές υψηλότερες για τα Cr, Hg, Mn, Ni, και Pb. Ο χαλκός είχε LoQ υψηλότερο από 0,5 ng g⁻¹, αλλά αυτό δεν ήταν πρόβλημα, καθώς το επίπεδο αυτού του στοιχείου ήταν παραπάνω σε όλες τις κρέμες που αναλύθηκαν. Ανακτήσεις, στο διάστημα 88% (Cd, Co) έως 110% (Hg), ήταν ικανοποιητικές λαμβάνοντας υπόψη ότι υπολογίστηκαν σε συγκεντρώσεις ίσες ή κάτω από 1,5 ng mL⁻¹ στο διάλυμα ανάλυσης. Αυτό το αποτέλεσμα έδωσε τη διαβεβαίωση ότι η διαδικασία ανοργανοποίησης της μήτρας απέφυγε σημαντική απώλεια αναλυόμενης ουσίας ή μόλυνση. Η ακρίβεια ήταν κάτω από 10% για όλα τα στοιχεία, κάτι που μαρτυρά καλή ομοιογένεια των χωνεμάτων. Η συγκέντρωση των μετάλλων στους 11 τύπους ενυδατικών κρεμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-9.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cd	0.57 ± 0.05	0.20 ± 0.01	1.00 ± 0.07	0.12 ± 0.01	2.23 ± 0.18	1.17 ± 0.06	4.39 ± 0.10	3.49 ± 0.26	0.82 ± 0.17	0.77 ± 0.01	5.11 ± 0.42
Co	4.87 ± 0.19	0.13 ± 0.01	0.64 ± 0.03	0.84 ± 0.11	5.83 ± 0.31	1.33 ± 0.13	110 ± 5	222 ± 8	2.75 ± 0.26	0.61 ± 0.10	2.26 ± 0.42
Cr	303 ± 11	16.8 ± 1.6	39.7 ± 2.9	41.7 ± 4.3	64.9 ± 2.8	148 ± 11	44.4 ± 2.9	21.1 ± 4.5	39.9 ± 1.9	39.2 ± 3.4	59.6 ± 4.2
Cu	7.31 ± 1.03	3.27 ± 0.29	13.2 ± 1.3	28.7 ± 2.5	19.8 ± 1.1	33.7 ± 5.08	11.7 ± 1.2	9.09 ± 1.10	23.7 ± 3.91	51.2 ± 0.5	34.2 ± 2.3
Hg	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Ir	0.055 ± 0.004	<LoQ	0.060 ± 0.006	<LoQ	<LoQ	0.20 ± 0.03	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Mn	38.2 ± 2.8	<LoQ	11.0 ± 0.4	5.15 ± 0.15	7.53 ± 1.6	59.9 ± 0.29	20.2 ± 0.3	14.3 ± 1.1	4.78 ± 0.6	6.91 ± 1.1	51.4 ± 3.3
Ni	153 ± 8	17.5 ± 1.4	147 ± 11	28.0 ± 3.0	88.7 ± 6.2	128 ± 14	43.7 ± 3.0	67.8 ± 2.7	63.2 ± 4.6	80.6 ± 5.7	58.5 ± 5.2
Pb	0.71 ± 0.08	1.14 ± 0.09	<LoQ	1.05 ± 0.12	2.80 ± 0.20	0.93 ± 0.15	8.67 ± 0.56	7.06 ± 0.29	1.22 ± 0.17	6.29 ± 0.44	3.24 ± 0.26
Pd	0.32 ± 0.03	<LoQ	0.33 ± 0.03	<LoQ	<LoQ	<LoQ	0.060 ± 0.010	0.21 ± 0.06	<LoQ	<LoQ	1.07 ± 0.19
Pt	<LoQ	<LoQ	<LoQ	6.28 ± 0.13	<LoQ	0.81 ± 0.16	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	2.65 ± 0.06
Rh	0.025 ± 0.002	<LoQ	0.080 ± 0.008	0.024 ± 0.001	0.029 ± 0.002	0.15 ± 0.02	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
V	4.00 ± 0.03	0.29 ± 0.02	1.31 ± 0.11	11.4 ± 0.2	4.47 ± 0.51	1.07 ± 0.10	<LoQ	<LoQ	2.55 ± 0.11	3.08 ± 0.36	6.03 ± 0.48

Metal content (mean concentration and S.D., in ng g⁻¹) (number of independent replicates = 3)

Πίνακας 3-9 Περιεχόμενο σε μέταλλα διαφορετικών κρεμών σώματος

Τρία προϊόντα είχαν συγκέντρωση Ni γύρω ή ελαφρώς πάνω από 100 ng g⁻¹, ενώ τα υπόλοιπα έδειξαν επίπεδα χαμηλότερα από 89 ng g⁻¹. Το χρώμιο ήταν παρόν σε επίπεδα δεκάδων ng g⁻¹ σε όλα τα προϊόντα, με μέγιστες συγκεντρώσεις 148 και 303 ng g⁻¹ στις κρέμες 1 και 6. Η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο δεν ήταν μεγαλύτερη από 6 ng g⁻¹, αλλά δύο δείγματα (7 και 8) είχαν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (110 και 222 ng g⁻¹). Το βανάδιο ήταν υψηλότερο από 10 ng g⁻¹ σε ένα δείγμα, ενώ τα άλλα προϊόντα είχαν συγκεντρώσεις από 0.29 έως 6.03 ng g⁻¹. Ο υδράργυρος ήταν κάτω από το LoQ σε όλα τα προϊόντα. Το Ir και το Pd ήταν κάτω από το LoQ για 8 από τα 11 δείγματα, και το Pd και το Rh ήταν μη ανιχνεύσιμα στο 55% των προϊόντων. Μόνο δύο προϊόντα (4 και 11) περιείχαν Pt σε επίπεδα λίγων ng g⁻¹, ένα από αυτά (11) παρουσίασε επίσης σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Pd. Εκτός από μία κρέμα, το Mn και το Pb ήταν πάντα ανιχνεύσιμα με συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 5.15-59.9 ng g⁻¹ και 0.71-8.67 ng g⁻¹, αντίστοιχα. Ο χαλκός κυμαινόταν μεταξύ 3.27-33.7 ng g⁻¹. Το δείγμα 6 που παρουσίασε υψηλή περιεκτικότητα σε Cr, έδειξε και υψηλότερα επίπεδα Ir, Mn και Rh, καθώς επίσης και σχετικά υψηλή συγκέντρωση Ni. Αντίθετα, το προϊόν 2 παρουσίασε τη χαμηλότερη συγκέντρωση για πολλά στοιχεία, π.χ. Co, Cr, Cu, Mn, Ni και V. Ακόμα κι αν το Ni αντιπροσωπεύει την κύρια αιτία της δερματίτιδας εξ' επαφής, ελάχιστες ποσότητες άλλων τοξικών μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν προϋπάρχουσα αλλεργία. Σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα αντιδράσεις στο Ni δεν απομονώθηκαν, αλλά συσχετίστηκαν με την ευαισθησία σε Cr, Co και Pd. Με βάση τα παραπάνω έχει προταθεί ότι τα προϊόντα πρέπει να περιέχουν λιγότερο από 5000 ng g⁻¹, και κατά προτίμηση κάτω από 1000 ng g⁻¹, μετάλλων όπως Co, Cr και Ni, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος αλλεργιογόνων αντιδράσεων. Το επίπεδο του Pb δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20000 ng g⁻¹ και το επίπεδο του υδατοδιαλυτού Cr(VI) θα πρέπει να είναι μικρότερο από 0,0002%.

Το πρώτο συμπέρασμα αυτής της μελέτης ήταν ότι η συγκέντρωση του Ni ήταν υψηλότερη από 100 ng g⁻¹ σε 3 από τα 11 προϊόντα που αναλύθηκαν. Παρά το γεγονός ότι αυτή η συγκέντρωση ήταν ελαφρώς υψηλότερη από αυτές που είχαν δηλωθεί στην ετικέτα, ήταν και πάλι 10 φορές πιο κάτω από την ασφαλή συγκέντρωση για τους καταναλωτές. Το δεύτερο συμπέρασμα ήταν ότι, τα άλλα μέταλλα που αναλύθηκαν

παρουσίασαν επίπεδα χαμηλότερα από 1000 ng g^{-1} σε όλες τις περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, για τα Co και Cr, τα οποία είναι υπεύθυνα μαζί με το Ni για την πλειονότητα των περιπτώσεων δερματίτιδας εξ' επαφής, ακόμη και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τους (περίπου 200 και 300 ng g^{-1} , αντίστοιχα) ήταν χαμηλότερες από τα όρια που προτείνονται ως ασφαλή. Επίσης το Pb ήταν πολύ χαμηλό και κάτω από το όριο. Ο υδράργυρος, που υπάρχει σε πολλές κρέμες λεύκανσης δέρματος, και προκαλεί δερματίτιδα προσώπου, ήταν απών σε όλα τα δείγματα.

Αυτή η μελέτη αφιερώθηκε επίσης σε ασθενείς παράγοντες ευαισθησίας, όπως τα Cu, Cd, Mn, V και PGEs. Τα Cu, Cd, Mn, και V ήταν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, αν και σε μία περίπτωση ξεπέρασε τα 10 ng g^{-1} για V και 50 ng g^{-1} για τα Cu και Mn. Οι συγκεντρώσεις των Ir, Pd, Pt και Rh ήταν σε κλάσματα των ng g^{-1} ή ακόμη και μη ανιχνεύσιμα σε αρκετές περιπτώσεις. Δύο κρέμες πάντως είχαν συγκεκριμένο περιεχόμενο Pt. Οι προηγούμενες μελέτες για την περιεκτικότητα σε μέταλλα στις ενυδατικές κρέμες ήταν ελάχιστες. Η σημασία τέτοιων μελετών είναι μεγάλη, αφού οι κρέμες σώματος περιέχουν λιποδιαλυτές ουσίες που διευκολύνουν την απορρόφηση των μετάλλων μέσω του δέρματος, και επίσης παραμένουν σε επαφή με το δέρμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένες κρέμες παρουσίασαν Cr and Co σε ποσότητες συγκρίσιμες με εκείνες του Ni, και ότι αυτά τα δύο στοιχεία ελάχιστα μελετώνται. Ανάμεσα στις λίγες δημοσιευμένες μελέτες για κρέμες, οι Conti et al. ανέφεραν δεδομένα για Cd, Cr, Hg και Pb σε πέντε κρέμες σώματος. Συγκεκριμένα, οι τιμές Cd και Pb που αναφέρθηκαν ήταν παρόμοια με το κατώτερο όριο των πειραματικών ευρών, το Cr επικαλύφτηκε πλήρως, και το Hg βρέθηκε κάτω από το LoQ και στις δύο μελέτες. Ένα άλλο άρθρο ποσοτικοποίησε το Cu και το Pb σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των κρεμών, βρίσκοντας αυτά τα μέταλλα σε επίπεδα δεκάδων $\mu\text{g g}^{-1}$, περισσότερο από μία τάξη μεγέθους υψηλότερα από αυτή τη μελέτη.

Η διαδικασία που αναπτύχθηκε βασιζόμενη στην υποβοηθούμενη πέψη με μικροκύματα, και στην ποσοτικοποίηση με SF-ICP-MS, επέτρεψε τον ακριβή προσδιορισμό χημικών στοιχείων σε κρέμες σώματος. Μεταξύ των 11 προϊόντων που είχαν επισημανθεί ως «ελεγμένα για Ni», τρεις περιπτώσεις είχαν συγκέντρωση Ni πάνω από τη δηλωμένη τιμή των 100 ng g^{-1} . Ωστόσο, η συγκέντρωση του Ni σε όλες τις κρέμες ήταν πολύ

χαμηλότερη από την συνιστώμενη ασφαλή τιμή ($<1000 \text{ ng g}^{-1}$) για τους καταναλωτές. Ο υδράργυρος ήταν χαμηλότερος από το LoQ σε όλες τις περιπτώσεις, και τα Co, Cr και Pb ήταν κάτω από τα προτεινόμενα όρια για αποφυγή του κινδύνου ευαισθητοποίησης. Τα νέα αλλεργιογόνα μέταλλα, Ir, Rh, Pd και Pt βρέθηκαν σε ίχνη στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κρέμες σώματος περιείχαν μέταλλα σε επίπεδα που δεν είναι πιθανό να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις σε άτομα με αλλεργία εξ' επαφής. Ωστόσο, η παρακολούθηση της συγκέντρωσης άλλων μετάλλων μαζί με το Ni, βοηθά στην περίπτωση της πιθανής διασταυρούμενης δραστηριότητάς τους. (Bocca et al., 2007)

Οι Melquiades et al. (2008), στην εργασία τους για τον προσδιορισμό TiO_2 σε αντηλιακές κρέμες, με στόχο την εκτίμηση του παράγοντα αντηλιακής προστασίας (SPF), καθώς και την αναγνώριση των μετάλλων που υπάρχουν στα δείγματα., χρησιμοποίησαν την μέθοδο φθορισμό ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDXRF). Η τεχνική EDXRF είναι πολυστοιχειακή, ταυτόχρονη και μη καταστροφική, με δυνατότητα *in situ* εφαρμογής για χαρακτηρισμό χημικών ιχνοστοιχείων σε διάφορα είδη δειγμάτων. Δεκαπέντε εμπορικά δείγματα διαφορετικών εμπορικών σημάτων και διαφορετικού SPF αναλύθηκαν με EDXRF.

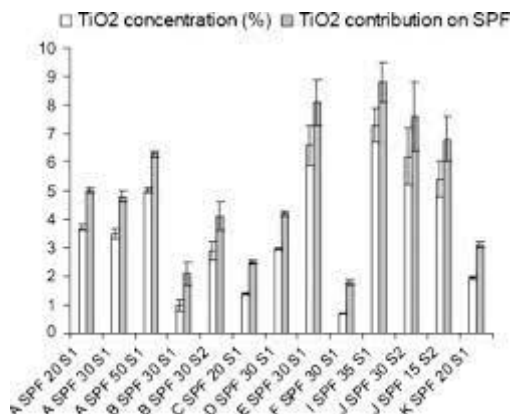
Πρότυπα μικρόκοκκου διοξειδίου του τιτανίου με συγκεντρώσεις 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 20, 25 και 30%, ενσωματωμένα σε o/w βάσεις κρέμας που περιείχαν, σε ποσοστό κατά βάρος: δινάτριο EDTA (0.1), τριαιθανολαμίνη (0.5), μεθυλοπαραβένη (0.3), προπυλοπαραβένη (0.1), προπυλενογλυκόλη (5), κεταρυλική αλκοόλη (6), polysorbate 80 (5), στεατική γλυκερόλη (3), cetareth-20 (4), μυριστικό ισοπροπυλεστέρα (3), κυκλομεθικόνη (2) και απιονισμένο νερό (qsp 100). Ως τυφλό χρησιμοποιήθηκε μια κρέμα χωρίς φίλτρο. Τρία σκευάσματα (A, B και C) με 5% TiO_2 παρασκευάστηκαν με βάση τις πληροφορίες από τα συστατικά, για να ληφθεί ένα αντηλιακό με SPF 30. Για τα πρότυπα, καθώς και για τα σκευάσματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, χρησιμοποιήθηκε μικρόκοκο διοξείδιο του τιτανίου, TT ρουτίλιο, τα σωματίδια του οποίου κυμαίνονται από 10 έως 20 nm, γεγονός που εγγυάται ότι αυτές οι μικροχρωστικές αντανακλούν τις ακτίνες UV, χωρίς να αντανακλούν οποιοδήποτε ορατό φως. Η μορφή ρουτιλίου θεωρείται η πιο φωτοσταθερή κρυσταλλική μορφή και έχει δείκτη διάθλασης

μεγαλύτερο από την μορφή ανάταση. Σύμφωνα με το πιστοποιητικό που παρέχεται από τον παρασκευαστή του προϊόντος, η μέση συγκέντρωση TiO_2 στη σύνθεση είναι 85,1%. Έτσι, εφαρμόστηκε συντελεστής διόρθωσης για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

Η εξίσωση θεμελιωδών παραμέτρων για δείγματα απείρου πάχους $I_i = C_i S_i A$, χρησιμοποιήθηκε για ποσοτικοποίηση, καθώς όλα τα δείγματα είχαν επιφανειακή πυκνότητα άνω των $0,37 \text{ g cm}^{-2}$, όπου το I_i αντιπροσωπεύει την καθαρή ένταση των χαρακτηριστικών ακτίνων X (cps), το C_i αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση στοιχείου (% της μάζας), το S_i την στοιχειώδη ευαισθησία (cps/%μάζα) του αναλυόμενου στοιχείου και το A είναι ένας αδιάστατος παράγοντας που λαμβάνει υπ' όψιν την απορρόφηση της μήτρας για τις χαρακτηριστικές ακτίνες X . Καθώς τα πρότυπα παρασκευάστηκαν στο τυφλό γαλάκτωμα του αντηλιακού, η πυκνότητα και η σύνθεσή του ήταν παρόμοια με των αναλυθέντων δειγμάτων, επομένως δεν ήταν απαραίτητος ο προσδιορισμός του παράγοντα απορρόφησης. Στην παραγωγή αντηλιακού με φυσικό φράγμα, τα μέταλλα (συνήθως Ti ή Zn) ενσωματώνονται στα σκευάσματα ως οξείδια και διοξείδια. Έτσι, σε ποσοτικούς υπολογισμούς θεωρήθηκε ότι η συγκέντρωση TiO_2 είναι ανάλογη με την συγκέντρωση Ti , υποθέτοντας ότι όλο το τιτάνιο που μετρήθηκε στα δείγματα και στα πρότυπα ήταν σε μορφή TiO_2 .

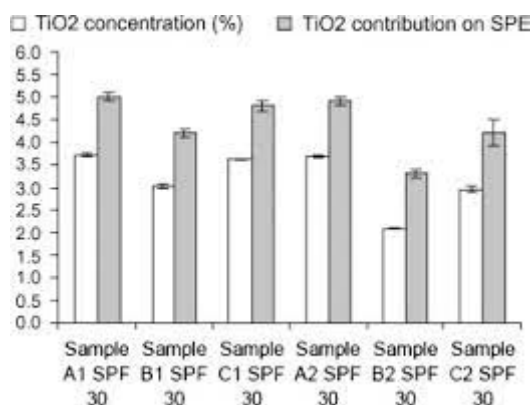
Για την ανάλυση EDXRF τα δείγματα και τα πρότυπα αναλύθηκαν χωρίς καμιά προετοιμασία, δηλαδή μετρήθηκαν με την ίδια μορφή που ήταν εμπορικά διαθέσιμα. 3 έως 10 g δείγματος τοποθετήθηκαν σε καλυμμένους αποδέκτες με πολυεστερική μεμβράνη, για τον σωστό φθορισμό ακτίνων X . Ο δέκτης έχει επιφάνεια $8,14 \text{ cm}^2$, μέγιστη χωρητικότητα 12 mL και ύψος 2.3 cm περίπου. Κάθε ένα από τα πρότυπα και τα δείγματα μετρήθηκαν 3 φορές. Τα πρότυπα μετρήθηκαν με το σύστημα EDXRF αμέσως μετά την προετοιμασία τους. Επειδή στην Βραζιλία η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση TiO_2 για τα καλλυντικά είναι 25%, αλλά η συνήθης συγκέντρωση είναι περίπου 5%, το εύρος της συγκέντρωσης για την καμπύλη βαθμονόμησης ήταν από 1 έως 10%. Η εξίσωση βαθμονόμησης που προέκυψε ήταν: $I=75.19C-20.11$ με συντελεστή προσδιορισμού 0.985, όπου C είναι συγκέντρωση TiO_2 (%) και I είναι η καθαρή ένταση (cps) κορυφής για το Ti . Η καθαρή ένταση κορυφής, που λήφθηκε μετά από μετρήσεις

EDXRF των εμπορικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης TiO_2 από την εξίσωση. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 3-1.



Σχήμα 3-1 Συγκέντρωση TiO_2 και τιμές SPF, με την αντίστοιχη τυπική τους απόκλιση, για τα αναλυόμενα εμπορικά δείγματα. Τα γράμματα Α έως Κ δείχνουν διαφορετικά εμπορικά σήματα. Τα S1 και S2 υποδεικνύουν δείγματα από διαφορετικές παρτίδες.

Οι αποκλίσεις αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση από τις τρεις μετρήσεις κάθε δείγματος. Το κατώτερο όριο ανίχνευσης για TiO_2 , χρησιμοποιώντας το τριπλάσιο της τετραγωνικής ρίζας του υποβάθρου ήταν $(0.5 \pm 0.06)\%$. Το σχήμα 3-2 δείχνει τα αποτελέσματα για τα τρία δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται σε διαφορετικές παρτίδες του ίδιου σκευάσματος. Οι διαφορές μεταξύ τους σχετίζονται με οργανικά φίλτρα. Η συγκέντρωση TiO_2 σε όλα τα δείγματα είναι 5%.



Σχήμα 3-2 Συγκέντρωση TiO_2 , τιμές SPF και τυπικές αποκλίσεις, για τα παρασκευασμένα δείγματα. Το ποσό του TiO_2 σε κάθε δείγμα είναι $(4,26 \pm 0,43)\%$. Δείκτες 1 και 2 αναφέρονται σε διαφορετικές παρτίδες των σκευασμάτων.

Το δείγμα Β που παρασκευάστηκε με συστατικά που παρουσίαζαν ασυμβατότητα σε επαφή με το TiO_2 , σχηματίζοντας συσσωματώματα. Αυτό το γεγονός οδήγησε στη μικρότερη συγκέντρωση που επαληθεύτηκε. Απορρίπτοντας τις τιμές από το δείγμα Β, λαμβάνοντας υπ' όψιν μία τυπική απόκλιση, η διαφορά σε σύγκριση με τη χρησιμοποιούμενη τιμή κυμαίνεται από 2 έως 19%, που μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική ακρίβεια.

Σε ορισμένα δείγματα βρέθηκαν και άλλα στοιχεία εκτός από Ti , που δεν αναφέρονταν στη σύνθεση του προϊόντος. Αυτά τα στοιχεία προσδιορίστηκαν ποιοτικά. Η νομοθεσία της Βραζιλίας ορίζει ότι η χρήση κάποιων ενώσεων με μέταλλα στην παραγωγή καλλυντικών γενικά, και ειδικά στα αντηλιακά, δεν επιτρέπεται, ή επιτρέπεται μέχρι τα καθορισμένα όρια συγκέντρωσης. Καθώς η τεχνική EDXRF δεν καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση του χημικού είδους ή του μορίου στο οποίο το μέταλλο είναι δεσμευμένο, δεν είναι δυνατό, σε ορισμένες περιπτώσεις, να εξακριβωθεί εάν το προϊόν συμμορφώνεται με τη νομοθεσία που έχει θεσπιστεί. Ο ψευδάργυρος, ως οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), χρησιμοποιείται ως φυσικός φραγμός UV-A και αναγράφεται στα σκευάσματα των δειγμάτων στα οποία βρέθηκε. Το μέγιστο όριο συγκέντρωσης για το ZnO είναι 25%. Για το βρώμιο, είναι γνωστό ότι χρησιμοποιείται ως συντηρητικό στην προετοιμασία αντηλιακής βάσης. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι 0,1%. Ωστόσο, το Br βρίσκεται επίσης σε μια λίστα με πολλές μη επιτρεπόμενες ενώσεις. Το στρόντιο επίσης εμφανίζεται στη λίστα των μη επιτρεπόμενων ενώσεων σε κάποιες μορφές του, π.χ. γαλακτικό στρόντιο.

Η μεθοδολογία που παρουσιάζεται έχει μεγάλες δυνατότητες για τον προσδιορισμό, και τον ποσοτικό προσδιορισμό ιδιαίτερα των μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα καλλυντικών, και συγκεκριμένα σε αντηλιακά. Τα πλεονεκτήματα της μεθοδολογίας είναι ότι δεν υπάρχει ανάγκη προκατεργασίας του δείγματος, η ανάλυση είναι γρήγορη και μη καταστροφική. Επειδή ο εξοπλισμός είναι φορητός, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οπουδήποτε. (Melquiades et al., 2008)

Οι Zachariadis και Sahanidou (2009) χρησιμοποίησαν την μέθοδο ICP-AES για την πολυστοιχειακή ανάλυση αντηλιακών προϊόντων. Οι στόχοι αυτής της εργασίας ήταν η

ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση μεθόδων ταυτόχρονου προσδιορισμού των πιο κοινών ανόργανων αντηλιακών παραγόντων υπεριώδους ακτινοβολίας, όπως το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, καθώς και πολλά άλλα στοιχεία που είναι πιθανό να βρεθούν στα αντηλιακά καλλυντικά. Επειδή υπάρχει διαρκές ενδιαφέρον για την παρακολούθηση τυχόν ιχνών τοξικών στοιχείων σε εμπορικά προϊόντα, η εργασία περιελάμβανε τον προσδιορισμό τοξικών βαρέων μετάλλων, όπως μόλυβδο και χρώμιο, τα οποία δεν πρέπει να υπάρχουν στα καλλυντικά.

Δύο εναλλακτικές διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων εξετάστηκαν: (i) ολική όξινη πέψη με σε κλειστά δοχεία υπό πίεση, πριν από την εισαγωγή του δείγματος στο πλάσμα, και (ii) άμεση εισαγωγή του δείγματος στο σύστημα νεφελοποίησης επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με τη μορφή γαλακτωματοποιημένου πολτού. Το τελευταίο αποδείχθηκε αναποτελεσματικό για διάφορους τύπους κρεμώδων δειγμάτων, λόγω του υψηλού ιξώδους και της αδιαλυτότητάς τους. Αρκετά μίγματα οξέων εξετάστηκαν για υγρή πέψη λόγω της πολύπλοκης και λιπαρής μήτρας των κρεμών. Αρκετά αναλυτικά μήκη κύματος διερευνήθηκαν για κάθε αναλυόμενη ουσία. Το ύτριο, σε συγκέντρωση 2 mg Γ^1 , προστέθηκε σε υδατικά πρότυπα δείγματα, εμβολιασμένα και όχι, και χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο. Τρεις φασματικές γραμμές υτρίου, πάνω από 2 nm, μακριά από οποιαδήποτε φασματική γραμμή αναλυόμενης ουσίας εξετάστηκαν. Μεταξύ αυτών, η γραμμή υτρίου στα 371.029 nm επιλέχθηκε τελικά. Όλα τα αποτελέσματα διορθώθηκαν με βάση την εκπομπή υτρίου.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκε για ανεξάρτητη μέτρηση της περιεκτικότητας σε μέταλλα των αντηλιακών, χρησιμοποιώντας για κάθε αναλυόμενη ουσία τις συνθήκες φλόγας που συνιστά ο κατασκευαστής (οξειδωτική φλόγα για όλες τις αναλυόμενες ουσίες, εκτός από το Cr για το οποίο χρειάζεται αναγωγική φλόγα). Το όργανο μπορούσε να λειτουργήσει είτε με ατομοποίηση με φλόγα (FAAS) για το Mg ή με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση (ETAAS) για τα Ti, Al και Zn, αντίστοιχα. Στη λειτουργία ETAAS χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διόρθωσης υποβάθρου Zeeman. Μαγνήσιο, τιτάνιο, αλουμίνιο και ψευδάργυρος μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες αναλυτικές γραμμές: 285.2, 365.4, 309.3 και 213.9 nm, αντίστοιχα. Ένα πρότυπο διάλυμα, που περιέχει 10 mg Γ^1 όλων των παραπάνω αναλυτών, παρασκευάστηκε με ανάμειξη

κατάλληλων κλασμάτων ενός στοιχείου μητρικών διαλυμάτων που περιέχουν Al, B, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti, Zn, 1000 mg l^{-1} το καθένα, και κατάλληλες αραιώσεις. Όλα τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε φιάλες πολυαιθυλενίου στο ψυγείο. Το παραπάνω διάλυμα αραιώθηκε περαιτέρω σε 0.5 M HNO_3 , για να ληφθεί μια σειρά από πρότυπα χαμηλότερης συγκέντρωσης (0, 10, 50, 100, 200, 500, 1000, 2500, 5000, 10000 $\mu\text{g l}^{-1}$ για κάθε αναλυόμενη ουσία). Η συμβατότητα και η σταθερότητα αποθήκευσης του πολυστοιχειακού πρότυπου διαλύματος των παραπάνω στοιχείων ελέγχθηκε για μια περίοδο 48 ωρών και δεν παρατηρήθηκε κατακρήμνιση ή θολότητα. Τέλος, μια δοκιμή βαθμονόμησης του αποθηκευμένου πολυστοιχειακού πρότυπου έναντι ενός πρόσφατα παρασκευασμένου, δεν έδειξε απώλειες αναλυόμενης ουσίας. Έξι σημείων καμπύλες βαθμονόμησης ετοιμάστηκαν. Η απόδοση της διαδικασίας προσθήκης προτύπων εξετάστηκε, χρησιμοποιώντας υδατικά πρότυπα ως αραιωτικά για την παρασκευή γαλακτωματοποιημένων πολτών. Η κλίση των γραμμών παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της ευαισθησίας σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπλέον, μια σειρά προτύπων αντίστοιχων με τη μήτρα, με παρόμοιο εύρος συγκέντρωσης αναλυόμενης ουσίας, και οξύτητας παρασκευάστηκε. Αυτά τα πρότυπα περιείχαν 4% (m/m) γλυκερίνη, 3% κετυλική αλκοόλη και 2% (m/m) στεατικό οξύ, αντίστοιχα, σε απιονισμένο νερό. Ύτριο προστέθηκε σε τελική συγκέντρωση 2 mg l^{-1} για να δράσει ως εσωτερικό πρότυπο.

Δείγματα αντηλιακών κρεμών κατεργάστηκαν με όξινη πέψη, σε κλειστά δοχεία τεφλόν. Τρία μίγματα πέψης οξέος δοκιμάστηκαν: (i) 6 ml πυκνού HNO_3 , (ii) 3 ml πυκνού HNO_3 , 3 ml πυκνού HCl και 1 ml HF και (iii) 5 ml πυκνού HNO_3 , 1 ml πυκνού H_2SO_4 . Μία επακριβώς ζυγισμένη δόση του δείγματος, περίπου 100-150 mg, τοποθετήθηκε σε δοχείο τεφλόν, με ακόλουθη προσθήκη του μίγματος οξέος. Τα δοχεία κλείστηκαν, τοποθετήθηκαν υπό πίεση σε περιέκτη από χάλυβα και θερμάνθηκαν στους $125\text{-}130^\circ\text{C}$ για 2 ώρες. Το τελικό μίγμα αραιώθηκε σε όγκο με 0.5 M HNO_3 . Τα τελικά διαλύματα αναλύθηκαν με ICP-AES έναντι οξινομένων υδατικών προτύπων. Όλα τα γυάλινα σκεύη και τα δοχεία πέψης εμποτίστηκαν σε πρόσφατα παρασκευασμένο 10% (v/v) HNO_3 όλη τη νύχτα, και τελικά πλύθηκαν πέντε φορές με καθαρό νερό.

Οι γαλακτωματοποιημένοι πολτοί των δειγμάτων παρασκευάστηκαν σε 0.5 M HNO_3 διάλυμα αραιώσεως, που περιείχε 1% (m/v) αντηλιακή κρέμα και 0.5% (v/v) του Triton X-

100 ως επιφανειοδραστικό. Μετά την ομογενοποίηση με ανάδευση στις 800 rpm ο γαλακτωματοποιημένος πολτός υποβλήθηκε σε υπερήχους για 15 λεπτά και στη συνέχεια εισήχθη υπό συνεχή ανάδευση στο σύστημα νεφελοποίησης, με τη βοήθεια περισταλτικής αντλία. Η παροχή του γαλακτωματοποιημένου πολτού, μέσω του σωλήνα της αντλίας, έπρεπε να παρακολουθείται, γιατί σε ορισμένα δείγματα αντηλιακών με αυξημένη περιεκτικότητα σε λιπαρά, οι φάσεις του γαλακτώματος τείνουν να διαχωρίζονται. Όταν υψηλές συγκεντρώσεις πολτού των αντηλιακών κρεμών εισάγονται στο πλάσμα η σταθερότητα και η αποτελεσματικότητα της νεφελοποίησης μπορεί να επιδεινωθεί σημαντικά, πιθανώς λόγω της παρουσίας της οργανικής ύλης ή της μεταβολής του ιξώδους του παραδοθέντος δείγματος.

Σε προκαταρκτικά πειράματα με εισαγωγή αιωρημάτων αντηλιακού πολτού 3% (m/v), το πλάσμα ήταν ασταθές ή έσβησε, ανεξάρτητα από την ισχύ των ραδιοσυχνοτήτων, και τον ρυθμό ροής αργού του νεφελοποιητή που χρησιμοποιήθηκε. Εκτός από την παρουσία της λιπαρής μάζας, μια άλλη πιθανή αιτία μπορεί να είναι η ακατάλληλη διάμετρος του χρησιμοποιούμενου εγχυτήρα αλουμίνιας. Ως αποτέλεσμα, η υγρή πέψη με οξύ των δειγμάτων επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη.

Τα αποτελέσματα της συγκριτικής μελέτης της ικανότητας τριών μιγμάτων οξέων για ποσοτική πέψη αντηλιακής κρέμας, θεωρώντας ως αξιόπιστο κριτήριο την ανάκτηση των αναλυτών, έδειξαν ότι το μίγμα των HNO_3 – HCl – HF ήταν το πιο αποτελεσματικό από τα τρία και χρησιμοποιήθηκε σε περαιτέρω μελέτη.

Η επίδραση της προσπίπτουσας ισχύος του πλάσματος εξετάστηκε στο εύρος 1100–1500 kW. Αποδείχθηκε ότι η αναλογία σήματος προς θόρυβο πολλών αναλυτών αυξήθηκε ελαφρώς σε υψηλότερη ισχύ, έτσι επιλέχθηκαν τελικά τα 1500W, προκειμένου να εξασφαλιστούν ισχυρές συνθήκες ατομοποίησης. Στην συνέχεια μελετήθηκε ο ρυθμός ροής αερίου του νεφελοποιητή στο εύρος 0.7 – 1.11 min^{-1} και έδειξε μέγιστη απόδοση στα 0.7 – 0.81 min^{-1} . Το επόμενο βήμα ήταν να μελετηθεί εάν η υψηλή συγκέντρωση τιτανίου, που είναι πιθανό να υπάρχει σε πολλά εμπορικά αντηλιακά προϊόντα, ενδέχεται να προκαλέσει παρεμβολές στον προσδιορισμό άλλων αναλυτών από την ICP-AES. Κατά

συνέπεια, η επίδραση μιας υψηλής συγκέντρωσης Ti στην ευαισθησία του προσδιορισμού των άλλων αναλυτών ερευνήθηκε.

Οι κλίσεις των καμπυλών βαθμονόμησης υπολογίστηκαν για κάθε αναλύτη και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία του Ti σε υψηλή συγκέντρωση (20 mg l^{-1}) δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στην ευαισθησία προσδιορισμού των αναλυτών, αν και αυτή η πιθανότητα θα έπρεπε να εξετάζετε πάντα. Η παραπάνω παρατήρηση δοκιμάστηκε περαιτέρω με έναν t έλεγχο για εξαρτημένα δείγματα, μεταξύ των κλίσεων που ελήφθησαν και στις δύο περιπτώσεις. 37 αναλύτες/φασματικές γραμμές δοκιμάστηκαν. Επιβεβαιώθηκε ότι σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99%, η διαφορά δεν ήταν στατιστικά σημαντική ($t_{\text{exp}} < t_{\text{crit}}$). Ένας συμβιβασμός μεταξύ της πιο ευαίσθητης φασματικής γραμμής (υψηλότερες κλίσεις και $r > 0.99$) κάθε αναλύομενης ουσίας, και το χαμηλότερο υπόβαθρο χρησιμοποιήθηκε για την επιλογή των βέλτιστων φασματικών γραμμών για περαιτέρω μελέτη. Οι επιλεγμένες γραμμές δίνονται στον Πίνακα 3-10 μαζί με τα αποτελέσματα της ανάλυσης παλινδρόμησης και συσχέτισης.

Element/wavelength	Slope Without Ti	r Without Ti	Slope With Ti	r With Ti	Slope Matrix matched std	r Matrix matched std
Ti 334.940			397 ± 4.6	0.9994	386 ± 14.0	0.9989
Al 394.401	42.2 ± 1.6	0.9993	39.9 ± 1.3	0.9996	41.1 ± 4.6	0.9999
Zn 213.857	8.37 ± 0.5	0.9997	11.8 ± 0.4	0.9998	10.0 ± 0.6	0.9990
Mg 279.553	1436 ± 29	0.9981	1476 ± 38	0.9987	1412 ± 55	0.9995
Fe 259.939	44.6 ± 1.1	0.9997	46.5 ± 2.0	0.9999	43.9 ± 3.3	0.9992
Cu 327.393	62.9 ± 3.1	0.9993	71.2 ± 1.7	0.9990	68.4 ± 5.5	0.9988
Mn 257.610	247 ± 7.5	0.9995	253 ± 4.8	0.9998	240 ± 8.6	0.9997
Cr 357.869	119 ± 5.6	0.9996	116 ± 7.0	0.9994	111 ± 1.9	0.9991
Pb 283.306	4.75 ± 0.33	0.9994	4.79 ± 0.45	0.9993	4.52 ± 0.50	0.9990
B 249.772	86.1 ± 6.6	0.9997	87.3 ± 5.8	0.9994	85.2 ± 2.9	0.9999

Πίνακας 3-10 Κλίση (\pm τυπικό σφάλμα) και συντελεστές συσχέτισης (r) μεταξύ υδατικής βαθμονόμησης παρουσία $20,00 \text{ mg l}^{-1}$ και απουσία τιτανίου, για κάθε αναλύτη στην επιλεγμένη φασματική γραμμή. Συγκριτικά δεδομένα παλινδρόμησης για υδατικά και ταιριασμένα με μήτρα πρότυπα.

Η διακύμανση στις υπολογιζόμενες κλίσεις μεταξύ υδατικών και ταιριασμένων με τη μήτρα προτύπων είναι λιγότερο από 3% για όλες τις αναλυόμενες ουσίες. Κατά συνέπεια αποδεικνύεται ότι δεν ήταν απαραίτητη η χρήση προτύπων αντιστοίχισης μήτρας για τη βαθμονόμηση. Πραγματοποιήθηκε ξεχωριστά η μελέτη βαθμονόμησης με υδατικά πρότυπα παρουσία ή απουσία ισοδύναμης συγκέντρωσης του Ti. Κάτω από τις παραπάνω συνιστώμενες συνθήκες, αποφασίστηκε να δοκιμαστεί η απόδοση της μεθόδου λαμβάνοντας υπ' όψιν την ευαισθησία ως αξιόπιστο δείκτη. Η ευαισθησία εξετάστηκε χρησιμοποιώντας: (i) τα υδατικά πρότυπα και (ii) τα τελικά προϊόντα πέψης από την διαδικασία προσθήκης προτύπων σε διάφορα εμπορικά αντηλιακά. Αποδείχθηκε ότι για την πλειονότητα των αναλυτών παρατηρούνται αλλαγές ευαισθησίας μικρής κλίμακας, επομένως η επίδραση της μεταβλητότητας της μήτρας του δείγματος δεν θεωρείται τόσο σημαντική. Ωστόσο, πάντα συνιστάται η χρήση της διαδικασίας προσθήκης προτύπων για την ανάλυση, λόγω της μεγάλης ποικιλίας κρεμών.

Κάτω από τις βέλτιστες και συνιστώμενες συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω, τα όρια ανίχνευσης (LOD, $\mu\text{g g}^{-1}$) υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το κριτήριο 3 s (τρεις φορές την τυπική απόκλιση 10 μετρήσεων τυφλού), λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι μια τυπική ποσότητα 100 mg του δείγματος χρησιμοποιείται για ανάλυση. Τα όρια ανίχνευσης για τις περισσότερες ευαίσθητες φασματικές γραμμές κάθε αναλυόμενης ουσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-11.

Analyte/spectral line	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)	Recovery (%)
Ti 334.940	0.2	5.1	95.0 \pm 2.6
Al 394.401	0.4	4.0	95.7 \pm 3.9
Zn 213.857	0.2	2.2	98.2 \pm 2.0
Mg 279.553	0.5	6.2	97.8 \pm 3.1
Fe 259.939	0.5	8.1	101.3 \pm 4.4
Cu 327.396	0.9	6.0	100.2 \pm 2.4
Mn 257.610	0.2	2.6	95.9 \pm 3.0
Cr 357.868	0.6	4.4	94.6 \pm 4.8
Pb 283.305	3.2	2.5	97.1 \pm 2.2

B 249.772	0.8	3.0	102.8 ± 2.0
------------------	-----	-----	-------------

Πίνακας 3-11. Αναλυτική απόδοση της προτεινόμενης μεθόδου. Το RSD υπολογίστηκε σε 250 g l⁻¹ επίπεδο συγκέντρωσης κάθε αναλύτη. Μέσος όρος ανάκτησης από n = 5 μετρήσεις..

Τα ποσοτικά όρια (LOQ) είναι σχεδόν τριπλάσια από τα αντίστοιχα όρια ανίχνευσης του κάθε αναλύτη. η ικανότητα της μεθόδου είναι ικανοποιητική για όλους τους αναλύτες, και μπορεί να εφαρμοστεί είτε ως ποσοτική μέθοδος ή ως μέθοδος ανίχνευσης. Η ακρίβεια, που εκφράζεται με τον μέσο όρο της σχετικής τυπικής απόκλισης δέκα επαναλήψεων επιπέδου συγκέντρωσης 250 μg l⁻¹ του κάθε αναλύτη, υπολογίστηκε και κυμάνθηκε μεταξύ 2.2 και 8.1% για όλους τους αναλύτες, και τις επιλεγμένες φασματικές γραμμές. Η ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου αξιολογήθηκε με μετρήσεις ανάκτησης, μετά την ολοκλήρωση υγρής πέψης εμβολιασμένων αντηλιακών του εμπορίου, γιατί κανένα υλικό αναφοράς με πολυστοιχειακή πιστοποίηση δεν ήταν διαθέσιμο στο εμπόριο.

Τα συγκριτικά αποτελέσματα που αφορούν όλες τις αναλυόμενες ουσίες που μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά δίνονται επίσης στον Πίνακα 3-11. Πέντε αντηλιακά προϊόντα, με δείκτες ηλιακής προστασίας SPF 15, 30, 10, 8 και 15, αντίστοιχα και που περιείχαν διάφορους συνδυασμούς UV φίλτρων, αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την προτεινόμενη μέθοδο ICP-AES και προσθήκη προτύπων. Ως μέθοδος αναφοράς χρησιμοποιήθηκε, ηλεκτροθερμική ή φλόγας φασματομετρία ατομικής απορρόφησης για τα Ti, Al, Zn και Mg, αν και είναι γνωστό ότι ο προσδιορισμός του τιτανίου μπορεί να είναι λιγότερο αποτελεσματικός με την ETAAS σε σύγκριση με την ICP-AES. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-12 μαζί με τη δηλωμένη παρουσία του καθενός στοιχείου, σύμφωνα με τον ποιοτικό κατάλογο των συστατικών στην ετικέτα του προϊόντος.

Στοιχείο	Τεχνική/ένωση ετικέτας	NA	CT	IS	GN	KR
Ti	ICP-AES	8.13 × 10 ³	18.5 × 10 ³	<0.2	<0.2	149
	ET-AAS	7.70 × 10 ³	16.9 × 10 ³	0.060	<0.05	128
	Titanium dioxide	x	x			x
Al	ICP-AES	22	17 × 10 ²	74	48	44
	ET-AAS	19	18 × 10 ²	79	39	38
	Alumina		x			
	Aluminium stearate		x			
	Aluminium hydroxide				x	

Zn	ICP-AES	57	46	5.5×10^2	<0.2	73
	ET-AAS	55	51	5.0×10^2	<0.02	86
	Zinc oxide					x
Mg	ICP-AES	37	9.7×10^2	6.2×10^2	<0.5	1.2×10^2
	FAAS	43	10×10^2	5.7×10^2	<3.5	1.1×10^2
	Magnesium stearate		x			
	Magnesium glutamate					x
Fe	ICP-AES	3.8×10^2	63	1.5×10^3	50	43
Cu	ICP-AES	18	<0.9	5.3×10^2	11	<0.9
Mn	ICP-AES	35	<0.2	5.9×10^2	12	<0.2
Cr	ICP-AES	42	<0.6	2.1×10^2	<0.6	<0.6
Pb	ICP-AES	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2	<3.2
B	ICP-AES	663	378	376	54.0	40.0

“x” δηλώνει παρουσία συστατικού με βάση τις πληροφορίες της ετικέτας.

Πίνακας 3-12 Ανάλυση εμπορικά διαθέσιμων αντηλιακών (μέση συγκέντρωση σε $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$) και
άναφερόμενη ποιοτική σύσταση ετικέτας.

Τα περισσότερα από τα εμπορικά σκευάσματα που μελετήθηκαν έδειξαν γενικά καλή συμφωνία με τα συστατικά που αναφέρονται στην ετικέτα του προϊόντος, ωστόσο, η ποσοτική σύσταση που βρέθηκε δεν μπορεί να αξιολογηθεί, επειδή οι ετικέτες των προϊόντων δεν αναφέρουν ποσότητες. Μία αντηλιακή κρέμα έδειξε αυξημένες συγκεντρώσεις Fe και B. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την αναγκαιότητα για τον ποιοτικό πολυστοιχειακό έλεγχο αυτών των προϊόντων, γιατί είναι πιθανόν να βρεθούν ίχνη στοιχείων που δεν περιγράφονται στην ετικέτα του αντηλιακού. Τέλος, το Pb δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα εμπορικά διαθέσιμου προϊόντος. (Zachariadis & Sahanidou, 2009)

Οι Zachariadis και Sahanidou (2011) στην εργασία τους για την απόδοση μιας γρήγορης και πολυστοιχειακής μεθόδου, για τον προσδιορισμό Ti και ιχνοστοιχείων σε καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα, χρησιμοποίησαν την τεχνική ICP-AES. Προσδιόρισαν το Ti και τα ιχνοστοιχεία Al, Zn, Mg, Fe, Cu, Mn, Cr, Pb, B, σε καλλυντικά σε μορφή κρέμας, και συγκεκριμένα σε μάσκα μαλλιών, σε αντιρυτιδική μάσκα προσώπου και σε μάσκα καθαρισμού προσώπου.

Τα αναλυτικά μήκη κύματος ορίστηκαν ως Al 394.401 nm, B 249.772 nm, Cr 357.869 nm, Cu 327.393 nm, Fe 259.939 nm, Mg 279.553 nm, Mn 257.610 nm, Pb 283.306 nm, Ti 334.940 nm και Zn 213.857 nm, αντίστοιχα. Ένα ενδιάμεσο πρότυπο διάλυμα που περιέχει 10 mg L⁻¹ όλων των προαναφερθέντων αναλυτών παρασκευάστηκε με ανάμιξη κατάλληλων κλασμάτων ενός στοιχείου μητρικών διαλυμάτων που περιέχουν Al, Ti, Zn, Mg, Fe, Cu, Mn, Cr, Pb, B, σε 1000 mg L⁻¹ έκαστο, και κατάλληλη αραιώση. Το παραπάνω διάλυμα αραιώθηκε περαιτέρω σε 0.5 mol L⁻¹ HNO₃ για να ληφθεί μια σειρά προτύπων χαμηλής συγκέντρωσης (0-1000 μg L⁻¹). Έξι σημείων καμπύλες βαθμονόμησης ετοιμάστηκαν για όλα τα στοιχεία, και χρησιμοποιήθηκε η κλίση τους για να εκτιμηθεί η ευαισθησία παρουσία υτρίου ως εσωτερικό πρότυπο.

Η πέψη των δειγμάτων βάρους 0.1-0.3 g έγινε σε μίγμα HNO₃, HCl και HF και στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 2 mg L⁻¹ υτρίου, ως εσωτερικό πρότυπο. Η πιο ευαίσθητη φασματική γραμμή (μεγαλύτερες κλίσεις και $r > 0.09$) κάθε αναλυόμενης ουσίας, που είχε το χαμηλότερο σήμα υποβάθρου, επιλέχθηκε ως βέλτιστη για περαιτέρω μελέτη. Στον Πίνακα 3-13 δίνονται οι επιλεγμένες γραμμές μαζί με τα αποτελέσματα ανάλυσης παλινδρόμησης και συσχέτισης. Η ευαισθησία κάθε βαθμονόμησης εκφράζεται από την κλίση της γραμμικής εξίσωσης παλινδρόμησης.

Element/Wavelength	Slope	r	LOD ^a (μg g ⁻¹)	RSD ^b (%)	Recovery ^c (%)
Ti 334.940 nm	397 ± 4.6	0.9994	0.1	5.1	95.0 ± 2.6
Al 394.401 nm	39.9 ± 1.3	0.9996	0.3	4.0	95.7 ± 3.9
Zn 213.857 nm	11.8 ± 0.4	0.9998	0.2	2.2	98.2 ± 2.0
Mg 279.553 nm	1476 ± 38	0.9987	0.4	6.2	97.8 ± 3.1
Fe 259.939 nm	46.5 ± 2.0	0.9999	0.3	8.1	101.3 ± 4.4
Cu 327.393 nm	71.2 ± 1.7	0.9990	0.8	6.0	100.2 ± 2.4
Mn 257.610 nm	253 ± 4.8	0.9998	0.2	2.6	95.9 ± 3.0
Cr 357.869 nm	116 ± 7.0	0.9994	0.5	4.4	94.6 ± 4.8
Pb 283.306 nm	4.79 ± 0.45	0.9993	2.8	2.5	97.1 ± 2.2
B 249.772 nm	87.3 ± 5.8	0.9994	0.9	3.0	102.8 ± 2.0

a LOD υπολογίστηκε με βάση το κριτήριο 3s.

b RSD υπολογίστηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης 250 μg L⁻¹ του κάθε αναλύτη.

c Μέσος όρος ανάκτησης από n = 5 μετρήσεις.

Πίνακας 3-13 Δεδομένα παλινδρόμησης και απόδοση την μεθόδου για όλους τους αναλύτες.

Υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης (LOD, $\mu\text{g g}^{-1}$). χρησιμοποιώντας το κριτήριο 3s (τρεις φορές την τυπική απόκλιση από 10 τυφλά). Τα όρια ανίχνευσης για τις πιο ευαίσθητες φασματικές γραμμές κυμαίνονταν μεταξύ 0.1-0.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, εκτός από το Pb για το οποίο ελήφθη υψηλότερο LOD. Η ακρίβεια της μεθόδου αξιολογήθηκε μέσω δοκιμών ανάκτησης, καθώς δεν υπήρχε διαθέσιμο υλικό αναφοράς. Τα καλλυντικά περιείχαν προπυλοπαραβένη, μεθυλοπαραβένη, ασπαρτικό ψευδάργυρο, ασπαρτικό χαλκό, διοξείδιο του τιτανίου κλπ. Τα αποτελέσματα με ή χωρίς διόρθωση υτρίου παρουσιάζονται συγκριτικά στον Πίνακα 3-14.

Analyte	Yttrium ^a correction	C-PR $\mu\text{g g}^{-1}$	C-VN $\mu\text{g g}^{-1}$	C-VD $\mu\text{g g}^{-1}$
Ti	-	n.d. ^b	n.d	13.9 (± 0.48)
	+	n.d	n.d	11.0 (± 0.23)
Al	-	0.56 (± 0.01)	41.9 (± 3.3)	109 (± 4)
	+	0.52 (± 0.01)	37.7 (± 2.0)	99.8 (± 4.1)
Zn	-	n.d.	n.d.	0.32 (± 0.01)
	+	n.d.	n.d.	0.25 (± 0.01)
Mg	-	n.d.	6.19 (± 0.33)	12.3 (± 0.56)
	+	n.d.	5.12 (± 0.27)	10.6 (± 0.39)
Fe	-	n.d	60.2 (± 2.6)	191 (± 11)
	+	n.d	42.3 (± 3.7)	134 (± 8)
Cu	-	n.d.	n.d.	n.d.
	+	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	-	n.d.	2.07 (± 0.11)	5.72 (± 0.23)
	+	n.d.	1.68 (± 0.06)	4.49 (± 0.20)
Cr	-	n.d.	16.9 (± 1.3)	47.7 (± 3.9)
	+	n.d	14.0 (± 0.5)	42.4 (± 4.1)
Pb	-	n.d.	n.d.	n.d.
	+	n.d.	n.d.	n.d.

B	-	1.9 (± 0.01)	n.d	2.8 (± 0.02)
	+	1.7 (± 0.02)	n.d.	2.5 (± 0.02)

A Με χρήση Υτρίου ως εσωτερικό πρότυπο (+) και χωρίς (-).

b n.d. Μη ανιχνεύσιμα. Συγκέντρωση κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Πίνακας 3-14 Ανάλυση προϊόντων με ICP-AES με ή χωρίς διόρθωση Υτρίου. Μέση συγκέντρωση σε $\mu\text{g g}^{-1}$ (\pm τυπική απόκλιση από 3 επαναληπτικές αναλύσεις)

Η χρήση της διόρθωσης του εσωτερικού προτύπου είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που λαμβάνονται χωρίς αυτήν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-14, τα Cu και Pb δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δείγματα, ενώ τα B, Mn και Zn βρέθηκαν σε καλλυντικές κρέμες. Το Ti υπήρχε σχεδόν σε όλα τα δείγματα, όπως αναφέρεται στην ετικέτα του προϊόντος, εκτός από ένα, το οποίο δεν περιλαμβάνει διοξείδιο του τιτανίου στα συστατικά. Το Fe βρέθηκε σε πολλά δείγματα, είτε περιείχαν Ti είτε όχι. Τέλος, τα Mg, Mn και Cr βρέθηκαν στις καλλυντικές κρέμες.

Το κρίσιμο πλεονέκτημα της χρήσης της ατομοποίησης ICP είναι το γεγονός ότι ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση μπορεί να επιτευχθεί γρήγορα για τον προσδιορισμό των Ti, Al, Zn, Mg, Fe, Cu, Mn, Cr, Pb και B μέχρι το επίπεδο $\mu\text{g g}^{-1}$. Η χρήση του υτρίου ως εσωτερικό πρότυπο για τη διόρθωση σε πιθανές παρεμβολές μήτρας κατά τη νεφελοποίηση είναι κρίσιμη, καθώς για αρκετούς αναλύτες τα ληφθέντα αποτελέσματα είναι ελαφρώς διαφορετικά από ό,τι χωρίς τη χρήση του. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στον ποιοτικό έλεγχο και στην ανάλυση ρουτίνας. (Zachariadis & Sahanidou, 2011)

Οι Shokrollahi και Gohari (2016), στην εργασία τους για την προσυγκέντρωση και τον προσδιορισμό τιτανίου, ανάμεσα σε άλλα, και σε αντηλιακή κρέμα, χρησιμοποίησαν την μέθοδο CPE-FAAS. Χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος εκχύλισης με σχηματισμό νεφελώδους διαλύματος, για την προσυγκέντρωση ιχνοποσοτήτων Ti(IV) μετά από σχηματισμό συμπλόκου με cupferron (φαινυλνιτροξο-υδροξυλαμινο αμμώνιο) χρησιμοποιώντας Triton X-114 ως επιφανειοδραστικό, και ανάλυση με FAAS.

Ένα πρότυπο διάλυμα Ti(IV) 1000 µg/mL χρησιμοποιήθηκε, και τα δοκιμαστικά διαλύματα Ti(IV) παρασκευάστηκαν με αραιώση κατάλληλων ποσοτήτων από αυτό σε διπλά αποσταγμένο νερό. Ένα 1% (w/v) Triton X-114 παρασκευάστηκε με διάλυση 1 g Triton X-114 σε ογκομετρική φιάλη 100 mL με ανάδευση. Ένα διάλυμα 6.4×10^{-4} M cupferron παρασκευάστηκε διαλύοντας 0.0100 g cupferron σε διπλά αποσταγμένο νερό και αραιώση στα 100 mL. Το Cupferron και τα αραιωμένα διαλύματα Ti(IV) φτιάχτηκαν φρέσκα. Για όλη τη βελτιστοποίηση, ένας σωλήνας φυγοκέντρισης 15 mL που περιείχε 0.67 µg/mL Ti(IV), 0.07% (w/v) Triton X-114 και 8.6×10^{-5} M του cupferron ρυθμίστηκε σε pH = 3.0 με προσθήκη κατάλληλων τιμών NaOH 0.1 M. Μετά από πολλές φορές ανακίνησης, ο σωλήνας αφέθηκε να σταθεί σε ένα θερμόλουτρο στους 60 °C για 10 λεπτά. Η φάση διαχωρισμού επιτεύχθηκε με φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 5 λεπτά. Ο σωλήνας ψύχθηκε σε παγόλουτρο για 5 λεπτά, έτσι ώστε η πλούσια σε επιφανειοδραστικό φάση να ανακτήσει το ιζώδες της. Το μεγαλύτερο μέρος της υδατικής φάσης απομακρύνθηκε εύκολα και η υπόλοιπη μικκυλιακή φάση διαλύθηκε σε 60% οξικό αιθυλεστέρα + 40% μεθανόλη μέχρι τα 0.50 mL. Η περιεκτικότητα σε τιτάνιο του παρασκευασμένου οργανικού διαλύματος προσδιορίστηκε εύκολα από την FAAS.

Ένα δείγμα αντηλιακής κρέμας παρασκευάστηκε από την καύση 0.1 g από αυτό στους 450 °C σε χωνευτήρα πλατίνας. Μετά την ψύξη, η τέφρα διαλύθηκε σε ζεστό αραιό διάλυμα HCl, μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη πολυαιθυλενίου των 250 mL και αραιώθηκε στον όγκο με διπλά αποσταγμένο νερό. 1 mL του παρασκευασθέντος διαλύματος αναλύθηκε σύμφωνα με τη προαναφερόμενη διαδικασία. Η επίδραση διαφόρων αποτελεσματικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων του pH, των συγκεντρώσεων του επιφανειοδραστικού και του cupferron, του χρόνου θέρμανσης και της θερμοκρασίας, του χρόνου και του ρυθμού φυγοκέντρισης, και της επίδρασης του ηλεκτρολύτη στην ανάκτηση του αναλύτη, διερευνήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν.

Το σύμπλοκο Cupferron–Ti(IV) σε φάση πλούσια σε επιφανειοδραστική ουσία, διαλύεται εύκολα σε οξικό αιθυλεστέρα. Από την στιγμή που η πλούσια σε επιφανειοδραστική ουσία φάση περιέχει λίγο νερό, και ο οξικός αιθυλεστέρας είναι αδιάλυτος στο νερό, ανεκτές ποσότητες μεθανόλης προστέθηκαν στον οξικό αιθυλεστέρα για την εξασφάλιση υδατοδιαλυτότητας του διαλύτη. Αποδεκτή ανάκτηση του Ti(IV) συνέβη όταν ως

διαλύτης μίγματος εφαρμόστηκε 60% οξικός αιθυλεστέρας + 40% μεθανόλη για τη διάλυση της πλούσιας σε επιφανειοδραστικό φάση. Η αραίωση του οξικού αιθυλεστέρα με μεθανόλη μείωσε επίσης το ιξώδες του οξικού αιθυλεστέρα και διευκόλυνε την ατομική αναρρόφηση απορρόφησης. Το pH παίζει μοναδικό ρόλο στο σχηματισμό μετάλλου-χηλικού, καθώς και στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, αποδεικνύοντας ότι είναι η κύρια παράμετρος για το CPE. Η μέγιστη ανάκτηση λήφθηκε σε pH = 3. Το σήμα FAAS αυξήθηκε σε συγκέντρωση 8.6×10^{-5} M του cupferron και έφτασε σε σχεδόν ποσοτική απόδοση εκχύλισης. Αποδείχθηκε ότι το Triton X-114 εκχυλίζει αποτελεσματικά το σύμπλοκο Ti(IV) από υδατικά δείγματα σε συγκέντρωση 0.07% (w/v). Με αύξηση της συγκέντρωσης Triton X-114 πάνω από 0.09%, η ανάκτηση της αναλυόμενης ουσίας λόγω της αύξησης του ιξώδους της πλούσιας σε επιφανειοδραστική ουσία φάση (η οποία δεν ευνοείται στο FAAS) μειώθηκε. Η διατήρηση των διαλυμάτων του δείγματος για 10 λεπτά στους 60 °C ήταν ικανοποιητική για την επίτευξη αποδεκτού σχηματισμού μικκυλίων, ποσοτικής εκχύλισης και πειραματικής ευκολίας. Η φυγοκέντρωση στις 4000 rpm για 5 λεπτά επαρκούσε για τον πλήρη διαχωρισμό φάσης. Αυξανόμενη συγκέντρωση αλατιού έως 0.2 M δεν ασκεί καμία επίδραση στη διεργασία CPE, αλλά οι υψηλότερες συγκεντρώσεις δημιουργούν δυσμενή επίδραση στην ανάκτηση της αναλυόμενης ουσίας.

Η γραφική παράσταση βαθμονόμησης λήφθηκε με προσυγκέντρωση 15 mL από τα διαλύματα που περιέχουν τις διάφορες συγκεντρώσεις Ti(IV) υπό τις βέλτιστες συνθήκες. Η γραμμικότητα παρατηρήθηκε στο εύρος 0.03–3.00 µg/mL. Η εξίσωση του γραφήματος βαθμονόμησης ήταν $y = 0.1113C + 0.007$, με συντελεστή συσχέτισης 0.9986. Η ακρίβεια της μεθόδου υπολογίστηκε με επαναλαμβανόμενες αναλύσεις έξι ίδιων διαλυμάτων που περιείχαν 0.67 µg/mL Ti(IV). Η σχετική τυπική απόκλιση υπολογίστηκε ως $\pm 3.9\%$. Από την στιγμή που η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης του άμεσου σήματος του AAS ήταν $y = 0.0033C + 0.005$, ο συντελεστής ενίσχυσης, που είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης της διαδικασίας συγκαταβύθισης διαιρούμενη με την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης του άμεσου AAS υπολογίστηκε ως 37. Ο συντελεστής προσυγκέντρωσης που είναι η αναλογία του τελικού όγκου (0.5 mL) έναντι του αρχικού όγκου (15 mL) υπολογίστηκε επίσης ως 30. Το όριο ανίχνευσης ($3S_b/m$) υπολογίστηκε ως 0.01 µg/mL, που είναι αρκετά χαμηλό σε σύγκριση με αυτό που επιτυγχάνεται με απευθείας FAAS.

Προκειμένου να αξιολογηθούν οι πιθανές αναλυτικές εφαρμογές της παρουσιαζόμενης διαδικασίας CPE, εξετάστηκε η επίδραση κάποιων ξένων ιόντων που συνήθως υπάρχουν σε διάφορα πραγματικά δείγματα ή αντιδρούν με το cupferron. Η ανάκτηση της αναλυόμενης ουσίας θεωρήθηκε ότι ήταν γενικά υψηλότερη από 95%. Το ανεκτό όριο ορίστηκε ως η υψηλότερη ποσότητα ξένων ιόντων που προκαλούν σφάλμα, που δεν υπερβαίνει το 5%, στον προσδιορισμό του Ti(IV) με τη μέθοδο CPE. Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον Πίνακα 3-15.

Ion	Concentration (μg/mL)
NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , B ³⁺ (as H ₃ BO ₃), Si(IV) (dissolved SiO ₂), Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻	1000
Fe ³⁺ *, Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻	100
Mn ²⁺ , Sn ²⁺ , Bi ³⁺ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻	10
Cu ²⁺ , Zr(IV), MoO ₄ ²⁻ , VO ₃ ⁻ (dissolved NH ₄ VO ₃)	1

* Masked with ascorbic acid.

Πίνακας 3-15 Επίδραση διαφορετικών ιόντων στην ανάκτηση του Ti(IV):

0.67 g/mL Ti(IV) σε βέλτιστη συνθήκη.

Δεν υπήρξε σημαντική παρεμβολή των NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, B³⁺ (ως H₃BO₃), Si(IV) (διαλυμένο SiO₂), Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, I⁻ και SO₄²⁻ στα 1000 μg/ mL. Επίσης δεν υπήρξε σημαντική παρεμβολή των Fe³⁺ (καλυμμένων με ασκορβικό οξύ), Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Hg²⁺, και Cr₂O₇²⁻ στα 100 μg/mL. Χαμηλό ανεκτό επίπεδο (10 μg/mL) για Mn²⁺, Sn²⁺, Bi³⁺, F⁻, και PO₄³⁻, και ακόμα χαμηλότερο ανεκτό επίπεδο (1 μg/mL) βρέθηκε για Zr(IV), Cu²⁺, MoO₄²⁻ and VO₃⁻.

Για να εκτιμηθεί η ακρίβεια της παρουσιαζόμενης διαδικασίας CPE, 1 mL αντηλιακού διαλύματος, όπως παρασκευάστηκε σύμφωνα με τα παραπάνω, αναλύθηκε για τον προσδιορισμό Ti(IV) με την παρουσιαζόμενη μέθοδο. Οι τιμές ανάκτησης ήταν γενικά

υψηλότερες από 95%. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3-16, επιτεύχθηκε καλή συμφωνία μεταξύ των προστιθέμενων και των μετρούμενων ποσοτήτων αναλυόμενης ουσίας, υποδηλώνοντας ότι η παρουσιαζόμενη μέθοδος ήταν κατάλληλη για τους ίδιους τύπους δειγμάτων.

Sample	Added ($\mu\text{g/mL}$)	Found ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery (%)	Value in sample ($\mu\text{g/g}$)
Sunscreen cream (SPF60)	0.00	0.50 ± 0.02	-	$12,500 \pm 490$
	0.20	0.70 ± 0.03	100.0	
	0.40	0.89 ± 0.03	97.5	
	0.60	1.11 ± 0.04	101.7	
	0.80	1.29 ± 0.04	98.7	

Πίνακας 3-16 Προσδιορισμός Ti (IV) σε δείγμα αντηλιακής κρέμας

Αν και η μέθοδος φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS) είναι ένα αποτελεσματικό αναλυτικό εργαλείο για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων τιτανίου σε διαφορετικά δείγματα, η υψηλή ενέργεια διάστασης του οξειδίου του τιτανίου (το οποίο σχηματίζεται στη φλόγα μετά την αναρρόφηση του διαλύματος με Ti(IV), και ο χαμηλός μοριακός συντελεστής απορρόφησης τιτανίου είναι οι λόγοι για την αύξηση του ορίου ανίχνευσής του. Επιπλέον, πολλά στοιχεία παρεμβαίνουν στην απορρόφηση του τιτανίου και προκαλούν δυσκολίες στον προσδιορισμό του τιτανίου.

Η προτεινόμενη διαδικασία εκχύλισης με σχηματισμό νεφελώδους διαλύματος, χρησιμοποιώντας cupferron, ως σταθερό και δίκαιο επιλεκτικό παράγοντα συμπλοκοποίησης, προσφέρει μια απλή, γρήγορη, φθηνή και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο προσυγκέντρωσης και διαχωρισμό του τιτανίου από υδατικά διαλύματα. Η παρουσιαζόμενη μέθοδος έχει επίσης χαμηλό όριο ανίχνευσης και καλή σχετική τυπική απόκλιση που προσφέρει αξιόπιστα αποτελέσματα, όταν εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων τιτανίου σε πραγματικά δείγματα. (Shokrollahi και Gohari, 2016)

Οι Bairi et al. (2016) στην εργασία τους χρησιμοποίησαν την μέθοδο φορητή φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (pXRF) ως μια απλή και ταχεία τεχνική ανίχνευσης για την ανάλυση TiO_2 και ZnO σε αντηλιακές κρέμες. Μια εξαιρετικά εξελιγμένη τεχνική φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), επιλέχθηκε ως συγκριτική τεχνική με το pXRF και παρατηρήθηκε μια καλή συσχέτιση ($r^2 > 0,995$) με αποδεκτές διακυμάνσεις ($\leq 25\%$) στα αποτελέσματα μεταξύ των δύο τεχνικών.

Πρότυπα διαλύματα ICP-MS ενός στοιχείου, Ti (1.000 και $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn (1.000 και $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$), και Sc (1.000 mg kg^{-1}) αγοράστηκαν. Σκόνη TiO_2 (NIST 1898) αγοράστηκε και χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο υλικό αναφοράς. TiO_2 προϊόντα αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως πιστοποιημένα υλικά αναφοράς. Σκόνη ZnO ($99,999\%$) αγοράστηκε και χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο υλικό αναφοράς. ZnO υλικά αναφοράς με $5,88$, $12,36$ και $17,59 \text{ wt\% Zn}$ αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.

Μια καθορισμένη ποσότητα ($\sim 4 \text{ g}$) εμπορικού αντηλιακού προϊόντος ζυγίστηκε σε δοχεία δειγμάτων XRF, με αναλυτική ζυγαριά (η ποσότητα που επιλέχθηκε ήταν αρκετή για να καλύψει το μισό από το δοχείο του δείγματος). Στη συνέχεια, το δοχείο του δείγματος καλύφθηκε αμέσως με μια μεμβράνη Mylar και στερεώθηκε με το δακτύλιο κουμπώματος που παρέχεται μαζί με το δοχείο του δείγματος. Αφού ασφαλίστηκε, το δοχείο χτυπήθηκε για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη εξάπλωση του αντηλιακού κατά μήκος του δοχείου. Τα δείγματα αναλύθηκαν τοποθετώντας την πλευρά του δοχείου του δείγματος με την μεμβράνη στο παράθυρο του δείγματος της pXRF. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν σε επτά επαναλήψεις χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους: ενέργεια δέσμης $1\text{-}35 \text{ kV}$ και χρόνο μέτρησης 120 δευτερόλεπτα. Το όργανο pXRF αναφέρει απευθείας το ποσοστό βάρους των μετάλλων που ανιχνεύθηκαν, μαζί με την τυπική απόκλιση για κάθε μέτρηση, και αυτός ο αριθμός χρησιμοποιήθηκε ως έχει, για περαιτέρω σύγκριση με τα αποτελέσματα της ICP-MS, και με τους αναφερόμενους ισχυρισμούς της ετικέτας των αντηλιακών. Ο συντελεστής απόκρισης και η μετατόπιση δημιουργήθηκαν από τα δεδομένα βαθμονόμησης.

Όλα τα εμπορικά αντηλιακά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν σε μορφή κρέμας. Τρία αντηλιακά χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία προτύπων εργασίας που δεν περιέχουν Ti ή Zn στην σύνθεσή τους. Για την εξάλειψη της επίδρασης της μήτρας, τα πρότυπα εργασίας αντιστοιχήθηκαν με τη μήτρα, διασπείροντας γνωστή ποσότητα πρότυπης σκόνης οξειδίου μετάλλου σε τρεις διαφορετικές μήτρες, μήτρα Α, Β ή C. Η τελική συγκέντρωση μετάλλου στο αντηλιακό πρέπει να εμπίπτει μέσα στα όρια των τυπικών δεδομένων βαθμονόμησης. Η συγκέντρωση των Ti τα προτύπων ήταν 0, 2.02, 4.89, 7.39 και 14.24 wt%. Για την προετοιμασία των προτύπων Zn, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες μήτρες και η τελική συγκέντρωση του Zn ήταν 0, 1.94, 3.95, 8.06, 15.94 και 23.90 wt%. Και τα δύο πρότυπα Ti και Zn δοκιμάστηκαν με αναλυτή pXRF χρησιμοποιώντας εργοστασιακές προεπιλεγμένες ρυθμίσεις, όπου ο συντελεστής απόκρισης ήταν 1 και η μετατόπιση ήταν 0 για όλα τα στοιχεία.

Μια πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης αναπτύχθηκε από την γραφική παράσταση των ονομαστικών συγκεντρώσεων των προτύπων εργασίας στον άξονα X, και των ληφθέντων τιμών pXRF στον άξονα Y. Λογισμικό χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση ανάλυσης δεδομένων γραμμικής παλινδρόμησης. Για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης Ti και Zn με την μέθοδο ICP-MS, τα αντηλιακά προϊόντα αρχικά χωνεύτηκαν σε μια όξινη μήτρα χρησιμοποιώντας πέψη μικροκυμάτων. Περίπου 100 mg αντηλιακό, 3 mL HNO₃ (67-70%) και 1 mL HF (41-51%) μεταφέρθηκαν σε δοχείο πέψης. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε πέψη στους 210 °C για 20 λεπτά. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Zn, χρησιμοποιήθηκαν 4 mL HNO₃. Μετά την πέψη, τα διαλύματα του δείγματος αραιώθηκαν στα 50 mL με εξαιρετικά καθαρό νερό. Ένα δεύτερο βήμα αραιώσης έγινε με αραιώση 50-100 µL αραιωτικού στα 50 mL με εξαιρετικά καθαρό νερό και εσωτερικό πρότυπο (Sc). Οι συγκεντρώσεις Ti (μάζα: 47) και Zn (μάζα: 66) αναλύθηκαν εις τριπλούν χρησιμοποιώντας τη λειτουργία αερίου He. Τυφλά αντιδραστήρια που περιείχαν 3 mL HNO₃ και 1 mL HF για το Ti, και 4 mL HNO₃ για το Zn, παρασκευάστηκαν ταυτόχρονα και αναλύθηκαν μαζί με τα δείγματα.

Έξι ανεξάρτητες εμπειρικές καμπύλες βαθμονόμησης αναπτύχθηκαν χωριστά για τα πρότυπα εργασίας Ti και Zn σε διαφορετικές μήτρες. Προσδιορίστηκαν οι συντελεστές διόρθωσης pXRF εκτελώντας γραμμική παλινδρόμηση στα πρωτογενή δεδομένα. Η

εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης ήταν ως εξής: $y=mx+b$, όπου x είναι η ονομαστική συγκέντρωση του προτύπου εργασίας και y είναι το wt % του μετάλλου από το pXRF αναλυτή. Η κλίση της γραμμής (m) και η τιμή της τομής y (b) προσδιορίστηκαν από λογισμικό και χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκρισης ($1/m$) και της μετατόπισης ($-b/m$). Οι επιμέρους συντελεστές απόκρισης και οι μετατοπίσεις προσδιορίστηκαν για μέταλλα Ti και Zn και εισήχθησαν χειροκίνητα στο λογισμικό του αναλυτή pXRF. Το λογισμικό του αναλυτή pXRF χρησιμοποιεί αυτόματα αυτές τις τιμές του συντελεστή διόρθωσης, κατά τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε μέταλλο, και συνεπώς και η τελική ανάγνωση του αναλυτή pXRF θεωρείται ως πραγματική συγκέντρωση μετάλλου οποιουδήποτε μετρούμενου δείγματος.

Η ακρίβεια της μεθόδου pXRF προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό της τιμής ανάκτησης (%RV₁) των εμπορικών δειγμάτων χρησιμοποιώντας την εξίσωση: $\%RV_1 = ([Ti]_{XRF} \text{ ή } [Zn]_{XRF} / [Ti]_{\text{ονομαστικό}} \text{ ή } [Zn]_{\text{ονομαστικό}}) \times 100$, όπου $[Ti]_{XRF}$ ή $[Zn]_{XRF}$ είναι το Ti ή Zn wt% που προσδιορίστηκε από τον αναλυτή pXRF, και $[Ti]_{\text{ονομαστικό}}$ ή $[Zn]_{\text{ονομαστικό}}$ είναι το Ti ή Zn που αναφέρεται στην ετικέτα των εμπορικών αντηλιακών.

Η ακρίβεια της μεθόδου ICP-MS προσδιορίστηκε με υπολογισμό της τιμής ανάκτησης (%RV₂) των εμπορικών δειγμάτων χρησιμοποιώντας την εξίσωση: $\%RV_2 = ([Ti]_{ICP-MS} \text{ ή } [Zn]_{ICP-MS} / [Ti]_{\text{ονομαστικό}} \text{ ή } [Zn]_{\text{ονομαστικό}}) \times 100$, όπου $[Ti]_{ICP-MS}$ ή $[Zn]_{ICP-MS}$ είναι το Ti ή Zn wt% που προσδιορίστηκε από τον αναλυτή ICP-MS. Η συσχέτιση μεταξύ των τεχνικών ICP-MS και XRF προσδιορίστηκε με τον υπολογισμό της τιμής διαφοράς (DV) σύμφωνα με την εξίσωση: $\%DV = \{([Ti]_{XRF} \text{ or } [Zn]_{XRF} - [Ti]_{ICP-MS} \text{ or } [Zn]_{ICP-MS}) / ([Ti]_{XRF} \text{ or } [Zn]_{XRF} + [Ti]_{ICP-MS} \text{ or } [Zn]_{ICP-MS}) / 2\} \times 100$.

Κάθε παρτίδα αποτελούνταν από 10 εμπορικά αντηλιακά του εμπορίου. Η δοκιμή κάθε παρτίδας διεξήχθη με την ακόλουθη σειρά: ECV (Energy Calibration Verification), IB (Instrument Blank), ICV ((Initial Calibration Verification), CCV (Continuous Calibration Verification), δείγματα 1-10, CRM (Certified Reference Material), CCV, ICV, IB και ECV. Η εγκυρότητα της μεθόδου επαληθεύτηκε από απόκλιση $\leq 10\%$ στις τιμές CCV, ICV, CRM και IB που μετρήθηκαν πριν και μετά από μία αναλυτική παρτίδα. Το IB ήταν πάντα η ίδια μήτρα, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία προτύπων εργασίας. Το

Ti-ICV διεξήχθη χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο που δημιουργήθηκε από την ανάμειξη πρότυπης σκόνης TiO_2 , που αγοράστηκε από διαφορετικό κατασκευαστή, στην ίδια μήτρα, ως πρότυπο εργασίας. Το CCV επαληθεύτηκε από την χρήση προτύπου εργασίας 7.95 wt% Ti. Το Ti-CRM ελήφθη από διαφορετικό προμηθευτή και χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε. Τα εμπορικά αντηλιακά που περιέχουν Zn δοκιμάστηκαν επίσης με παρόμοιο τρόπο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το Zn-ICV αναπτύχθηκε με ανάμειξη σκόνης Zn με την ίδια μήτρα που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του προτύπου εργασίας. Το Zn-CRM ήταν ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που ελήφθη από διαφορετικό προμηθευτή. Ένα πρότυπο εργασίας 8.06 wt% Zn επιλέχθηκε ως CCV.

Οι γραμμές εκπομπής XRF για Ti παρατηρήθηκαν στα 4.49 και 4.91 KeV, οι οποίες αντιστοιχούν στις γραμμές $K_{\alpha 1}$ και $K_{\beta 1}$ του Ti, αντίστοιχα. Ο συντελεστής προσδιορισμού (r^2) για την καμπύλη βαθμονόμησης βρέθηκε να είναι 0.9979. Η εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής προσδιορισμού, ο συντελεστής απόκρισης και η μετατόπιση παρατίθενται στον Πίνακα 3-17.

Matrix	Working Standard	Linear Regression	Equation Coefficient (r^2)	Response factor	Offset
Matrix A	Ti	$y=1.66x+0.22$	0.9979	0.60	-0.14
Matrix B	Ti	$y=1.59x+0.30$	0.9999	0.64	-0.19
Matrix C	Ti	$y=1.59x+0.35$	0.9986	0.63	-0.22
Matrix A	Zn	$y=1.21x+0.61$	0.9973	0.83	-0.51
Matrix B	Zn	$y=1.22x+0.68$	0.9965	0.82	-0.56
Matrix C	Zn	$y=1.24x+0.65$	0.9967	0.81	-0.52

Πίνακας 3-17 Εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης, συντελεστής προσδιορισμού, συντελεστής απόκρισης και τιμές μετατόπισης των προτύπων εργασίας από διαφορετικές αντηλιακές μήτρες.

Από την εξίσωση της γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής απόκρισης και η μετατόπιση προσδιορίστηκαν και ήταν παρόμοια και για τις τρεις μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των προτύπων εργασίας. Οι γραμμές εκπομπής XRF $K_{\alpha 1}$ και $K_{\beta 1}$ του Zn προσδιορίστηκαν στα 8.61 και 9.55 KeV αντίστοιχα.

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί να είναι ευέλικτη λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι ένα παρόμοιου είδους εμπορικό αντηλιακό χωρίς μέταλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιστοίχιση στην μήτρα των προτύπων εργασίας. Οι καμπύλες παρουσιάζουν καλή γραμμικότητα σε ένα ευρύ φάσμα: 0 έως 14.23% wt% στην περίπτωση του Ti και 0 έως 23.94 wt% στην περίπτωση του Zn. Οι αρχικές μελέτες έγιναν με την ανάπτυξη προτύπων εργασίας Ti και Zn σε μορφή σκόνης, και οι εμπειρικές καμπύλες βαθμονόμησης αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από το pXRF. Πρότυπη σκόνη Ti και Zn παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας βορικό οξύ ως αραιωτικό. Ο συντελεστής απόκρισης και οι τιμές μετατόπισης που δημιουργούνται από τις εμπειρικές καμπύλες βαθμονόμησης των προτύπων εργασίας σε σκόνη εισήχθησαν χειροκίνητα στο λογισμικό του αναλυτή pXRF, και στη συνέχεια, τα εμπορικά αντηλιακά αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας αυτούς τους παράγοντες.

Αν και τα ICV, CCV και CRM παράγονται με πρότυπα υλικά αναφοράς σε σκόνη, για τον σκοπό του ποιοτικού ελέγχου βρέθηκε ότι είναι εντός των ορίων απόκλισης ($\leq \pm 10\%$), τα εμπορικά αντηλιακά που ερευνήθηκαν έδειξαν περισσότερο από 30,0% απόκλιση, σε σύγκριση με τις αναφερόμενες τιμές από τους προμηθευτές, και τα αποτελέσματα του ICP-MS. Αυτές οι μελέτες απέδειξαν ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης που προετοιμάστηκαν με πρότυπα σκόνης δεν ήταν κατάλληλες να εφαρμοστούν για την μέτρηση αντηλιακών του εμπορίου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης που συνοψίζονται στον Πίνακα 3-18 δείχνουν τις συγκεντρώσεις Ti και Zn σε κάθε δείγμα.

Sample ID	Metal	Reported	XRF (wt%)	RV1	ICP-MS (wt%)	RV2	DV
SUN01XZ	Zn	6.43	10.1±0.01	157.19	7.13±0.02	110.94	34.52
SUN02XZ	Zn	4.82	7.85±0.03	163.54	4.70±0.01	97.92	50.26
SUN05TZ	Zn	3.21	4.78±0.00	149.38	3.11±0.03	96.89	42.64
SUN06XZ	Zn	16.06	22.5±0.01	140.00	17.14±0.15	106.21	27.58
SUN09XZ	Zn	11.24	15.6±0.02	139.64	11.20±0.10	100.18	32.91
SUN04TX	Ti	1.20	0.54±0.01	45.00	1.25±0.01	108.33	-82.1
SUN08TX	Ti	0.60	0	0	0.50±0.0	83.33	-200.00
SUN28TZ	Ti	3.60	6.66±0.01	185.00	4.38±0.08	122.22	40.94

SUN27TZ	Ti	5.40	8.94±0.02	165.56	5.82±0.12	107.41	42.64
SUN33TZ	Ti	4.50	6.01±0.02	133.56	4.52±0.03	100.00	28.78

Πίνακας 3-18 Συγκεντρώσεις Ti και Zn, ανακτήσεις και τιμές διαφοράς

Τα εμπορικά αντηλιακά που διατίθενται από διαφορετικούς παρασκευαστές ποικίλουν πολύ στην σύνθεση και περιέχουν περίπου 70% οργανικές ουσίες, που είναι κυρίως ελαφρά στοιχεία (ατομικός αριθμός < 16). Η ποσοτική ανάλυση με XRF είναι πολύπλοκη όσο οι μετρούμενες εντάσεις δεν σχετίζονται μόνο με τις αναλυόμενες ουσίες που μας ενδιαφέρουν, αλλά εξαρτώνται επίσης από τις φυσικές επιδράσεις της μήτρας, συμπεριλαμβανομένων των παρεμβολών, την ομοιογένεια των δειγμάτων, τα μεγέθη των κόκκων σωματιδίων, το πάχος του δείγματος, η κατάσταση του δείγματος (στερεό, υγρό και ημιστερεό) κ.λ.π. Επιπλέον, όταν υπάρχει περίσσεια ελαφρών στοιχείων στα δείγματα, αυτό οδηγεί σε ένα φαινόμενο που ονομάζεται σκέδαση Compton, το οποίο περιορίζει την ακριβή ποσοτικοποίηση λόγω της ανελαστικής σκέδασης των προσπίπτουσων ακτίνων X. Για την εξάλειψη των φυσικών επιδράσεων της μήτρας και την επίδραση Compton, πρότυπα αντιστοίχισης μήτρας απαιτούνται. Τα δεδομένα τυπικής βαθμονόμησης που δημιουργούνται από τα πρότυπα αντιστοίχισης μήτρας χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εμπειρικών συντελεστών επιρροής (παράγοντες απόκρισης και αντιστάθμισης), που χρησιμοποιούνται άμεσα από το λογισμικό των οργάνων για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων.

Σε αυτή τη μελέτη, προετοιμάστηκαν πρότυπα εργασίας με οργανικές μήτρες που ήταν παρόμοιες με τα αντηλιακά του εμπορίου. Χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά που δεν περιείχαν οξείδια μετάλλων, όπως TiO_2 και ZnO ως υλικά μήτρας. Με αυτή την προσέγγιση μπορεί κανείς όχι μόνο να εξαλείψει τη σύνθετη διαδικασία σύνθεσης της μήτρας, αλλά να εξοικονομήσει χρόνο και χρήματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης που αναπτύχθηκαν από τα πρότυπα εργασίας σε οργανικές μήτρες παρουσίασαν καλή γραμμικότητα και συντελεστές προσδιορισμού. Οι διορθωτικοί παράγοντες που αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιούσαν αυτά τα νέα πρότυπα εργασίας, αποδείχθηκε ότι είναι ιδανικοί για την ανάλυση εμπορικών δειγμάτων.

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε διερευνήθηκε με την ανάλυση διαφορετικών εμπορικών δειγμάτων που περιέχουν διάφορες ποσότητες οξειδίων των μετάλλων. Στην περίπτωση των αντηλιακών με Ti, τα αντηλιακά βρέθηκαν να περιέχουν ~0,40 έως 6,00% wt% Ti. Ενώ τα αντηλιακά με Zn βρέθηκαν να περιέχουν ~1,00 έως 20,00 wt% Zn. Το Ti αναλύθηκε σε εννέα εμπορικά αντηλιακά, και το Zn αναλύθηκε σε είκοσι έξι εμπορικά αντηλιακά χρησιμοποιώντας και τις δύο τεχνικές ICP-MS και pXRF. Τα αντηλιακά του εμπορίου αναλύθηκαν με υπολογισμό των τιμών ανάκτησης (RV1 και RV2) και των τιμών διαφοράς (DV1). Η εγκυρότητα της μεθόδου επαληθευόταν συνεχώς με τον έλεγχο των CCV, ICV και CRM, δύο φορές για κάθε αναλυτική παρτίδα που ελέγχονταν. Τα αποτελέσματα της επικύρωσης της μεθόδου και για το Ti, και για το Zn παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-19.

Product Name	Nominal (wt%)	XRF (wt%)	RV ₁
[Ti]-ICV	13.73	14.88±0.04	108.43
[Ti]-CCV	8.16	7.83±0.04	95.96
[Ti]-CRM	19.30	17.60±0.04	91.39
[Zn]-ICV	7.55	7.61±0.01	100.91
[Zn]-CCV	6.31	6.67±0.01	105.72
[Zn]-CRM	12.38	13.47±0.01	108.81

**Πίνακας 3-19 Αποτελέσματα εγκυρότητας μεθόδου των Ti και Zn από την ανάλυση της μήτρας Α
προτύπων εργασίας και εμπορικών αντηλιακών**

Οι αποκλίσεις για όλα τα εργαλεία επικύρωσης της μεθόδου ήταν πάντα $\leq 10,0\%$. Τα δείγματα αντηλιακού του εμπορίου μετρήθηκαν σε επτά επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ είναι ο μέσος όρος επτά επαναλήψεων. Τα RV1, RV2 και DV1 παρατίθενται στους Πίνακες 3-20 και 3-21 για τα αντηλιακά με Ti και Zn, αντίστοιχα.

Sample ID	Label claim Ti (wt%)	[Ti]XRF (wt%)	%RV1	[Ti]ICP-MS (wt%)	%RV2	% DV
SUN04TX	1.20	1.38±0.01	114.92	1.25±0.01	108.33	5.90
SUN05TZ	1.80	2.16±0.01	116.06	1.95±0.02	107.53	7.51

SUN08TX	0.60	0.64±0.01	107.51	0.55±0.04	83.33	25.24
SUN14TZ	3.84	3.57±0.02	93.08	3.31±0.03	85.94	7.85
SUN15TX	1.20	1.51±0.01	125.77	1.42±0.02	116.67	7.39
SUN27TZ	5.40	6.85±0.02	126.92	5.82±0.12	107.61	16.50
SUN28TZ	3.60	4.89±0.02	136.11	4.38±0.08	122.22	10.60
SUN33TZ	4.50	4.54±0.02	101.01	4.52±0.03	100.22	0.89
SUN35TZ	0.40	0.40±0.01	99.43	0.37±0.00	100.00	-0.20

Πίνακας 3-20 Τιμές ανάκτησης και τιμές διαφοράς της ανάλυσης των κρεμών του εμπορίου με Ti χρησιμοποιώντας τον παράγοντα διόρθωσης από τα πρότυπα εργασίας από την μήτρα Α.

Sample ID	Label claim Zn (wt%)	[Zn]XRF (wt%)	%RV1	[Zn]ICP-MS (wt%)	%RV2	%DV
SUN01XZ	6.43	7.96±0.01	124.35	7.13±0.02	111.25	11.16
SUN02XZ	4.82	6.04±0.01	125.75	4.70±0.01	97.92	24.92
SUN03XZ	6.43	8.71±0.01	136.08	7.32±0.62	114.38	17.35
SUN05TZ	3.21	3.50±0.00	109.33	3.11±0.03	96.88	12.16
SUN06XZ	16.06	17.9±0.01	110.92	17.14±0.15	106.46	4.10
SUN07XZ	16.06	18.6±0.01	115.49	16.54±0.17	102.73	11.78
SUN09XZ	11.24	12.3±0.01	109.98	11.22±0.50	100.18	9.33
SUN10XZ	16.06	17.9±0.01	111.65	16.78±0.24	104.22	6.88
SUN11XZ	16.06	18.7±0.01	116.26	17.52±0.18	108.82	6.61
SUN12XZ	16.06	18.6±0.01	115.64	18.16±0.17	112.80	2.49
SUN14TZ	4.82	5.52±0.01	115.08	5.65±0.28	117.71	-2.26
SUN16XZ	14.94	14.8±0.01	99.24	16.21±0.20	108.72	-9.12
SUN17XZ	20.08	19.6±0.01	97.26	18.85±0.14	93.83	3.59
SUN18XZ	5.62	7.61±0.01	135.83	6.19±0.15	110.54	20.55
SUN19XZ	18.07	11.1±0.01	61.56	9.19±0.06	50.66	19.46
SUN20XZ	7.31	9.10±0.01	124.64	7.37±0.84	102.19	19.84
SUN21TZ	20.08	19.7±0.01	98.12	18.59±0.21	92.54	5.86
SUN22XZ	5.54	6.95±0.01	126.32	5.63±0.03	102.73	20.62
SUN23XZ	14.94	15.2±0.01	101.81	14.95±0.05	100.40	1.40

SUN24XZ	9.40	11.4±0.01	120.84	9.93±0.03	105.74	13.30
SUN25XZ	15.06	18.6±0.01	123.02	14.91±1.10	98.94	21.72
SUN26XZ	16.06	17.8±0.01	110.34	16.59±0.04	104.78	5.17
SUN28TZ	4.82	5.01±0.01	104.37	4.93±0.01	102.71	1.54
SUN30XZ	7.23	8.88±0.01	123.27	7.75±0.42	107.64	13.52
SUN32XZ	16.06	18.1±0.01	112.15	17.32±0.01	107.27	4.45
SUN35TZ	9.32	11.1±0.01	118.46	11.20±0.31	120.22	-1.47

Πίνακας 3-21 Τιμές ανάκτησης και τιμές διαφοράς της ανάλυσης των κρεμών του εμπορίου με Zn χρησιμοποιώντας τον παράγοντα διόρθωσης από τα πρότυπα εργασίας από την μήτρα Α.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου pXRF μπορεί να επικυρωθεί συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις ληφθείσες τιμές από την ICP-MS. Οι τιμές διαφοράς μεταξύ των ICP-MS και pXRF υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση DV1. Οι τιμές DV1 μπορούν να είναι αποδεκτές, εάν το εύρος απόκλισης είναι μεταξύ $\pm 25,0\%$. Όλα τα αντηλιακά που δοκιμάστηκαν βρέθηκαν να είναι μέσα σε αυτά τα όρια. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις τιμές DV1, τα αποτελέσματα από τις τρέχουσες μελέτες έδειξαν ότι η pXRF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τεχνική για την γρήγορη ανίχνευση μετάλλων στα αντηλιακά.

Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (MDL), και το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου (MQL), προσδιορίστηκαν από την τιμή της τυπικής απόκλισης της χαμηλότερης συγκέντρωσης προτύπου εργασίας. Το MDL ήταν 3 φορές η τυπική απόκλιση, και το MQL ήταν 10 φορές η τυπική απόκλιση. Οι τιμές MDL και MQL και για τα στοιχεία Ti και Zn παρατίθενται στον Πίνακα 3-24.

Προκειμένου να εδραιωθεί περαιτέρω η εγκυρότητα της δημιουργίας προτύπων με χρήση μητρών αντηλιακών του εμπορίου, δύο άλλα εμπορικά αντηλιακά, χωρίς μέταλλα, χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη ξεχωριστών προτύπων εργασίας για τα Ti και Zn. Η εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης, ο συντελεστής προσδιορισμού, ο συντελεστής απόκρισης και οι τιμές μετατόπισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-17. Αυτοί οι συντελεστές διόρθωσης χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για ποσοτική ανάλυση, και εφαρμόστηκαν αυτόματα στο λογισμικό του αναλυτή pXRF, κατά τη διάρκεια της ανάλυσης των τελικών δειγμάτων. Οκτώ εμπορικά αντηλιακά αναλύθηκαν ένα ένα για τα

Ti και Zn ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας τους διορθωτικούς συντελεστές από κάθε αντηλιακή μήτρα. Αυτά τα δεδομένα παρουσιάζονται στους Πίνακες 3-22 και 3-23.

Sample ID	label claim Ti (wt%)	ICP-MS (wt%)	Matrix A [Ti]XRF	Matrix A %DV	Matrix B [Ti]XRF	Matrix B %DV	Matrix C [Ti]XRF	Matrix C %DV
SUN04TX	1.20	1.25±0.01	1.38±0.01	5.97	1.22±0.01	-6.27	1.16±0.01	-11.38
SUN05TZ	1.80	1.95±0.02	2.16±0.01	7.69	2.49±0.01	21.83	2.42±0.01	19.17
SUN08TX	0.60	0.55±0.04	0.64±0.01	24.56	0.52±0.01	2.96	0.51±0.01	1.59
SUN14TZ	3.84	3.31±0.03	3.57±0.02	7.86	3.66±0.02	10.24	3.55±0.00	7.41
SUN15TX	1.20	1.42±0.02	1.51±0.01	7.23	1.49±0.00	5.96	1.39±0.01	-0.93
SUN28TZ	3.60	4.38±0.08	4.89±0.02	10.55	4.86±0.01	9.94	4.68±0.01	6.06
SUN33TZ	4.50	4.52±0.03	4.54±0.02	0.88	5.79±0.01	25.02	5.65±0.02	22.66
SUN35TZ	0.40	0.37±0.00	0.40±0.01	0.0	0.37±0.01	-7.79	0.29±0.01	-30.55

Πίνακας 3-22 Συγκριτικά δεδομένα από εμπορικά δείγματα με Ti που ελήφθησαν με διαφορετικά πρότυπα εργασίας.

Sample ID	Label claim Zn (wt%)	ICP-MS (wt%)	Matrix A [Zn]XRF	Matrix A %DV	Matrix B [Zn]XRF	Matrix B %DV	Matrix C [Zn]XRF	Matrix C %DV
SUN01XZ	6.43	7.13±0.02	7.96±0.01	11.12	8.47±0.01	17.63	8.17±0.01	14.00
SUN05TZ	3.21	3.11±0.03	3.50±0.00	12.16	3.78±0.01	19.79	3.56±0.01	13.76
SUN14TZ	4.82	5.65±0.28	5.52±0.01	-2.26	5.32±0.00	-5.17	5.11±0.01	-9.19
SUN16XZ	14.94	16.21±0.20	14.8±0.01	-9.12	15.3±0.02	-5.60	14.8±0.01	-8.94
SUN17XZ	20.08	18.85±0.14	19.6±0.01	3.59	21.7±0.01	14.41	21.3±0.00	12.24
SUN26XZ	16.06	16.59±0.04	17.8±0.01	5.17	17.6±0.01	5.96	17.3±0.01	3.86
SUN34XZ	5.54	6.19±0.01	7.05±0.01	12.82	7.22±0.01	15.13	6.95±0.01	11.38
SUN35TZ	9.32	11.20±0.31	11.10±0.01	-1.47	11.5±0.01	5.84	11.4±0.01	4.96

Πίνακας 3-23 Συγκριτικά δεδομένα από εμπορικά δείγματα με Zn που ελήφθησαν με διαφορετικά πρότυπα εργασίας.

Στην περίπτωση του Ti, οι τιμές DV1 εξακολουθούν να βρίσκονται εντός του εύρους ±25,00%, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι άλλες δύο μήτρες αντηλιακών ήταν εξίσου καλές με τη μήτρα A. Οι τιμές MDL και MQL για τα Ti και Zn από τις μήτρες B και C παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-24.

Matrix	Matrix A	Matrix B	Matrix C
(wt %)	Ti Zn	Ti Zn	Ti Zn
MDL	0.06 0.01	0.06 0.01	0.06 0.01
MQL	0.190.03	0.22 0.03	0.19 0.04

Πίνακας 3-24 Τιμές MDL και MQL των Ti και Zn για τις τρεις μήτρες.

Οι μελέτες αυτές αποδεικνύουν ότι η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να επεκταθεί, αναπτύσσοντας πρότυπα εργασίας που χρησιμοποιούν εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά χωρίς μέταλλα, ως μήτρες. Αυτός είναι ένας εύκολος και αποτελεσματικός τρόπος αντιμετώπισης τα προβλήματα της μήτρας, και δεν περιλαμβάνει κουραστικούς μαθηματικούς υπολογισμούς και υποθέσεις. Η φασματοσκοπία pXRF αποδεικνύεται ως μια αποτελεσματική και αξιόπιστη τεχνική για την ανάλυση Ti, και Zn σε εμπορικά αντηλιακά σε σύγκριση με συμβατικές τεχνικές, όπως η ICP-MS, και άλλες χρονοβόρες τεχνικές όπως το ICP-AES, και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας. Διαπιστώθηκε ότι υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων pXRF και ICP-MS, με απόκλιση $\pm 25\%$. Τα όρια ποσοτικοποίησης ήταν χαμηλά, ~ 0.2 wt% στην περίπτωση του Ti, και ~ 0.1 wt% στην περίπτωση του Zn. Η ευρεία γραμμικότητα των μεθόδων (Ti στην περιοχή από 0.3 έως 14.23 wt%, και Zn στην περιοχή από 0.7 έως 23.90 wt%) έκανε την ανάλυση των εμπορικών αντηλιακών πολύ πιο απλή. Η ανάλυση των δειγμάτων με pXRF είναι πολύ οικονομική και εξοικονομεί χρόνο, καθώς η μέθοδος είναι μη καταστροφική, και η προετοιμασία του δείγματος εύκολη. (Bairi et al., 2016)

Οι De la Calle, et al. (2017) στην εργασία τους για την ανίχνευση νανοσωματιδίων TiO_2 και Au στα καλλυντικά, αλλά και τον προσδιορισμό ανεπιθύμητων ιχνοστοιχείων, χρησιμοποίησαν τις τεχνικές DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS και ICP-OES. Οι συνθήκες μέτρησης ICP-OES και ICP-MS βελτιστοποιούνταν καθημερινά για να παρέχουν την υψηλότερη ένταση, χρησιμοποιώντας τυπικές ενσωματωμένες διαδικασίες λογισμικού. Αρχικά, αναλύθηκε η συνολική περιεκτικότητα σε στοιχεία από την ICP-MS και ICP-OES μετά από πέψη με οξύ, ως εκτίμηση της παρουσίας μεταλλικών ακαθαρσιών. Στην συνέχεια, η ανίχνευση της παρουσίας NPs πραγματοποιήθηκε με Dynamic Light Scattering (DLS) και (SP-ICP-MS).

Δύο διαδικασίες προετοιμασίας δειγμάτων εφαρμόστηκαν. Η πρώτη αφορούσε την παρασκευή εναιωρημάτων σε 0.1% w/v SDS, και η δεύτερη την απολίπανση με εξάνιο, ακολουθούμενη από εκ νέου εναιώρηση σε νερό. Η DLS χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος ρουτίνας για μία γρήγορη ανάλυση των NPs, αλλά αυτή η τεχνική παρουσίασε περιορισμούς λόγω έλλειψης ειδικότητας. Η μέθοδος SP-ICP-MS εφαρμόστηκε πρώτα ως τεχνική ανίχνευσης για την αξιολόγηση της παρουσίας TiO_2 και Au NPs στα καλλυντικά εναιωρήματα παρασκευασμένα σε SDS, και κατόπιν, όταν η απάντηση για την παρουσία NPs ήταν θετική, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων.

Πολυστοιχειακά πιστοποιημένα πρότυπα διαλύματα των 100 mg/L που περιείχαν Ti, Sr, Ag, Au, Zr, Cd, Sn, Sb, Pb, Al, Zn, Fe, Cu, Cr, Mn, Ni, As και Co χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση πριν από την ανάλυση όλων των στοιχείων με ICP-MS (0.5-100 $\mu\text{g/L}$) και ICP-OES (0.02-10 mg/L). Όλα τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν καθημερινά με αραιώση του μητρικού διαλύματος σε 2% v/v HNO_3 (67%). Πρότυπα διαλύματα που περιείχαν Au και Ti στο εύρος συγκεντρώσεων 1-25 $\mu\text{g/L}$ παρασκευάζονταν επίσης καθημερινά για βαθμονόμηση SP-ICP-MS. Υδατικά εναιωρήματα σφαιρικών Au NPs των 50 mg/L, και με μεγέθη από 30 nm ($2.04 \cdot 10^{11}$ NPs/mL), 50 nm ($4.48 \cdot 10^{10}$ NPs/mL) και 100 nm ($5.71 \cdot 10^9$ NPs/mL) χρησιμοποιήθηκαν. Για τον ποιοτικό έλεγχο DLS, χρησιμοποιήθηκαν υλικά αναφοράς RM 8011, RM 8012 και RM 8013 των Au NPs σε εναιώρημα των 50 mg/L με 8.9 ± 0.1 nm, 27.6 ± 2.1 nm και 56 ± 0.5 nm αντίστοιχα. Εναιωρήματα πολυστυρενίου που περιείχαν 1% στερεά σωματίδια με διάμετρο 46 ± 2 nm, 100 ± 3 nm και 203 ± 5 nm χρησιμοποιήθηκαν επίσης.

Ανάμεσα σε άλλα προϊόντα αναλύθηκαν μία αντηλιακή κρέμα, με την ένδειξη TiO_2 nano στην ετικέτα, 6 κρέμες προσώπου, η μία με την ένδειξη TiO_2 nano, και άλλες με την ένδειξη ότι περιείχαν χρυσό. Για τον συνολικό προσδιορισμό των στοιχείων, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα θερμών πλακών πέψης των δειγμάτων, λόγω ασφάλειας λειτουργίας και απλότητας.

Περίπου 0.1 g δείγματος υπέστησαν πέψη με 2.5 mL HNO_3 (67% w/w) + 2.5 mL H_2O_2 (30% w/w) + 0.5 mL HF (40% w/w) χρησιμοποιώντας το ακόλουθο πρόγραμμα

θερμοκρασίας: έως 45 °C (αύξηση 3 °C/λεπτό), σταθεροποίηση 1 ώρα στους 45 °C, έως 90 °C (αύξηση 3 °C/λεπτό) και σταθεροποίηση στους 90°C για 3 ώρες. Υπερκαθαρό νερό προστέθηκε σε όλα τα δείγματα που είχαν υποστεί πέψη μέχρι τον όγκο των 30 mL, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση HNO_3 και HF στο διάλυμα πριν από την ανάλυση με ICP-MS και ICP-OES. Τουλάχιστον τρία τυφλά δείγματα υποβλήθηκαν σε παρόμοια προετοιμασία δείγματος και αναλυτική διαδικασία. Δύο πρωτόκολλα προετοιμασίας δείγματος δοκιμάστηκαν για την ανάλυση NPs σε δείγματα καλλυντικών. Το ένα βασίστηκε στην απολίπανση με εξάνιο πριν από την εναιώρηση του δείγματος σε νερό, και το δεύτερο συνίστατο σε εναιώρημα σε διάλυμα SDS. Ένα στάδιο απολίπανσης εφαρμόστηκε πρώτα, προσθέτοντας 10 mL σε 0.1-0.2 g δείγματος. Το εναιώρημα ανακινήθηκε χειροκίνητα (1 λεπτό), υποβλήθηκε σε υπερήχους σε λουτρό υπερήχων (30 λεπτά), αφέθηκε να καθιζάνει (1 ώρα), και τελικά φυγοκεντρήθηκε (5 λεπτά, 30000 rpm). Στη συνέχεια, η υπερκείμενη φάση εξανίου που περιείχε ανεπιθύμητες οργανικές ενώσεις αφαιρέθηκε με μια πιπέτα. Τέλος, το στερεό υπόλειμμα επαναιωρήθηκε σε 19.5 mL νερού και 0.5 mL εξανίου με χειροκίνητη ανακίνηση (1 min), και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε υπερήχους σε λουτρό υπερήχων (30 λεπτά). Τέλος, το δείγμα διηθήθηκε (0.45 μm) πριν από την ανάλυση. Η άμεση ανάλυση των εκχυλισμάτων πραγματοποιήθηκε με DLS, και διαφορετικές αραιώσεις σε υπερκαθαρό νερό αναλύθηκαν με SP-ICP-MS.

Η δεύτερη μέθοδος που εφαρμόστηκε βασίστηκε σε πρωτόκολλο που παρουσιάστηκε από τους Dan et al. (2015), και το οποίο χρησιμοποιεί επιφανειοδραστικό για το εναιώρημα των NPs. 0.1-0.2 g δείγματος αιωρήθηκε σε 0.1 % w/v SDS, και περαιτέρω αραιώσεις έγιναν σε νερό πριν από την ανάλυση SP-ICP-MS. Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) είναι ίσως η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση NPs σε υγρό διάλυμα, λόγω της σταθερότητας και απλότητας χρήσης. Αυτή η τεχνική επιτρέπει την λήψη πληροφοριών σχετικά με την υδροδυναμική διάμετρο των NPs, την κατανομή μεγέθους με βάση τον αριθμό, και τον δείκτη πολυδιασποράς (PDI). Σε συμφωνία με τους Bocca et al. (2007), ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος ήταν αυτός του νερού, 1.331 (το κύριο συστατικό ήταν το νερό, ο δείκτης διάθλασης για το εξάνιο ήταν πολύ παρόμοιος 1.37), και ο δείκτης διάθλασης για τα σωματίδια ήταν 1.56 με απορρόφηση 0.01. Αυτή η τιμή επιλέχθηκε ως συμβιβαστική τιμή, λόγω πολλαπλής και σύνθετης σύνθεσης της μήτρας του δείγματος, και για να ανιχνεύσει υπομικρά σωματίδια

ανεξάρτητα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες. Συνήθως, 300 μL δείγματος εναποτίθενται στην κυψέλη ως εναιώρημα, και ακτινοβολούνται από λέιζερ. Κάθε απόκτηση υποβλήθηκε σε επεξεργασία με τον αλγόριθμο αντιστροφής Padé-Laplace και τη μέθοδο Cumulants.

Όσο αφορά την μέθοδο SP-ICP-MS, είναι μια υψηλά υποσχόμενη τεχνική για την ανίχνευση NPs, και πολύ ευαίσθητη ως προς τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Αυτή η τεχνική επιτρέπει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των NPs (συγκέντρωση, μέγεθος και κατανομή μεγεθών) και την συγκέντρωση διαλυμένου μετάλλου. Η βασική αρχή της SP-ICP-MS συνίσταται στη μέτρηση της έντασης του σήματος που παράγεται μετά από ιονισμό, ενός μεμονωμένου σωματιδίου, αντί της συνεχούς ροής ιόντων που φτάνουν στο πλάσμα. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να καταβληθεί στην αραίωση του δείγματος, (για να αποφευχθεί η μέτρηση δύο ή περισσότερων σωματιδίων σε ένα συμβάν), και στον επιλεγμένο χρόνο ολοκλήρωσης (για βελτίωση του χρόνου ανάλυσης, ο χρόνος παραμονής 100 μs είναι κατάλληλος).

Μία από τις παραμέτρους που πρέπει να καθοριστούν από το SP-ICP-MS είναι η αποδοτικότητα της μεταφοράς (Transport Efficiency, TE). Η TE περιλαμβάνει την αποτελεσματικότητα παράδοσης του δείγματος, λαμβάνοντας υπ' όψιν την απώλεια του αναλύτη λόγω δειγματοληψίας και νεφελοποίησης, και τις διαφορές της μετάδοσης μεταξύ των ιόντων NPs και του διαλυμένου στοιχείου. Η TE μετατρέπει τα δεδομένα της έντασης της καθαρής περιοχής σωματιδίων σε πληροφορίες μεγέθους, μέσω μιας καμπύλης βαθμονόμησης ροής μάζας. Για τον προσδιορισμό της TE, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση μεγέθους σωματιδίων με βάση το μέγεθος σωματιδίων, και βαθμονόμηση, χρησιμοποιώντας Au NPs και διαλυμένα ιόντα Au, αντίστοιχα. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα 1, 5 και 10 $\mu\text{g/L}$ Au που παρασκευάζονταν καθημερινά σε HNO_3 . Η βαθμονόμηση μεγέθους σωματιδίων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπα Au NPs των 30, 50 και 100 nm. Αυτά τα πρότυπα αραιώθηκαν σε υπερκαθαρό νερό για να ληφθεί συγκέντρωση περίπου 200000 NPs/mL, όπως προτείνεται από τον κατασκευαστή για την αποφυγή της ανίχνευσης δύο σωματιδίων ταυτόχρονα, και τον κορεσμό του ανιχνευτή. Στη συνέχεια, η TE υπολογίστηκε 7-10 %, από την αναλογία μεταξύ των δύο κλίσεων βαθμονόμησης. Για την ανάλυση των TiO_2 NPs, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του διαλυμένου Ti σε συγκεντρώσεις στο εύρος 1-

50 $\mu\text{g/L}$, για να συσχετίσει την ένταση του σήματος με τη συγκέντρωση μάζας (μg). Αυτή η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε τόσο σε 2 % v/v HNO_3 και 0.1 % w/v SDS για την αξιολόγηση της επίδρασης της μήτρας, λόγω της παρουσίας του σε εκχυλίσματα δειγμάτων. Στη συνέχεια, η TE που υπολογίστηκε προηγουμένως εφαρμόστηκε για την ανάλυση TiO_2 NPs, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα του TiO_2 και το κλάσμα μάζας του Ti στην ένωση TiO_2 .

Η ύπαρξη TiO_2 NPs σε δείγματα καλλυντικών ερευνήθηκε χρησιμοποιώντας αρχικά μια μέθοδο ανίχνευσης που αναπτύχθηκε για να ληφθεί μια γρήγορη απάντηση σχετικά με την παρουσία (ή όχι) των NPs. Τα δείγματα αναλύθηκαν μετά την προετοιμασία τους με SDS, επειδή αυτή η διαδικασία ήταν πιο απλή από την απολίπανση με εξάνιο. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα με αρραίωση 1:50 ή 1:1000 σε υπερκαθαρό νερό, ανάλογα με την συγκέντρωση NPs στα μελετηθέντα δείγματα. Το μέγεθος και ο αριθμός αυτών των σωματιδίων προσδιορίστηκαν για τα θετικά δείγματα που ελήφθησαν από τον προηγούμενο έλεγχο. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται ως $X \pm \text{CI}$, όπου X ο μέσος όρος των τριών επιμέρους αναλύσεων, και CI το διάστημα εμπιστοσύνης για $p=0.05$. Το μέγεθος και ο αριθμός των σωματιδίων εκφράζεται ως $X \pm \sigma$, όπου X ο μέσος όρος δύο μεμονωμένων αναλύσεων, και σ η τυπική απόκλιση μεταξύ αυτών των δύο τιμών. Αποτελέσματα που ελήφθησαν για τη συνολική περιεκτικότητα σε στοιχεία και τις προσμίξεις των μετάλλων παρουσιάζονται στους Πίνακες 3-25 και 3-26.

Sample	Ti	Al	Zn	Fe	Si	Ca	K	P
Sunscreen 5	13,000 \pm 3,000 ^a 11,300 \pm 1,500	1,240 \pm 260 ^a 1,000 \pm 40 ^b	4 \pm 2 ^a < LD ^b	233 \pm 88 ^a 180 \pm 30 ^b	1,300 \pm 100 ^b	n.a	n.a	710 \pm 31 ^b
Anti-wrinkle day cream 6	10,000 \pm 2,000 ^a 7,600 \pm 2,000 ^b	17 \pm 10 ^a < LD ^b	4 \pm 1 ^a < LD ^b	6.1 \pm 0.5 ^a < LD ^b	850 \pm 460 ^b	< LQ ^b	< LD ^b	20 \pm 7 ^b
Day cream 7	9 \pm 2 ^a 12 \pm 6 ^b	14 \pm 5 ^a < LD ^b	1.2 \pm 0.1 ^a < LD ^b	7 \pm 2 ^a n.a. ^b	1,310 \pm 70 ^b	< LQ ^b	3,800 \pm 300 ^b	2,550 \pm 430 ^b
Day cream 9	992 \pm 2 ^a 710 \pm	884 \pm 254 ^a	1.7 \pm 0.4 ^a < LD ^b	75 \pm 22 ^a 58 \pm 7 ^b	2,090 \pm 1,300 ^b	62 \pm 5 ^b	320 \pm 10 ^b	16 \pm 7 ^b

	170 ^b	688 ± 10 ^b						
Night cream 10	8 ± 3 ^a 12 ± 1 ^b	11 ± 7 ^a < LD ^b	1.1 ± 0.7 ^a < LD ^b	6 ± 4 ^a n.a. ^b	3,710 ± 1,310 ^b	< LQ ^b	< LQ ^b	24 ± 4 ^b
Day cream 12	846 ± 38 ^a 800 ± 10 ^b	376 ± 19 ^a 270 ± 150 ^b	1.1 ± 0.1 ^a < LD ^b	131 ± 8 ^a 99 ± 40 ^b	560 ± 10 ^b	< LQ ^b	120 ± 60 ^b	n.a.
Night cream 13	140 ± 2 ^a 120 ± 60 ^b	67 ± 7 ^a 40 ± 10 ^b	1.3 ± 0.6 ^a < LD ^b	26 ± 5 ^a < LQ ^b	170 ± 50 ^b	< LD ^b	< LD ^b	n.a.
ICP-OES LD	3.4	0.1	0.6	9.4	42	12	12	4
ICP-OES LQ	11	0.3	2.1	31	141	40	40	13
ICP-MS LD	0.05	0.8	0.02	0.7	-	-	-	-
ICP-MS LQ	0.15	3.0	0.06	2.3	-	-	-	-

n.a.: not analysed.

a Concentration determined by ICP-MS.

b Concentrations determined by ICP-OES.

Element (μg/g) mean ± confidence interval (n=3) Methodological LD and LQ were determined considering the instrumental LD and LQ, and the sample treatment (0.15 g of sample in 50 mL of solution).

Πίνακας 3-25 Μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις στοιχείων σε επιλεγμένα καλλυντικά προϊόντα.

Στοιχεία όπως τα Si, Ca, K και P αναλύθηκαν μόνο από το ICP-OES, επειδή συνήθως υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και παρεμποδίζονται επίσης από την κλασική ICP-MS. Στοιχεία, όπως τα Au, Co, Zr, Cr, Pb, Mn, Ni, Sn, Sr, As, Co, Ge, Sb, Ag και Cd αναλύθηκαν μόνο με ICP-MS, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους στα δείγματα που μελετήθηκαν. Μόνο τα Ti, Al, Zn και Fe μπορούν να αναλυθούν και με ICP-OES και ICP-MS σε αυτά τα δείγματα, και τα ληφθέντα αποτελέσματα συγκρίθηκαν. Τα όρια ανίχνευσης (LDs) και ποσοτικοποίησης (LQs) των οργάνων που ελήφθησαν με ICP-OES και ICP-MS υπολογίστηκαν ακολουθώντας τα κριτήρια 3σ και 10σ αντίστοιχα. Τα LDs των μεθόδων που ελήφθησαν ήταν στο εύρος 0.001-0.013 μg/g με ICP-MS και 0.6-42 μg/g με ICP-OES.

Δείγμα	Au	Cu	Zr	Cr	Pb	Mn	Ni	Sn	Sr	As	Co	Sb	Ag	Cd
Sunscreen 5	< LD	0.6 ±	8 ± 2	0.3 ±	0.9 ±	1.6 ±	< LD	< LQ	1.2 ±	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

		0.1		0.1	0.3	0.5			0.2					
Anti-wrinkle day cream 6	<LD	0.4 ± 0.8	1.4 ± 0.3	0.6 ± 0.3	<LD	<L D	0.4 ± 0.1	<LQ	1.6 ± 0.4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Day cream 7	0.17 ± 0.01	0.4 ± 0.2	0.3 ± 0.2	<LQ	<LD	1.0 ± 0.8	<LD	<LQ	1.3 ± 0.8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Day cream 9	<LQ	0.3 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.2 ± 0.1	<LQ	2.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1	5 ±1	3 ±1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Night cream 10	<LQ	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	<LQ	<LD	0.9 ± 0.2	<LD	<LQ	1.6 ± 0.3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Day cream 12	2.9 ± 0.8	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1	<LQ	<LD	1.4 ± 0.1	<LD	0.4 ± 0.1	1.7 ± 0.2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Night cream 13	2.2 ± 0.4	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.2 ± 0.1	<LD	1.1 ± 0.4	<LD	<LQ	2 ±1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LD	0.00 3	0.0 1	0.00 4	0.00 5	0.00 5	0.01	0.00 5	0.00 8	0.00 9	0.00 3	0.00 1	0.00 4	0.00 1	0.001
LQ	0.01	0.0 4	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.00 9	0.00 3	0.01	0.00 3	0.003

Element (μg/g)

mean ± confidence interval (n=3)

Concentration determined by ICP-MS. n.a.: not analyzed.

Methodological LD and LQ were determined considering the instrumental LD and LQ, and the sample treatment (0.15 g of sample in 50 mL of solution).

Πίνακας 3-26 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε επιλεγμένα καλλυντικά προϊόντα

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι απαγορευμένα στοιχεία, όπως τα As, Co, Sb, Ag, Cd, Ni, Pb και Cr δεν ανιχνεύθηκαν στα δείγματα, ή υπήρχαν σε συγκέντρωση μικρότερη από 1 μg/g, υποδεικνύοντας ότι αυτά τα προϊόντα μπορούν να θεωρηθούν ασφαλή για τους καταναλωτές. Τα Sr, Mn, Zr και Sn βρέθηκαν στα περισσότερα δείγματα με διάφορες συγκεντρώσεις. Τα Sr και Mn βρέθηκαν με επίπεδα συγκέντρωσης μεταξύ 1 και 2 μg/g, αλλά ορισμένα δείγματα παρουσίασαν υψηλότερες ποσότητες Zr και Sn. Σημαντικά στοιχεία, όπως Ca, P, K και Si ανιχνεύθηκαν επίσης σε ορισμένα δείγματα. Τα υψηλότερα επίπεδα P και K εμφανίστηκαν στην κρέμα ημέρας, που περιείχε και Si σε υψηλή συγκέντρωση. Η ταυτόχρονη εμφάνιση των Si, K και P πιθανότατα οφείλεται στην

παρουσία ενός συνθετικού πεπτιδίου, όπως αναγράφεται στην ετικέτα. Αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ICP-OES, έδειξαν υψηλότερη περιεκτικότητα σε P σε αυτά τα δείγματα (περίπου 2 mg/g), σε σχέση με τα άλλα (στην περιοχή των mg/g).

Τα δείγματα στα οποία αναγράφεται ο όρος «napo» στην ετικέτα, η αντηλιακή κρέμα, η αντιρυτιδική κρέμα ημέρας περιείχαν γενικά υψηλότερα επίπεδα Ti (στην περιοχή από 8-17 mg/g). Για άλλα δείγματα (κρέμες προσώπου), η συγκέντρωση Ti κυμαινόταν από 10 μg/g έως σχεδόν 1 mg/g, επιβεβαιώνοντας την λίστα των συστατικών που δηλώνεται στην ετικέτα του προϊόντος.

Το Al εμφανίστηκε σε υψηλή συγκέντρωση και σε ένα αντηλιακό στην περιοχή από 1-2 mg/g. Η εμφάνιση Al σε αυτά τα δείγματα μπορεί να συνδέεται με την παρουσία των TiO₂ NPs, επειδή οι ενώσεις του Al προστίθενται συχνά ως επικάλυψη των NPs, για την προστασία τους από τις ρίζες που δημιουργούνται από την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Στα υπόλοιπα δείγματα, η περιεκτικότητα σε Al ήταν χαμηλότερη, στην περιοχή από 3-400 μg/g.

Η χρήση των Au NPs σε αντιγηραντικά και αντιρυτιδικά καλλυντικά προϊόντα είναι δημοφιλής, επειδή ευνοεί τη σύνθεση κολλαγόνου. Σύμφωνα με τον κανονισμό, τα άλατα του Au απαγορεύονται στα καλλυντικά. Το Au επιτρέπεται μόνο ως χρωστική. Τα δείγματα που υποτίθεται ότι περιείχαν Au ήταν αρκετές κρέμες προσώπου, (δείγματα 7, 9, 10, 12, 13) υποδεικνύοντας πιο συγκεκριμένες πληροφορίες για τη φύση τους, όπως την ύπαρξη κολλοειδούς Au (δείγμα 7), σωματιδίων Au (δείγματα 9,10), ή μόνο Au (δείγματα 12,13). Από τα αποτελέσματα μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι κάποια δείγματα που υποτίθεται ότι περιείχαν Au, στην πραγματικότητα δεν το περιείχαν. Μόνο στις ακριβές μάρκες (δείγματα 7, 12, 13) προσδιορίστηκε ποσοτικά η περιεκτικότητα σε Au, ενώ στα τα άλλα δείγματα η συγκέντρωση ήταν κατώτερη από το LQ. Παρά την ένδειξη της παρουσίας Au στην ετικέτα, το Au δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί ποσοτικά στα δείγματα 9 και 10 και μόνο μια μικρή ποσότητα Au βρέθηκε σε κρέμα προσώπου με κολλοειδή χρυσό (δείγμα 7). Πολύ παρόμοιες συγκεντρώσεις Au βρέθηκαν σε δύο κρέμες (δείγματα 12, 13) της ίδιας μάρκας σε εύρος από 1.6-2.9 μg/g.

Σύμφωνα με την σύνθεση που υποδεικνύεται στην ετικέτα, η παρουσία του Fe ως οξείδια του σιδήρου αναμενόταν στα δείγματα 5, 12 και 13. Πράγματι, η υψηλότερη συγκέντρωση Fe βρέθηκε στα δείγματα 5 και 12 (130–180 $\mu\text{g/g}$), αλλά η περιεκτικότητα στο δείγμα 13 ήταν χαμηλότερη (26 $\mu\text{g/g}$).

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη για τον προσδιορισμό των NPs στα καλλυντικά ήταν οι DLS και SP-ICP-MS. Αυτές οι τεχνικές επιλέχθηκαν λόγω της διαθεσιμότητάς τους στο εργαστήριο, και της ικανότητάς τους να χρησιμοποιηθούν σε βάση ρουτίνας. Σε σύγκριση με το SP-ICP-MS, το DLS επιτρέπει γρήγορη λήψη πληροφοριών σχετικά με την υδροδυναμική διάμετρο των NPs, αλλά δεν μπορούν να επιτευχθούν λεπτομέρειες σχετικά με τη σύνθεση των NPs. Η SP-ICP-MS δεν είναι τόσο άμεση, όσο η DLS, γιατί η βελτιστοποίηση του οργάνου, και οι δοκιμές διαφορετικών αραιώσεων, είναι απαραίτητες πριν από την ανάλυση. Ωστόσο, η σύνθεση των NPs μπορεί να ληφθεί, εάν το στοιχείο στη σύνθεσή του είναι ανιχνεύσιμο από το ICP-MS.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η εφαρμογή τους στον χαρακτηρισμό NPs σε δείγματα καλλυντικών. Ο ποιοτικός έλεγχος του οργάνου DLS γινόταν καθημερινά με ανάλυση υλικών αναφοράς Au NPs, και εναιωρημάτων νανοσφαιρών πολυστυρενίου (αραιωμένα σε νερό) διαφορετικών μεγεθών. Η μέση τιμή των διαμέτρων που ελήφθησαν με τη μέθοδο Cumulants για τα τρία μεγέθη Au NPs ήταν στο ίδιο εύρος (δηλαδή 11.9 ± 0.2 nm, 27 ± 3 nm και 69 ± 0.2 nm) με τις συνιστώμενες τιμές (8.9 ± 0.1 nm, 27.6 ± 2.1 nm και 56 ± 0.5 nm, αντίστοιχα. Οι υδροδυναμικές διάμετροι των νανοσφαιρών πολυστυρενίου (δηλαδή 47 ± 3 nm, 107 ± 3 nm και 211 ± 6 nm) συμφωνούσαν επίσης με τις πιστοποιημένες τιμές (46 ± 2 nm, 100 ± 3 nm και 203 ± 5 nm). Και στις δύο περιπτώσεις, η υδροδυναμική διάμετρος που προσδιορίζεται από το DLS είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την τιμή που υποδεικνύεται στο πιστοποιητικό, επειδή αντικατοπτρίζει το στρώμα που περιβάλλει τα σωματίδια. Τα εναιωρήματα που ελήφθησαν μετά την απολίπανση με εξάνιο αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας DLS για την αξιολόγηση της παρουσίας NPs στα διάφορα καλλυντικά δείγματα. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το εύρος μεγεθών NPs (αξιολογήθηκαν από την κατανομή μεγέθους με βάση τον αριθμό, και τον δείκτη πολυδιασποράς (PDI)) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-27.

Δείγμα	Size range (number) ^a (nm)	PDI ^b
Sunscreen cream 5	140–180 nm	0.19
Anti-wrinkle 6 Day cream	115–211 nm	0.23
Day cream 7	147–331 nm	0.19
Day cream 9	159–253 nm	0.22
Night cream 10	70–172 nm	0.21
Day cream 12	140–240 nm	0.17
Night cream13	140–240 nm	0.21

Πίνακας 3-27 Αποτελέσματα DLS

Το PDI μετρά την ευρεία κατανομή μεγέθους, και μπορεί να κυμαίνεται από 0 έως 1. Το PDI που επιτεύχθηκε για τα δείγματα καλλυντικών που μελετήθηκαν είναι όλα στην περιοχή 0.2-0.3, παρουσιάζοντας υψηλή πολυδιασπορά. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα έδειξαν ότι τα δείγματα παρουσίασαν μέγεθος μεγαλύτερο από 100 nm και συνεπώς δεν έπρεπε να φέρουν την ένδειξη «νάνο». Αυτή η μεθοδολογία φαίνεται επομένως κατάλληλη για τον έλεγχο της παρουσίας NPs σε δείγματα καλλυντικών που περιέχουν μικκύλια, βιοσωματίδια, πολυμερή ή άλλα σωματίδια με βάση τον άνθρακα. Τα συστατικά των δειγμάτων, διαλυτά σε εξάνιο, αφαιρέθηκαν πριν από τη μέτρηση DLS, αλλά όχι πλήρως. Το μέγεθος που λαμβάνεται από την DLS σχετίζεται με την υδροδυναμική διάμετρο, συμπεριλαμβανομένων του πυκνού μεγέθους πυρήνα, του πάχους των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια, και του πάχους του στρώματος διαλυτώματος. Για όλους αυτούς τους λόγους, τα μεγέθη που εκλαμβάνονται από την DLS θα μπορούσαν να υπερεκτιμηθούν.

Αντίθετα με τη DLS, η SP-ICP-MS είναι συγκεκριμένη, παρέχοντας πληροφορίες μόνο για τη διάμετρο σωματιδίου ορισμένης φύσης, επιλέγοντας το ισότοπο ενδιαφέροντος. Πριν από την εφαρμογή στα καλλυντικά δείγματα, μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι που σχετίζονται με την SP-ICPMS, όπως η συγκέντρωση των σωματιδίων, και η προσθήκη διαλυμένου στοιχείου της ίδιας φύσης με τα NPs στόχους. Αυτή η μελέτη διεξήχθη χρησιμοποιώντας μονοδιάσπαρτα πρότυπα των NPs Au (30, 50 και 100 nm), επειδή δεν

υπάρχουν πρότυπα διαλύματα TiO_2 NPs εμπορικά διαθέσιμα. Η συγκέντρωση σωματιδίων στην περιοχή 51000–510000 NPs/mL αναλύθηκε. Τα ιστογράμματα που ελήφθησαν για τα διαλύματα μονοδιασποράς έδειξαν συμμετρικά σήματα για Au NPs με μέγεθος 50 και 100 nm. Τα μικρότερα σωματίδια (30 nm) ήταν κοντά στην ελάχιστη ανιχνεύσιμη διάμετρο (αξιολογημένη στα 10 nm για Au NPs), και ένα υψηλό υπόβαθρο παρατηρήθηκε στην αρχή του σήματος. Για όλη την συγκέντρωση σωματιδίων που μελετήθηκε, η μέση διάμετρος που ελήφθη για τα 30, 50 και 100 nm Au NPs, ήταν σε συμφωνία με την ενδεικτική τιμή για όλες τις συγκεντρώσεις που βρίσκονται στο εύρος από 30.1–33.3 nm, 46.3–49.2 nm και 96.1–101.8 nm, αντίστοιχα. Αυτό το εύρος συγκέντρωσης σωματιδίων φαίνεται επομένως κατάλληλο για ανάλυση NPs χρησιμοποιώντας SP-ICP-MS, και περιελάμβανε τη συγκέντρωση που συνιστά ο κατασκευαστής των 200000 NPs/mL, κατάλληλο για την ανίχνευση ενός σωματιδίου σε ένα συμβάν κορυφής.

Επιπλέον, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον προσδιορισμό του μεγέθους των NPs σε δείγμα πολυδιασποράς που λαμβάνεται με ανάμιξη των τριών προτύπων διαλυμάτων σε αναλογία 1:1:1, προκειμένου να αξιολογηθεί η ικανότητά της να επιτυγχάνει τη διαφοροποίηση ανάμεσα σε σωματίδια ίδιας φύσης, αλλά με διαφορετικό μέγεθος. Η μέση διάμετρος που ελήφθη για το δείγμα πολυδιασποράς ήταν σε καλή συμφωνία, ειδικά όσο αφορά τα μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων (50 και 100 nm). Μπορεί λοιπόν να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για ένα δείγμα πολυδιασποράς που αποτελείται από ένα μείγμα σωματιδίων, διαφορετικών μεγεθών, της ίδιας φύσης, η διάκριση μεταξύ των μεγεθών ήταν επιτυχής, καθώς ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της πιο συχνής και μέσης διαμέτρου κάθε πληθυσμού σωματιδίων.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου στοιχείου που έχει την ίδια φύση με τα των NPs στόχους μελετήθηκε προσθέτοντας διαλυμένο Au από 1 έως 40 $\mu\text{g/L}$ στα τρία διαλύματα μονοδιασποράς Au NPs, με συγκέντρωση 200000 NPs/mL. Όποιο και αν ήταν το μέγεθος των Au NPs, περισσότερο ή λιγότερο σημαντικές ήταν οι αρνητικές επιδράσεις του διαλυμένου Au, που παρατηρήθηκαν στον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου Au NPs. Για 30 nm Au NPs, το μετρημένο μέγεθος των σωματιδίων επηρεάστηκε λαμβάνοντας 40 nm, ακόμη και σε παρουσία 1 $\mu\text{g/L}$ διαλυμένου Au. Για 50 nm, δεν

υπήρχε καμία επίπτωση στην μέση διάμετρο που προσδιορίστηκε, εάν η συγκέντρωση του διαλυμένου Au ήταν κάτω από 20 $\mu\text{g/L}$. Για συγκεντρώσεις μεταξύ 20 και 40 $\mu\text{g/L}$, η μέση διάμετρος που λήφθηκε αυξήθηκε στα 62 και 66 nm, αντίστοιχα. Τέλος, για τη μέτρηση μεγέθους των 100 nm Au NPs, δεν υπήρχαν διαφορές στη μέση διάμετρο που προέκυψε μετά από εμβολιασμό 1–40 $\mu\text{g/L}$ διαλυμένου Au, λαμβάνοντας μεγέθη στην περιοχή από 108–109 nm. Τα δείγματα που υποτίθεται ότι περιείχαν Au NPs αναλύθηκαν με SP-ICP-MS, μετά από απολίπανση με εξάνιο, για να αξιολογηθεί η παρουσία των Au NPs. Δεν ανιχνεύθηκαν Au NPs σε κανένα από τα εκχυλίσματα, δείχνοντας ότι αυτό το στοιχείο δεν υπήρχε στη νανομορφή. Από αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι το Au προστέθηκε μάλλον σε διαλυμένη κατάσταση, ως πολύ μικρά σωματίδια, κατώτερα από την ελάχιστη ανιχνεύσιμη διάμετρο (D_{\min} για Au NPs: 18 nm) ή ως μεγάλα κolloειδή που απομακρύνθηκαν κατά τη διήθηση των εκχυλισμάτων.

Προκειμένου να αξιολογηθούν πιθανές επιδράσεις της μήτρας στην ανάλυση των καλλυντικών, ή απώλειες κατά τη διάρκεια απολίπανσης, τα δείγματα εμβολιάστηκαν με Au NPs των 50 nm για να ληφθεί τελική συγκέντρωση περίπου 200000 σωματιδίων/mL. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν σε συμφωνία με την ενδεικτική τιμή και για τα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα, η μέση διάμετρος που λήφθηκε για τρία αντίγραφα του δείγματος ήταν 48.6 ± 0.1 nm και η συγκέντρωση το σωματιδίου που ανιχνεύθηκε ήταν 237000 ± 14000 .

Συμπερασματικά, επιτεύχθηκαν ικανοποιητικές ανακτήσεις, υποδεικνύοντας την καταλληλότητα της μεθοδολογίας για την ανίχνευση των Au NPs σε δείγματα καλλυντικών. Επειδή η απολίπανση με εξάνιο είναι μια χρονοβόρα και κουραστική προετοιμασία δείγματος, δοκιμές ανίχνευσης πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα απλά διεσπαρμένα σε επιφανειοδραστικό (0,1% w/v SDS). Τυφλό και δείγματα αναλύθηκαν και τα δεδομένα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία. Για κάποια δείγματα, μεταξύ των οποίων και τα 7, και 13 (δύο κρέμες προσώπου), η συνολική ένταση παλμού ήταν περίπου 4–15 μετρήσεις, το μέγεθος που δόθηκε από το όργανο αντιστοιχούσε στο D_{\min} , και επίσης ο αριθμός των παλμών ήταν πολύ μειωμένος σε εύρος 100–800. Αυτό σήμαινε ότι δεν υπήρχαν TiO_2 NPs στα δείγματα, ακόμη και η περιεκτικότητα σε διαλυμένο Ti που προσδιορίστηκε στο εναιώρημα ήταν μειωμένη. Για τα υπόλοιπα δείγματα, μεταξύ των

οποίων τα 9, 10 και 12 (κρέμες προσώπου), η συνολική ένταση παλμού αυξήθηκε σε 50-300 μετρήσεις, αλλά η ένταση του διαλυμένου ήταν περίπου η ίδια με εκείνη του τυφλού (0.1 μετρήσεις). Επιπλέον, το υπολογισμένο πιο συχνό μέγεθος ήταν πολύ παρόμοιο με το D_{min} , παρόλο που θα μπορούσαν να εμφανιστούν μερικά NPs (1.000-5.000 NPs/mL), επειδή η μέση διάμετρος ήταν στην περιοχή 63-113 nm. Ως εκ τούτου, αναλύθηκαν πιο συμπυκνωμένα εναιωρήματα των δειγμάτων (50 φορές αραιώση, αντί για 1000 φορές). Υπό αυτές τις συνθήκες παρατηρήθηκε μια αύξηση της μέσης έντασης (100-600 μετρήσεις), καθώς και της έντασης του διαλυμένου (0.4-1.6 μετρήσεις), αλλά ο αριθμός των παλμών ήταν μικρότερος από 1.000 για τα δείγματα 9, 10 και 12. Για τα υπόλοιπα δείγματα, μεταξύ των οποίων τα 5 (αντηλιακό «nano»), 6 (αντιρυτιδική κρέμα ημέρας «nano»), ένας υψηλός αριθμός παλμών (έως 30000) ελήφθη, με υψηλή ένταση, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση σωματιδίων μέχρι 700000 NPs/mL. Η συνολική ένταση παλμού ήταν σχετικά υψηλή επειδή θεωρούσε τόσο το σήμα που αντιστοιχεί στα σωματίδια, όσο και στο διαλυμένο κλάσμα (υπόβαθρο, παρεμβολές, μικρά σωματίδια και διαλυμένο στοιχείο). Ωστόσο, η ένταση του διαλυμένου κλάσματος έτεινε να είναι χαμηλή, περίπου. 0.6–10 μετρήσεις (0–3 $\mu\text{g/L}$) εκτός από το δείγμα 5. Αυτό το δείγμα περιείχε τόσο TiO_2 , όσο και TiO_2 «nano», όπως επισημαίνεται στην ετικέτα, και παρουσίασε υψηλή συνολική ένταση παλμού (500 μετρήσεις), και υψηλή περιεκτικότητα σε Ti στο διαλυμένο κλάσμα (100 μετρήσεις έντασης, που αντιστοιχεί σε 30 $\mu\text{g/L}$), το οποίο παρείχε μικρότερο αριθμό σωματιδίων, επειδή το υψηλό υπόβαθρο μπορεί να επικαλύπτει τους παλμούς που αντιστοιχούν στα σωματίδια, έτσι προτάθηκε μια αραιώση, για να μπορέσει να υπολογίσει και τα σωματίδια μικρού μεγέθους. Συμπερασματικά, ο Πίνακας 3-28 συνοψίζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανίχνευση SP-ICPMS των σωματιδίων TiO_2 και Ti που βρέθηκαν στο διαλυμένο κλάσμα.

Δείγμα	Ετικέτα TiO_2	Ετικέτα TiO_2 nano	TiO_2 NPs
Sunscreen 5	Ναι	Ναι	Ναι
Anti-wrinkle day cream 6	Ναι	Ναι	Ναι
Day cream 7	Όχι	Όχι	Όχι
Day cream 9	Ναι	Όχι	Όχι

Night cream 10	Όχι	Όχι	Όχι
Day cream 12	Ναι	Όχι	Όχι
Night cream 13	Ναι	Όχι	Όχι

Πίνακας 3-28 TiO₂ NPs ανιχνευόμενα από την SP-ICP-MS

Όλα τα δείγματα που έφεραν την ένδειξη «nano», παρείχαν θετικό αποτέλεσμα. Δηλαδή, το ληφθέν μέγεθος σωματιδίων ήταν υψηλότερο από το D_{min} , και ο αριθμός των παλμών σημαντικός (> 2000). Για τα υπόλοιπα δείγματα που δεν έφεραν την ένδειξη «nano», αλλά περιείχαν TiO₂, το αποτέλεσμα ήταν αρνητικό. Έτσι, αυτή η μέθοδος φάνηκε να είναι επιτυχής στα δείγματα που αναλύθηκαν, όσο αφορά τη διάκριση «nano» και «non nano».

Δεδομένου ότι οι τοξικές επιδράσεις των TiO₂ NPs μπορεί να ρυθμιστεί από τη δόση και το μέγεθος, μετρήθηκε το μέγεθος και ο αριθμός των σωματιδίων στα δείγματα που είχαν θετικά αποτελέσματα στην προηγούμενη διαδικασία. Συγκεκριμένα, τα δείγματα 5, και 6 αναλύθηκαν με SP-ICP-MS, μετά από βελτιστοποίηση στην περισσότερο προσαρμοσμένη αραίωση σε κάθε περίπτωση. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή διαφορετικών αραιώσεων (από 50000 φορές έως 1000 φορές), προκειμένου να επιτευχθεί συμβιβασμός μεταξύ του αριθμού των σωματιδίων (μεταξύ 50000 και 500000 NPs/mL) και της συγκέντρωσης Ti που προσδιορίστηκε στο εναιώρημα, και που πρέπει να είναι χαμηλότερο από 1 µg/L.

Αυτές οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και με SDS και με απολίπανση με εξάνιο, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της διαδικασίας προκατεργασίας του δείγματος στο καθορισμένο μέγεθος NPs. Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε ως οργανικός διαλύτης για να διαλύσει και διαχωρίσει το μεγαλύτερο μέρος του κλάσματος του λίπους. Ωστόσο, δεν αφαιρέθηκαν όλα τα οργανικά συστατικά από την καλλυντική σύνθεση, και η ύπαρξη έστω και μικρής ποσότητας από αυτά τα οργανικά συστατικά μπορεί να επικαλύπτει τα σωματίδια, και διατήρησαν το γαλάκτωμα νερού/εναιώρημα πολύ σταθερό. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για το συχνότερο μέγεθος, το μέσο μέγεθος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-29.

Δείγμα	Προκατεργασία Δείγματος	Βέλτιστη Αραίωση	Πιο σύνηθες μέγεθος (nm)n=3	Μέσο μέγεθος (nm) n=3	Συγκέντρωση Σωματιδίων (σωματίδια/mL)	Διαλυμένη Συγκέντρωση (μg/L)
Sunscreen cream 5	Απολίπανση με εξάνιο	1:30,000	66 ± 1	72.6 ±0.5	261,000	0.3
Sunscreen cream 5	Εναιώρημα σε 0.1% SDS	1:30,000	82.1 ± 0.2	92.1 ±0.1	304,000	1
Antiwrinkle day Cream 6	Απολίπανση με εξάνιο	1:120,000	46.1 ± 0.2	63.1 ±0.3	184,000	< LD ^a
Antiwrinkle day Cream 6	Εναιώρημα σε 0.1% SDS	1:30,000	57.4 ± 0.6	93 ± 1	104,000	< LD ^a

^a LD: instrumental limit of detection of Ti in the dissolved fraction 0.1 μg/L.

Πίνακας 3-29 Αποτελέσματα της SP-ICP-MS για τις κρέμες που περιείχαν TiO₂ NPs

Σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε υψηλή περιεκτικότητα σε Ti στα εναιωρήματα από το δείγμα 5 (αντηλιακό), όντας ακόμη πιο αυξημένη μετά τη διαδικασία SDS εναιωρήματος. Ο αριθμός των σωματιδίων που ανιχνεύθηκαν αυξήθηκαν από 22000 σε 261000 NPs/mL, ενώ το δείγμα αραιώθηκε από 1:1000 σε 1:30000. Αυτό συνέβη επειδή η υψηλή ένταση του διαλυμένου έκρυβε τα μικρότερα σωματίδια (τον παλμό με το μικρότερο ύψος) και, κατά συνέπεια, δεν καταμετρήθηκαν, απαιτώντας μια πιο σημαντική αραιώση του δείγματος.

Συνοψίζοντας, το μέγεθος σωματιδίου που επιτυγχάνεται με το SP-ICP-MS του απολιπασμένου δείγματος ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις κατώτερο από αυτό που ελήφθη στο SDS εναιώρημα. Μια εξήγηση μπορεί να είναι το φαινόμενο επίδρασης μήτρας που προκαλείται από την παρουσία SDS σε σχετικά σημαντική συγκέντρωση στο δείγμα. Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν σε αυτή τη μελέτη, το μέγεθος σωματιδίων που ελήφθη από την DLS ήταν υψηλότερο σε σύγκριση με το μέγεθος που μετρήθηκε με SP-ICP-MS. Ωστόσο, τα αποτελέσματα DLS και SP-ICP-MS δεν μπορούν αυστηρά να συγκριθούν για διάφορους λόγους. Πρώτον, αυτές οι δύο τεχνικές δεν μέτρησαν τις ίδιες παραμέτρους μεγέθους. Η DLS προσδιόρισε την υδροδυναμική διάμετρο (D_h), η οποία περιελάμβανε το μέγεθος των σωματιδίων, τα μόρια που δυνητικά απορροφώνται στην

επιφάνεια, και στο στρώμα διαλυτοποίησής τους, ενώ η SP-ICP-MS μέτρησε την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας ενός απλού σωματιδίου. Επιπλέον, η DLS δεν παρείχε πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση των σωματιδίων, και σε δείγματα καλλυντικών, διαφορετικοί τύποι σωματιδίων μπορούν να ανιχνευθούν, συμπεριλαμβανομένων των TiO_2 NPs ή/και οργανικών μικκυλίων, κλπ. Επομένως, η DLS πρέπει να θεωρείται ως προσέγγιση ανίχνευσης για αξιολόγηση της παρουσίας ή απουσίας υπομικρών σωματιδίων ανεξάρτητα από την χημική τους φύση. Αντίθετα, το μέγεθος και η συγκέντρωση των σωματιδίων που προσδιορίστηκαν από την SP-ICP-MS ήταν ειδικά για τα TiO_2 NPs. Η συμφωνία μεταξύ των τιμών που ελήφθησαν σε αυτή τη μελέτη και αυτών από τη βιβλιογραφία, επιβεβαιώνει ότι τα NPs υπάρχουν στα καλλυντικά με μέγεθος συχνά μικρότερο από 100 nm, αντιπροσωπεύοντας πιθανό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, και για το περιβάλλον. Η ανάλυση όλων των στοιχείων έδειξε ότι τα στοιχεία που απαγορεύονται από τον κανονισμό της ΕΚ συνήθως δεν υπήρχαν στα δείγματα. Στοιχεία που εμφανίζονταν στην ετικέτα βρέθηκαν στα δείγματα, όπως τα Al, Fe, Ti και Si. Όσο αφορά το Au, μόνο στις ακριβές μάρκες που υποτίθεται ότι περιείχαν Au, η ποσοτικοποίησή του ήταν δυνατή. Έτσι, με βάση τα παραπάνω, τα καλλυντικά που αναλύθηκαν βρέθηκαν σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, ασφαλή για τους καταναλωτές. (De la Calle, et al. 2017)

Οι Alqadami et al. (2017) στην εργασία τους για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε καλλυντικά λεύκανσης του δέρματος χρησιμοποίησαν πέψη με μικροκύματα ως μέθοδο προκατεργασίας δειγμάτων, ακολουθούμενη από ICP-AES. Τα διαλύματα των εξεταζόμενων ενώσεων παρασκευάστηκαν από βασικά πρότυπα διαλύματα 1000 mg l^{-1} Bi, As, Cd, Pb, Hg και Ti μεταξύ 0.01 και $1.0 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$. Συνολικά 15 δείγματα καλλυντικών λεύκανσης δέρματος αναλύθηκαν για βαρέα μέταλλα (As, Bi, Cd, Hg, Pb και Ti).

Μία ποσότητα δείγματος 0.1–0.25 g καλλυντικών μεταφέρθηκε σε δοχείο τεφλόν, για πέψη με τη βοήθεια μικροκυμάτων, όγκου 120 ml ακολουθούμενο από 5, 2 και 1 ml νιτρικού οξέος, υπεροξειδίου του υδρογόνου και υδροφθορικού οξέος, αντίστοιχα. Έπειτα, το δοχείο σφραγίστηκε, και αφέθηκε για 15 λεπτά μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Μόλις η αντίδραση ολοκληρώθηκε, το δοχείο αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, και στη συνέχεια ξεσφραγίστηκε. Το καπάκι και το εσωτερικό

τοίχωμα του δοχείου ξεπλύθηκαν προσεκτικά με απιονισμένο νερό, το οποίο προστέθηκε στο χωνευμένο διάλυμα. Το δείγμα διηθήθηκε με χαρτί Whatman No. 1 σε ογκομετρική φιάλη πολυπροπυλενίου των 50 ml, και αραιώθηκε στην απαιτούμενο όγκο με απιονισμένο νερό. Το τυφλό δείγμα παρασκευάστηκε υπό τις ίδιες συνθήκες. Το πρόγραμμα θέρμανσης της πέψης με τη βοήθεια μικροκυμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-30.

Steps	Time, min	Power, W	Temperature, °C
1	15	450	195
2	2.0	0	195
3	10	300	195
4	15	350	195

Πίνακας 3-30 Πρόγραμμα θέρμανσης της πέψης με μικροκύματα

Η ακρίβεια της μεθόδου απεικονίστηκε με τον προσδιορισμό των ποσοτήτων του συστατικού μετά από εμβολιασμό με γνωστές συγκεντρώσεις του συστατικού στο δείγμα καλλυντικού. Τα ποσοστά αναλογίας ανάκτησης υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$R = \left[\frac{\text{ποσό μετά από εμβολιασμό} - \text{ποσό πριν από εμβολιασμό}}{\text{ποσό που προστέθηκε}} \right] \times 100\%$$

Τα επιτευχθέντα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3-31.

Metal		Sample1				Sample 2		
	Found, µg	Added	Amount, µg	Recovery, %	Found, µg	Added	Amount, µg	Recovery, %
As	2.47	5.00	7.09	92.00	0.168	5.00	4.60	88.6
Bi	6.66	5.00	11.90	104.8	<LOD	5.00	4.80	96.0
Cd	<LOD	5.00	5.15	103.0	<LOD	5.00	4.72	94.4
Hg	<LOD	5.00	4.55	91.00	0.250	5.00	4.63	87.6
Pb	27.30	5.00	31.70	88.00	17.05	5.00	21.60	91.0
Ti	2.73	5.00	7.40	93.00	81.72	5.00	86.20	89.6

<LOD: below the LOD (S/N = 3).

Πίνακας 3-31 Ανακτήσεις μεταλλικών ιχνοστοιχείων (N = 3)

Τα ποσοστά ανάκτησης των βαρέων μετάλλων σε δείγματα καλλυντικών βρέθηκαν μεταξύ 87 και 105%. Τα δεδομένα που ελήφθησαν χρησιμοποιώντας διαδικασία πέψης με οξύ με την βοήθεια μικροκυμάτων συγκρίθηκαν με τα πιστοποιημένα δεδομένα και βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά. Οι πειραματικές και πιστοποιημένες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-32.

Metals	Certified concentrations	Obtained concentration	Recovery %
As	0.07 ± 0.012	0.06 ± 0.013	90
Cd	2.89 ± 0.070	2.63 ± 0.120	91
Hg	0.03 ± 0.003	0.03 ± 0.007	93
Pb	0.20 ± 0.020	0.21 ± 0.030	105

NIST SRM 1570a Spinach leaves, µg g⁻¹

Πίνακας 3- 32 Σύγκριση με πιστοποιημένα πρότυπα αναφοράς. (N= 3)

Το όριο ανίχνευσης (LOD) της προτεινόμενης μεθόδου εκτιμήθηκε με βάση την αναλογία σήματος προς θόρυβο (S/N) 3:1. Μία πολύ χαμηλή γνωστή συγκέντρωση κάθε στοιχείου (As, Bi, Cd, Hg, Pb και Ti) εμβολιάστηκε στο τυφλό δείγμα. Το LOD βρέθηκε να είναι 4.6, 7.9, 0.45, 3.8, 3.3 και 4.3 µg l⁻¹ για As, Bi, Cd, Hg, Pb και Ti, αντίστοιχα. Η ακρίβεια της προτεινόμενης μεθόδου προσδιορίστηκε από την ανάλυση οκτώ δειγμάτων (n = 8) ίδιας συγκέντρωσης 0.1 µg l⁻¹, για As, Bi, Cd, Hg, Pb και Ti. Οι ληφθείσες σχετικές τυπικές αποκλίσεις (SD) ήταν μεταξύ 1.42 και 2.5%.

Μετά τη διαδικασία πέψης του δείγματος, η προτεινόμενη τεχνική ICP-AES εφαρμόστηκε για την ανάλυση τοξικών βαρέων μετάλλων (As, Bi, Cd, Hg, Pb και Ti) σε διάφορα δείγματα καλλυντικών λεύκανσης δέρματος. Τα δείγματα και τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν σε τρεις επαναλήψεις. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσθήκης προτύπων. Για την διευκόλυνση της ορθότητας της διαδικασίας ποσοτικού προσδιορισμού της προσθήκης προτύπων, πέντε πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 20, 40, 60, 80 και 100 µg l⁻¹ παρασκευάστηκαν για να εμβολιάσουν κάθε

δείγμα. Τα γραφήματα της προσθήκης προτύπων δημιουργήθηκαν από την ένταση (Cts/s) έναντι του διαλύματος της προστιθέμενης ποσότητας και των διαλυμάτων των δειγμάτων που μελετήθηκαν, με τη χρήση λογισμικού στατιστικής MATLAB. Οι ποσότητες βαρέων μετάλλων στα δείγματα καλλυντικών λεύκανσης δέρματος, συμπεριλαμβανομένων των SD τριών επαναλήψεων φαίνεται στον Πίνακα 3-33 .

Sample	As X ± SD, μg g ⁻¹	Bi X ± SD, μg g ⁻¹	Cd X ± SD, μg g ⁻¹	Hg X ± SD, μg g ⁻¹	Pb X ± SD, μg g ⁻¹	Ti X ± SD, μg g ⁻¹
1	4.60 ± 0.04	<LOD	0.4 ± 0.010	2.10 ± 0.03	10 ± 0.13	7.2 ± 0.10
2	1.10 ± 0.01	<LOD	<LOD	<LOD	81 ± 0.75	2.0 ± 0.02
3	1.50 ± 0.02	7097 ± 70.20	<LOD	2700 ± 26.20	50 ± 0.50	42.0 ± 0.30
4	<LOD	<LOD	<LOD	9.50 ± 0.10	<LOD	139.0 ± 1.10
5	<LOD	49 ± 0.50	<LOD	0.70 ± 0.01	63 ± 0.50	122 ± 0.60
6	<LOD	<LOD	0.3 ± 0.003	<LOD	2.10 ± 0.03	2.0 ± 0.03
7	<LOD	<LOD	0.2 ± 0.003	26 ± 0.2	143 ± 0.80	1650 ± 12
8	<LOD	<LOD	0.4 ± 0.003	<LOD	1.70 ± 0.02	3.0 ± 0.03
9	1.00 ± 0.02	1539 ± 13.30	0.2 ± 0.002	0.70 ± 0.01	<LOD	2.8 ± 0.04
10	<LOD	<LOD	0.6 ± 0.010	<LOD	3.00 ± 0.03	5.0 ± 0.05
11	12.30 ± 0.07	33 ± 0.30	<LOD	<LOD	136 ± 1.10	14.0 ± 0.10
12	1.60 ± 0.02	297 ± 2.80	<LOD	4.00 ± 0.03	1.20 ± 0.01	299.0 ± 1.80
13	5.00 ± 0.10	<LOD	<LOD	104 ± 0.90	<LOD	59.0 ± 0.30
14	<LOD	<LOD	<LOD	2.00 ± 0.02	<LOD	229.0 ± 1.40
15	<LOD	<LOD	<LOD	4.00 ± 0.04	4.00 ± 0.04	8.2 ± 0.10

SD = standard deviation (n = 3) and <LOD = below LOD (S/N = 3).

Πίνακας 3-33 Ποσότητες βαρέων μετάλλων σε κρέμες λεύκανσης δέρματος.

Το As ανιχνεύθηκε σε επτά δείγματα που αναλύθηκαν και οι ποσότητες κυμαίνονταν κάτω από το LOD έως 12.30 mg kg⁻¹ δείγματος. Μεταξύ όλων των δειγμάτων, το δείγμα αρ. 11 περιείχε τις υψηλότερες ποσότητες As, ενώ η μικρότερη ποσότητα ανιχνεύθηκε στο δείγμα αρ. 9. Σύμφωνα με τον ΠΟΥ, τα επιτρεπόμενα όρια για τα φυτικά καλλυντικά είναι 10 mg kg⁻¹ δείγματος. Στην παρούσα εργασία μόνο ένα δείγμα (δείγμα αρ. 11) εντοπίστηκε να έχει As ποσό πέραν του μέγιστου αποδεκτού ορίου.

Το Bi ανιχνεύθηκε σε πέντε δείγματα, και οι ληφθείσες ποσότητες κυμαίνονταν από κάτω από το LOD έως 7097 mg kg^{-1} δείγματος. Το δείγμα αρ. 3 περιείχε την μέγιστη ποσότητα Bi, ενώ το δείγμα 5 περιείχε τη χαμηλότερη ποσότητα.

Το Cd ανιχνεύθηκε σε έξι από τα αναλυθέντα δείγματα, και οι ποσότητες κυμαίνονταν μεταξύ 0.2 και 0.6 mg kg^{-1} δείγματος. Το δείγμα αρ. 10 περιείχε τις υψηλότερες ποσότητες Cd, ενώ το δείγμα αρ. 7 περιείχε την χαμηλότερη ποσότητα. Μεταξύ 15 δειγμάτων που αναλύθηκαν, εννέα από αυτά βρέθηκαν κάτω από το LOD. Ο ΠΟΥ έχει συστήσει το επιτρεπόμενο όριο των 0.3 mg l^{-1} για Cd στα καλλυντικά. Οι ποσότητες του Cd σε 11 δείγματα ήταν κάτω από το επιτρεπόμενο όριο, όπως προτείνεται από τον ΠΟΥ.

Ο Hg ανιχνεύθηκε σε δέκα δείγματα καλλυντικών και κυμαίνονταν μεταξύ 0.7 και 2700 mg kg^{-1} . Οι συγκεντρώσεις που ελήφθησαν ήταν πολύ υψηλές και θα μπορούσαν να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Το δείγμα αρ. 3 περιείχε τις υψηλότερες ποσότητες Hg, ενώ το δείγμα αρ. 9 περιείχε την χαμηλότερη ποσότητα Hg. Σε ορισμένα δείγματα ο Hg βρέθηκε κάτω από το LOD. Το επιτρεπόμενο όριο για το Hg στα καλλυντικά έχει οριστεί ως 1 mg l^{-1} από τον ΠΟΥ. Οκτώ από τα δείγματα που αναλύθηκαν βρέθηκαν πέραν του επιτρεπόμενου ορίου του ΠΟΥ.

Ο Pb ανιχνεύθηκε σε 11 από τα συνολικά δείγματα που αναλύθηκαν, με συγκέντρωση από 1.2 έως 143 mg kg^{-1} δείγματος. Η υψηλότερη συγκέντρωση βρέθηκε στο δείγμα αρ. 7, ενώ η κατώτερη συγκέντρωση βρέθηκε στο δείγμα αρ. 12. Μόνο τέσσερα δείγματα του Pb βρέθηκαν κάτω από το LOD. Ο ΠΟΥ έχει συστήσει ως το επιτρεπόμενο όριο για το Pb, τα 10 mg l^{-1} . Σε πέντε δείγματα οι ποσότητες που ανιχνεύθηκαν ήταν πέρα από το επιτρεπόμενο όριο.

Σχετικά με τη συγκέντρωση Ti, κυμαινόταν από 2 έως 1650 mg kg^{-1} δείγματος. Στο δείγμα αρ. 7 το Ti ήταν σε αυξημένη συγκέντρωση, ενώ το δείγμα αρ. 6 ήταν αυτό με την χαμηλότερη συγκέντρωση.

Τα αποτελέσματα της εργασίας κατέδειξαν ότι τα τοξικά βαρέα μέταλλα βρέθηκαν στα καλλυντικά σε ποικίλες ποσότητες, με μερικές από αυτές να ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια

του ΠΟΥ, κάτι το οποίο μπορεί να προκαλέσει θανατηφόρες συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία. Η μέση συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στα δείγματα καλλυντικών ήταν στην περιοχή από 1-12.3 ($\mu\text{g g}^{-1}$, As), 33-7097 ($\mu\text{g g}^{-1}$, Bi), 0.2-0.6 ($\mu\text{g g}^{-1}$, Cd), 0.7-2700 ($\mu\text{g g}^{-1}$, Hg), 1.2-143 ($\mu\text{g g}^{-1}$, Pb) και 2-1650 ($\mu\text{g g}^{-1}$, Ti). Επομένως, συστήνεται να ελέγχονται όλα τα καλλυντικά λεύκανσης του δέρματος για τα επίπεδα βαρέων μετάλλων, πριν από την πώληση.

Τα αποτελέσματα από το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς με τις προτεινόμενες μεθόδους που βασίζονται στην πέψη με μικροκύματα και το ICP-AES, συμπεριλαμβανομένης της διαδικασίας προσθήκης προτύπου, επιδεικνύουν πολύ καλές τιμές ανάκτησης που κυμαίνονταν από 90 έως 105%. Με βάση τα αποτελέσματα, αυτή η μέθοδος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις ρουτίνας βαρέων τοξικών μετάλλων σε καλλυντικά προϊόντα. (Alqadami et al., 2017)

Οι Ababneh. και Al-Momani (2018) στην εργασία τους για την εκτίμηση της μόλυνσης, από τοξικά βαρέα μέταλλα, των καλλυντικών που διατίθενται στο εμπόριο στην Ιορδανία, χρησιμοποίησαν την μέθοδο ICP-OES για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των Cd, Pb, και Ni, ενώ χρησιμοποίησαν την μέθοδο US EPA Method 7473 (Θερμική αποσύνθεση, σύντηξη και AAS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Hg.

Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης των μετάλλων Ni, Pb και Cd σε συγκεντρώσεις 1000 mg L^{-1} αραιώθηκαν κατάλληλα και χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του ICP-OES πριν από τον προσδιορισμό των μετάλλων. Πρότυπα διαλύματα των 1.0 και 0.1 mg L^{-1} Hg παρασκευάστηκαν με αραιώση του συμπυκνωμένου μητρικού διαλύματος των 1000 mg L^{-1} σε υδατικό 10% HNO_3 (69%). Αυτά τα πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του αναλύτη υδραργύρου.

Τα δείγματα συμπίεστηκαν από τα σωληνάρια των κρεμών, και το πρώτο 1–2 ml πετάχτηκε. Στη συνέχεια έγινε δειγματοληψία της δεύτερης δόσης των περίπου 3–4 ml, η οποία αποθηκεύτηκε σε μικρά προπλυμένα γυάλινα φιαλίδια για περαιτέρω ανάλυση. Στη συνέχεια τα δείγματα διατηρήθηκαν στο ψυγείο στους 4 °C, έως ότου υποβληθούν σε επεξεργασία σε λιγότερο από επτά ημέρες. Για την ICP-OES 0.2-0.5 g από κάθε δείγμα

προϊόντων σε μορφή κρέμας ζυγίστηκαν σε δοχείο πορσελάνης, και οδηγήθηκαν σε κλειστό φούρνο για αποτέφρωση στους 600 °C για 2 ώρες. Στην συνέχεια η τέφρα διαλύθηκε με 1M HNO₃, χωνεύτηκε στους 100 °C για 1 ώρα, εξατμίστηκε μέχρι τον όγκο των 5 ml περίπου, και αραιώθηκε μέχρι τα 50 mL με οξινισμένο (HNO₃) απιονισμένο νερό. Οι συγκεντρώσεις των Cd, Pb και Ni στα διαλύματα δειγμάτων αναλύθηκαν με ICP-OES. Τα μήκη κύματος, σε νανόμετρα, που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε στοιχείο ήταν Cd (214.43), Pb (220.35) και Ni (231.60).

Για την δεύτερη μέθοδο τρία κλάσματα 0.1-0.3 g από το κάθε καλλυντικό προϊόν ζυγίστηκαν σε προκαθαρισμένο δοχείο Ni, και τοποθετήθηκαν στον αναλυτή. Τα δείγματα αναλύθηκαν με βάση την αρχή της θερμικής αποσύνθεσης, της σύντηξης, και της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Τα όρια ανίχνευσης (LOD) της μεθόδου υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση $LOD = 3 s/m$, όπου s είναι η τυπική απόκλιση της απόκρισης στο λευκό διάλυμα, και m είναι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης, που αντιστοιχεί σε κάθε ένα στοιχείο. Δεδομένου ότι χρησιμοποίησαν δύο μεθόδους πέψης, η υψηλότερη τιμή του s χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του LOD. Όλα τα πρότυπα και τα προϊόντα αναλύθηκαν εις τριπλούν, με κάθε μέτρηση να εκτελείται εις τριπλούν. Ένα αναλυτικό τυφλό που συμπεριλάμβανε όλα τα αντιδραστήρια εκτελέστηκε εις τριπλούν, για τον έλεγχο των παρεμβολών και της διασταυρούμενης μόλυνσης μετά από κάθε παρτίδα 20 δειγμάτων.

Λόγω της μη διαθεσιμότητας πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, ο έλεγχος της ποιότητας έγινε με εμβολιασμό αχώνευτων δειγμάτων καλλυντικών, με γνωστές συγκεντρώσεις Cd, Pb, Ni ή Hg (χρησιμοποιώντας το πρότυπα διαλύματα), και τα ποσοστά ανάκτησης που υπολογίστηκαν μετά τις αναλύσεις των δειγμάτων βρέθηκαν ότι είναι στο εύρος 94%-103% . Οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων αναφέρονται στον Πίνακα 3-34. Τα ποσοστά των προϊόντων που περιείχαν ανιχνεύσιμα επίπεδα μετάλλων (Hg, Cd, Pb και Ni) και τα ποσοστά προϊόντων με συγκεντρώσεις μετάλλων πάνω από τα επιτρεπτά όρια για τα καλλυντικά, Hg (3 ppm), Cd (3 ppm) and Pb (10 ppm) (Health Canada, 2012) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-35.

Cosmetic product	No. of samples	Metal	Range (ppm)	Average (ppm)	Median (ppm)
Facial moisturizing and hand creams	13	Hg	<DL	<DL	<DL
		Cd	<DL–2.99	1.01	0.80
		Pb	<DL 4.80	0.93	0.56
		Ni	<DL–2.81	1.22	1.31
Cleansing and sterilizing cream	5	Hg	<DL	<DL	<DL
		Cd	<DL–2.88	1.43	1.79
		Pb	<DL–4.65	2.43	2.87
		Ni	0.58–1.8	1.38	1.54
Skin lightening cream	32	Hg	<DL–26400 <DL–18.07	1008	0.66
		Cd	<DL–43.04 <DL–2.50	0.77	0.18
		Pb		2.47	0.3
		Ni		0.31	0.2

<DL: below detection limit, values of (DL/2) for each element is used in statistical calculations.

Πίνακας 3-34 Συγκεντρώσεις μετάλλων των διαφόρων κρεμών που αναλύθηκαν.

Cosmetic product	No. of samples	Metal	% of samples with detectable values	% of samples above the Canadian draft values
Facial moisturizing and hand creams	13	Hg	0	0
		Cd	69.2	0
		Pb	61.5	0
		Ni	76.9	na
Cleansing and sterilizing cream	5	Hg	0	0
		Cd	60	0
		Pb	80	0
		Ni	100	na

Skin lightening cream	32	Hg	63	34.3
		Cd	64.5	3.2
		Pb	71	6.4
		Ni	90.6	na

Πίνακας 3-35 Συγκεντρώσεις μετάλλων διαφόρων καλλυντικών κρεμών.

Το Ni βρέθηκε σε λευκαντικές κρέμες και σε ενυδατικές κρέμες προσώπου και χεριών σε ποσοστά 90.6% και 76.9% αντίστοιχα. Η χαμηλότερη μέση συγκέντρωση Pb βρέθηκε στα αντηλιακά (0.46 ppm) και στις ενυδατικές κρέμες προσώπου (0.93 ppm). Δύο κρέμες περιείχαν > 10 ppm Pb. Ένα χαμηλότερο εύρος συγκέντρωσης (0.02-6.2 ppm) είχε αναφερθεί για μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων του ίδιου τύπου προϊόντος (n = 14) (Abdel-Fattah and Pingitore, 2009). Το εύρος συγκέντρωσης Pb σε λευκαντικές κρέμες βρέθηκε από < DL έως 43.04 ppm.

Η μέση συγκέντρωση Hg ήταν 1008 ppm και εύρος < DL έως 26400 ppm στις κρέμες λεύκανσης του δέρματος. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Hg παρατηρήθηκε στις κρέμες λεύκανσης του δέρματος, επειδή ο υδράργυρος προστίθεται στις λευκαντικές κρέμες για να προκαλέσει τον αργό σχηματισμό τυροσινάσης, ενός σημαντικού καταλύτη για την παραγωγή μελανίνης. Hg ανιχνεύθηκε σε 20 (62,5%) από τις 32 κρέμες λεύκανσης δέρματος που δοκιμάστηκαν, εκ των οποίων οι 11/32 (34,4%) περιείχαν > 3 ppm Hg. Παρόμοια εύρη υψηλών συγκεντρώσεων Hg για κρέμες λεύκανσης δέρματος έχουν αναφερθεί παλαιότερα <D-2745 ppm (Alqadami et al., 2013), 0-5650 ppm (Al-Saleh and Al-Doush, 1997) και 0.005-35824 ppm (Peregrino et al., 2011). Οι λευκαντικές κρέμες αποτελούν πιθανή πηγή έκθεσης στο Hg, καθώς πάνω από το 34% των δοκιμασμένων κρεμών περιείχαν > 3 ppm Hg. (Ababneh. & Al-Momani, 2018)

Οι Rujido-Santos, et al. (2022) στην εργασία τους για την μελέτη παρουσίας μετάλλων σε ενυδατικές κρέμες, που πωλούνταν στην Ισπανία, και τον έλεγχο συμμόρφωσης αυτών με τον Κανονισμό αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (ΕΚ) και του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα καλλυντικά προϊόντα, χρησιμοποίησαν την μέθοδο ICP-MS.

Πριν από τη δειγματοληψία, το επάνω στρώμα των κρεμών αφαιρέθηκε (λόγω πιθανής οξειδωσής τους), και οι κρέμες ομογενοποιήθηκαν με πλαστική σπάτουλα. Τα δείγματα σφραγίστηκαν και διατηρήθηκαν στους 4 °C. Τα δείγματα χωνεύτηκαν με την μέθοδο της υγρής πέψης με μικροκύματα. Υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία μικροκυμάτων 800 W, σε ένα πρόγραμμα θερμοκρασίας τεσσάρων σταδίων: 1) αύξηση της θερμοκρασίας από θερμοκρασία δωματίου στους 90 °C σε 2 λεπτά, 2) αύξηση της θερμοκρασίας από τους 90 °C στους 140 °C σε 5 λεπτά, 3) αύξηση της θερμοκρασίας από τους 140 °C στους 200 °C σε 5 λεπτά, και 4) διατήρηση της θερμοκρασίας στους 200 °C για 5 λεπτά. Οι ενυδατικές κρέμες χωνεύτηκαν εις τριπλούν, και πραγματοποιήθηκε ένα τυφλό για κάθε σετ πέψεων. Μόλις ολοκληρώθηκε η πέψη, τα δείγματα και τα τυφλά αραιώθηκαν μέχρι τα 25 mL με υπερκαθαρό νερό.

Ένα διάλυμα που περιείχε 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb και U χρησιμοποιήθηκε για καθημερινή ρύθμιση των παραμέτρων της ICP-MS (θέση φακού, ροή νεφελοποίησης και τάσεις τετραπόλου), για την ενίσχυση της ευαισθησίας. Τα προϊόντα της όξινης πέψης αραιώθηκαν δέκα φορές με υπερκαθαρό νερό, πριν από τις αναλύσεις ICP-MS, εκτός από τα δείγματα C1 και C2, τα οποία αραιώθηκαν πέντε χιλιάδες φορές για την αξιολόγηση του ψευδάργυρου, και είκοσι φορές για τα υπόλοιπα μέταλλα.

Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση προσθήκης προτύπων για την αποφυγή των επιδράσεων μήτρας. Η βαθμονόμηση κάλυψε το γραμμικό εύρος 0–100 $\mu\text{g L}^{-1}$, εκτός από το αλουμίνιο και τον σίδηρο (0–5000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Οι πολυατομικές παρεμβολές ελαχιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ήλιο ως αέριο θαλάμου σύγκρουσης. Το γερμάνιο, το ύτριο, το ρόδιο και το ίνδιο χρησιμοποιήθηκαν ως εσωτερικά πρότυπα (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ σε 1% HNO_3). Τα εσωτερικά πρότυπα προστέθηκαν στα πρότυπα και τα δείγματα, χρησιμοποιώντας πλαστικό σύνδεσμο σχήματος T, πριν την εισαγωγή τους στον νεφελοποιητή.

Το όριο ανίχνευσης (LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) υπολογίστηκαν με τα κριτήρια 3σ/m και 10σ/m, αντίστοιχα, όπου σ είναι η τυπική απόκλιση έντεκα μετρήσεων ενός τυφλού (1% νιτρικό οξύ) με την ICP-MS, ενώ m είναι η κλίση της καμπύλης

βαθμονόμησης της προσθήκης προτύπων. Τα LODs και LOQs για τα μέταλλα που μελετήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 3-36.

Αναλυτικές ανακτήσεις

	LOD method ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOQ method ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\mu\text{g L}^{-1}$ Added	Mean Value (%)	RSD (%)
Li	0.00932	0.0311	0.25, 0.50, 1.0	107 ± 3	3
Be	0.00231	0.00770	0.25, 0.50, 1.0	106 ± 4	1
Al	1.01	3.37	12.5, 25.0, 50.0	100 ± 6	3
V	0.00602	0.0201	0.25, 0.50, 1.0	105 ± 4	3
Cr	0.0266	0.0887	0.25, 0.50, 1.0	110 ± 5	3
Mn	0.00623	0.0208	0.25, 0.50, 1.0	106 ± 5	1
Fe	0.171	0.571	12.5, 25.0, 50.0	105 ± 4	3
Co	0.00249	0.00829	0.25, 0.50, 1.0	106 ± 3	2
Ni	0.0323	0.108	0.50, 1.0	91 ± 3	3
Cu	0.0220	0.0734	0.50, 1.0	105 ± 4	1
Zn	0.0594	0.198	25.0, 50.0	109 ± 4	2
As	0.0235	0.0785	0.25, 0.50, 1.0	104 ± 4	3
Mo	0.00271	0.00905	0.25, 0.50, 1.0	108 ± 6	1
Ag	0.0102	0.0339	0.25, 0.50, 1.0	96 ± 2	2
Cd	0.00663	0.0221	0.25, 0.50, 1.0	99 ± 4	2
Sn	0.00757	0.0252	0.25, 0.50, 1.0	102 ± 6	2
Sb	0.0230	0.0765	0.25, 0.50, 1.0	93 ± 5	4
Ba	0.0152	0.0505	0.25, 0.50, 1.0	104 ± 5	1
Hg	0.0265	0.0885	1.0, 5.0, 10	102 ± 2	3
Pb	0.00866	0.0289	0.25, 0.50, 1.0	105 ± 4	2

Πίνακας 3-36 Επικύρωση Μεθόδου

Το χαμηλότερο LOQ ελήφθη για το βηρύλλιο ($0.00770 \mu\text{g g}^{-1}$), και το υψηλότερο για το αλουμίνιο ($3.37 \mu\text{g g}^{-1}$). Η ακρίβεια των προσδιορισμών της ICP-MS αξιολογήθηκε με την σχετική τυπική απόκλιση (RSD) έντεκα μετρήσεων ενός προϊόντος όξινης πέψης, που παρασκευάστηκε με ανάμιξη προϊόντων όξινης πέψης πολλών ενυδατικών κρεμών, και εμβολιάστηκε στο $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ για όλα τα στοιχεία, εκτός από τα Al, Fe και Zn

(εμβολιασμός στα 25 $\mu\text{g L}^{-1}$). Οι τιμές RSD κυμαίνονταν από 1-4%, (Πίνακας 3-36), κάτι που απέδειξε την υψηλή ακρίβεια των μετρήσεων της ICP-MS.

Λόγω της έλλειψης πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, η ακρίβεια των αναλύσεων της ICP-MS αξιολογήθηκε με αναλυτικές δοκιμές ανάκτησης, μετά από εμβολιασμό κλασμάτων ενός μίγματος προϊόντος όξινης πέψης, σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (0.25, 0.5 και 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ για τα ιχνοστοιχεία, και 12.5, 25 και 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ για τα Al, Fe και Zn). Οι αναλυτικές ανακτήσεις σε κάθε επίπεδο εμβολιασμένης συγκέντρωσης, υπολογίστηκαν για όλες τις αναλυόμενες ουσίες μετά από έντεκα μετρήσεις ICP-MS, και οι τιμές (91–110%) που ελήφθησαν επαλήθευσαν την ακρίβεια του ποσοτικού προσδιορισμού της ICP-MS. Ο Πίνακας 3-37 δείχνει τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που βρέθηκαν στις αναλυόμενες ενυδατικές κρέμες.

Sample Code	Li	Be	Al	V	Cr	Mn
C1	<LOD	0.00809 \pm 0.000838	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.0522 \pm 0.00439
C2	8.35 \pm 0.904	0.0825 \pm 0.00455	2176 \pm 257.7	0.173 \pm 0.0173	0.303 \pm 0.0191	10.7 \pm 0.959
C3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0934 \pm 0.00320	0.0595 \pm 0.0101
C4	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ
C5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	0.0412 \pm 0.00496
C6	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	0.0353 \pm 0.000876
C7	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ
C8	<LOD	<LOD	31.3 \pm 1.72	<LOD	<LOD	0.0636 \pm 0.00143
C9	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	0.0325 \pm 0.00288
C10	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0.213 \pm 0.00462	0.0836 \pm 0.0131
C11	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	0.0245 \pm 0.00205
C12	1.07 \pm 0.0275	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	0.0277 \pm 0.00481
C13	<LOD	<LOD	5.10 \pm 0.0212	<LOD	<LOQ	0.0418 \pm 0.00506
C14	0.0445 \pm 0.00493	<LOD	7.47 \pm 0.162	<LOD	<LOQ	0.0379 \pm 0.00281
Sample Code	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo
C1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.00 \pm 0.694	73479 \pm 3017.4	<LOQ
C2	4933 \pm 292.2	0.134 \pm 0.000803	0.559 \pm 0.0490	2.55 \pm 0.256	25455 \pm 1600.8	<LOQ
C3	1.44 \pm 0.268	0.0178 \pm 0.00131	<LOQ	0.283 \pm 0.00102	2.22 \pm 0.333	0.0162 \pm 0.00244
C4	<LOQ	<LOD	0.257 \pm 0.0414	<LOD	<LOD	<LOQ
C5	<LOD	<LOD	0.164 \pm 0.0184	0.145 \pm 0.0217	2.96 \pm 0.338	<LOQ
C6	<LOQ	<LOD	0.425 \pm 0.0261	<LOD	<LOD	<LOD
C7	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
C8	<LOD	<LOD	<LOD	0.171 \pm 0.00868	2.23 \pm 0.305	<LOD
C9	<LOD	<LOD	<LOD	0.192 \pm 0.0267	41.2 \pm 1.36	<LOD
C10	1.01 \pm 0.0774	<LOQ	<LOQ	0.102 \pm 0.00192	4.07 \pm 0.0785	<LOQ
C11	1.62 \pm 0.112	<LOD	0.501 \pm 0.0800	0.512 \pm 0.0815	8.58 \pm 0.871	0.191 \pm 0.00957
C12	<LOQ	<LOD	0.216 \pm 0.0347	0.318 \pm 0.0303	1.83 \pm 0.0884	<LOQ
C13	1.49 \pm 0.205	<LOD	<LOD	0.243 \pm 0.0360	<LOD	<LOD
C14	0.699 \pm 0.133	<LOD	<LOD	0.251 \pm 0.0350	<LOD	<LOD
Sample Code	Ag	Cd	Sn	Ba	Hg	Pb
C1	0.380 \pm 0.00959	<LOD	<LOQ	0.0601 \pm 0.00299	<LOD	0.0509 \pm 0.00354
C2	0.0859 \pm 0.00888	0.0745 \pm 0.00958	0.483 \pm 0.0147	4.84 \pm 0.384	0.0990 \pm 0.00633	0.437 \pm 0.0383
C3	2329 \pm 262.0	<LOQ	0.0388 \pm 0.00427	0.180 \pm 0.0140	0.180 \pm 0.0281	<LOD
C4	1.18 \pm 0.0710	<LOQ	<LOD	<LOD	0.107 \pm 0.0119	<LOD
C5	31.1 \pm 3.81	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ
C6	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	0.0342 \pm 0.000183
C7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0987 \pm 0.0124
C8	<LOD	<LOD	0.108 \pm 0.00121	<LOQ	<LOD	<LOD
C9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C10	<LOD	<LOQ	<LOD	0.440 \pm 0.0138	0.150 \pm 0.0272	<LOD
C11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
C12	0.0408 \pm 0.00471	<LOD	0.425 \pm 0.0434	0.680 \pm 0.0114	<LOD	<LOD
C13	<LOD	<LOD	0.130 \pm 0.00610	<LOD	<LOD	<LOD
C14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

<LOD: below LOD; <LOQ: below LOQ.

Πίνακας 3-37 Συγκέντρωση ($\mu\text{g g}^{-1}$) των μετάλλων στις εμπορικά διαθέσιμες ενυδατικές κρέμες.

Στοιχεία ή άλατα αρσενικού, αντιμονίου, βηρύλλιου, καδμίου, μόλυβδου και υδράργυρου δεν επιτρέπονται σε δείγματα καλλυντικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ωστόσο, μετρήσιμες

ποσότητες ορισμένων απαγορευμένων μετάλλων από αυτά βρέθηκαν σε ορισμένες ενυδατικές κρέμες. Το βηρύλλιο ήταν παρόν στα δείγματα C1 και C2 (0.00809 ± 0.000838 και $0.0825 \pm 0.00455 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα). Η κρέμα C2 ήταν η μόνη που περιείχε κάδμιο ($0.0745 \pm 0.00958 \mu\text{g g}^{-1}$). Ο Pb βρέθηκε να περιέχεται σε τέσσερις από τις ενυδατικές κρέμες (C1, C2, C6 και C7), και οι συγκεντρώσεις του ($0.0342\text{--}0.437 \mu\text{g g}^{-1}$) ήταν υψηλότερες από αυτές που είχαν αναφερθεί από τους Bocca, et al. (2007). Επιπλέον, οι ενυδατικές κρέμες C2, C3, C4 και C10 βρέθηκαν να περιέχουν υδράργυρο (εντός του εύρους $0.099\text{--}0.18 \mu\text{g g}^{-1}$). Από την άλλη, το αρσενικό και το αντιμόνιο δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα καλλυντικών που αναλύθηκε. Το νικέλιο (και ένας τεράστιος αριθμός ενώσεων νικελίου), το χρώμιο και πολλές ενώσεις κοβαλτίου δεν επιτρέπονται σε δείγματα καλλυντικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση, λόγω πιθανής πρόκλησης αλλεργιών. Ωστόσο, το χρώμιο βρέθηκε σε τρεις από τις κρέμες (C2, C3 και C10), το κοβάλτιο σε δύο (C2 και C3), και το νικέλιο σε έξι δείγματα (C2, C4, C5, C6, C11 και C12), με εύρη συγκέντρωσης $0.0934\text{--}0.303 \mu\text{g g}^{-1}$, $0.0178\text{--}0.134 \mu\text{g g}^{-1}$, και $0.164\text{--}0.559 \mu\text{g g}^{-1}$ για τα Cr, Co και Ni, αντίστοιχα. Οι Bocca, et al. (2007) είχαν αναφέρει παρόμοιες συγκεντρώσεις χρωμίου και κοβαλτίου σε ενυδατικές κρέμες, και χαμηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου ($0.0175\text{--}0.153 \mu\text{g g}^{-1}$).

Το αλουμίνιο και οι ενώσεις αλουμινίου χρησιμοποιούνται γιατί παρέχουν λευκαντικά χρώματα, και λειτουργίες όπως η περιποίηση του δέρματος, η σταθεροποίηση του γαλακτώματος, η αδιαφάνεια και ο έλεγχος ιξώδους. Οι κρέμες C13 και C14 βρέθηκαν να περιέχουν σχετικά παρόμοια περιεκτικότητα σε αλουμίνιο (5.1 ± 0.0212 και $7.47 \pm 0.162 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα), ενώ βρέθηκε σε υψηλότερα επίπεδα στα δείγματα C2 ($2176 \pm 257.7 \mu\text{g g}^{-1}$) και C8 ($31.3 \pm 1.72 \mu\text{g g}^{-1}$).

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή επιτρέπει τη χρήση του οξειδίου του ψευδαργύρου και του στεατικού ψευδαργύρου ως χρωστικές λεύκανσης, καθώς και το οξύ του ψευδαργύρου (χύμα και νανοσωματιδιακή μορφή) ως φίλτρο UV. Η μέγιστη συγκέντρωση οξειδίου του ψευδαργύρου είναι 25% (w/w), οποιασδήποτε μορφής. Επιπλέον, μεγάλος αριθμός ενώσεων του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται για την προστασία του δέρματος, την περιποίηση του δέρματος, την αντιμικροβιακή δράση, την αδιαφάνεια. Ωστόσο, η μέγιστη συγκέντρωση αρκετών από αυτές τις ενώσεις ψευδαργύρου καθορίζονται, όπως στην

περίπτωση του υπεροξειδίου του ψευδαργύρου ($4,0\% \text{ H}_2\text{O}_2$, παρόν ή απελευθερωμένο σε προϊόντα δέρματος), και πολλών υδατοδιαλυτών αλάτων ψευδαργύρου (οξικό, χλωριούχο, γλυκονικό και γλουταμικό που δεν υπερβαίνει το $1\% \text{ Zn}$). Από τα 14 δείγματα που αναλύθηκαν, τα 9 περιείχαν ψευδάργυρο. Τα δείγματα C1 και C2 βρέθηκαν να περιέχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου (73.479 ± 3017 και $25.455 \pm 1601 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα). Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στις υπόλοιπες ενυδατικές κρέμες κυμαίνονταν από 1.83 έως $41.2 \mu\text{g g}^{-1}$.

Αρκετές ενώσεις μαγγανίου προστίθενται στα καλλυντικά για να προσφέρουν στο δέρμα μαλακτικές και ενυδατικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 12 ενυδατικές κρέμες περιείχαν μαγγάνιο στις συνθέσεις τους, εντός του εύρους $0.0245\text{-}0.0836 \mu\text{g g}^{-1}$, (παρόμοια περιεκτικότητα σε μαγγάνιο αναφέρθηκε από τους de Paula, et al.), εκτός από την κρέμα C2, η οποία περιείχε υψηλότερη συγκέντρωση ($10.7 \pm 0.959 \mu\text{g g}^{-1}$).

Αρκετές ενώσεις λιθίου απαγορεύονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Οι κρέμες C2, C12 και C14 περιείχαν λίθιο στις συνθέσεις τους. Ειδικότερα, η συγκέντρωση λιθίου στην ενυδατική κρέμα C2 ($8.35 \pm 0.904 \mu\text{g g}^{-1}$) ήταν πολύ υψηλότερη από τα άλλα δύο δείγματα.

Το πενταοξείδιο του διβαναδίου και το εξαοξείδιο του νικελίου διβαναδίου είναι οι μόνες απαγορευμένες ενώσεις βανάδιου, και το βανάδιο ανιχνεύθηκε αποκλειστικά στην ενυδατική κρέμα C2 ($0.173 \pm 0.0173 \mu\text{g g}^{-1}$).

Ο χαλκός ανιχνεύθηκε σε 11 δείγματα και η συγκέντρωσή του ήταν κάτω από $1 \mu\text{g g}^{-1}$, εκτός από τις κρέμες C1 και C2 (5 ± 0.694 και $2.55 \pm 0.256 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα). Οι συγκεντρώσεις χαλκού που βρέθηκαν στις ενυδατικές κρέμες ήταν υψηλότερες από αυτές που είχαν αναφερθεί από τους Bocca, et al. (2007), ($0.00327\text{-}0.0512 \mu\text{g g}^{-1}$).

Ο σίδηρος βρέθηκε σε έξι δείγματα (C2, C3, C10, C11, C13 και C14) και η συγκέντρωσή του κυμαινόταν μεταξύ 0.699 και $1.62 \mu\text{g g}^{-1}$, εξαιρουμένου του δείγματος C2, το οποίο περιείχε υψηλότερη συγκέντρωση ($4933 \pm 292.2 \mu\text{g g}^{-1}$).

Ο άργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λευκαντική χρωστική, αντιμικροβιακός παράγοντας, συντηρητικό και διογκωτικό υλικό. Η χρήση του χλωριούχου αργύρου ως συντηρητικού στα καλλυντικά είναι περιορισμένη και η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι 0.004% (ως AgCl) ή 20% AgCl (w/w) εάν εναποτίθεται σε διοξείδιο του τιτανίου. Η περιεκτικότητα σε άργυρο στις κρέμες που αναλύθηκαν ποικίλλει μεταξύ 0.0408 και $1.18 \mu\text{g g}^{-1}$, εκτός από τα δείγματα C3 ($2329 \pm 262 \mu\text{g g}^{-1}$) και C5 ($31.1 \pm 3.81 \mu\text{g g}^{-1}$). Σε προηγούμενες μελέτες αποδείχθηκε ότι οι ενυδατικές κρέμες C3, C4 και C5 περιείχαν νανοσωματίδια αργύρου (Ag NPs). Παρά τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009, που αναφέρει ότι τα καλλυντικά προϊόντα που περιέχουν νανοϋλικά πρέπει να κοινοποιούνται στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή, και να αναφέρονται σαφώς στον κατάλογο των συστατικών, δεν υπήρχε ένδειξη για την παρουσία Ag NPs στις ετικέτες συστατικών των ενυδατικών κρεμών C3, C4, και C5.

Οι ενυδατικές κρέμες C3 και C11 ήταν οι μόνες κρέμες με μολυβδαίνιο (0.0162 ± 0.00244 και $0.191 \pm 0.00957 \mu\text{g g}^{-1}$, αντίστοιχα). Η μοναδική ένωση μολυβδαινίου που επιτρέπεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή είναι το ασπαρτικό μολυβδαίνιο, το οποίο έχει περιποιητικές ιδιότητες.

Αρκετές ενώσεις κασσίτερου έχουν απαγορευτεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, όπως το κασσιτερικό νικέλιο, ο διχλωριούχος διβουτυλοκασσίτερος (DBTC), ο διχλωριούχος διμεθυλοκασσίτερος, ενώσεις τριβουτυλοκασσίτερου. Οι κρέμες C2, C3, C8, C12 και C13 βρέθηκαν να περιέχουν κασσίτερο, με τη μέγιστη συγκέντρωση στο δείγμα C2 $0.483 \pm 0.0147 \mu\text{g g}^{-1}$.

Οι ενώσεις βαρίου που επιτρέπονται στα καλλυντικά είναι το θευκό βάριο (λευκαντική χρωστική, CI 77120), και άλλες έγχρωμες χρωστικές βαρίου (CI 10316, CI 12085, CI 15510, CI 15580, CI 15630, CI 15850, CI 15865, CI 15985, CI 16255, CI 17200, CI 19140, CI 42051, CI 45370, CI 45380, CI 45410 και CI 45430). Το βάριο βρέθηκε σε πέντε δείγματα (C1, C2, C3, C10, και C12), και οι συγκεντρώσεις του ήταν χαμηλότερες από $0.7 \mu\text{g g}^{-1}$, εκτός από την ενυδατική κρέμα C2, που περιείχε $4.84 \pm 0.384 \mu\text{g g}^{-1}$ βαρίου.

Συμπερασματικά, οι ενυδατικές κρέμες C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C10, C11 και C12 δεν συμμορφώνονταν με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 για τα καλλυντικά προϊόντα. Η μόνη ενυδατική κρέμα που ήταν σύμφωνη ήταν η C9. Περαιτέρω μελέτες για τις ενώσεις κασσίτερου ήταν απαραίτητες στη περίπτωση των C8 και C13, και για την ένωση λιθίου στην περίπτωση της C14, αφού αρκετές ενώσεις λιθίου και κασσίτερου απαγορεύονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. (Rujido-Santos, et al., 2022)

Οι Ali, et al. (2023) στην εργασία τους για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων σε κοινά διαθέσιμα αντηλιακά και της σχετικής εκτίμησης κινδύνου για την υγεία, χρησιμοποίησαν τις μεθόδους FAAS και ICP-AES. Δείγμα των 5 g ζυγίστηκε σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια πιπέτας, προστέθηκαν 5 ml HNO₃ (65%) και 2 ml HClO₄. Τα δείγματα ανακατεύτηκαν με τα οξέα με αναδευτήρα. Μετά την ανάμειξη, ενεργοποιήθηκε η θερμή πλάκα, και όταν η πλάκα απέκτησε θερμοκρασία περίπου 80-90 °C, τοποθετήθηκε επάνω σε αυτήν το ποτήρι ζέσεως. Όταν το διάλυμα του δείγματος ξηράθηκε και εμφανίστηκαν καφέ αναθυμιάσεις, πάλι 5 ml HNO₃ και 2 ml HClO₄ προστέθηκαν στο ποτήρι ζέσεως. Η θέρμανση άρχισε ξανά, και όταν εμφανίστηκαν λευκές αναθυμιάσεις, και το διάλυμα έγινε διαυγές, απομακρύνθηκαν τα δείγματα από την πλάκα, και αφέθηκαν να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μισή ώρα. Μετά τη διαδικασία ψύξης, το διάλυμα του δείγματος φιλτραρίστηκε, με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού Whatman σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml. Μετά τη διήθηση, το διάλυμα του δείγματος αραιώθηκε με προσθήκη απεσταγμένου νερού, έως ότου ο τελικός όγκος έφθασε τα 50 ml. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν εις τριπλούν. Συνολικά παρασκευάστηκαν 45 δείγματα για την ανάλυση βαρέων μετάλλων.

Η ανάλυση των δειγμάτων για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, As, Al και Ti) έγινε με την μέθοδο FAAS. Με την FAAS ελήφθη η συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά τα επιλεγμένα προϊόντα. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των μετάλλων, που τους επιτρέπουν να απορροφούν την ενέργεια από το φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Είναι πολύ καλή μέθοδος για ορισμένα στοιχεία. Το δυναμικό γραμμικό εύρος της είναι 10³. Η ακρίβεια της FAAS είναι περίπου 0,1% έως 1%. Είναι εύκολη στη χρήση και έχει χαμηλό λειτουργικό κόστος. Τα όρια ανίχνευσης

είναι 1–100 $\mu\text{g/l}$. Είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την ανάλυση βαρέων μετάλλων.

Τα πρότυπα των Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Al, As και Ti προετοιμάστηκαν για την ανίχνευση των βαρέων μετάλλων. Τα δείγματα στα οποία οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων υπερέβησαν τα όρια ασφαλείας αναλύθηκαν περαιτέρω με τη μέθοδο ICP-AES. Πρόκειται για μία μέθοδο που χρησιμοποιείται στον τομέα των καλλυντικών για την ανάλυση βαρέων μετάλλων. Αυτό το όργανο χρησιμοποιεί για την ανάλυση διαφορετικών διαλυμάτων δειγμάτων, το πλάσμα και το φασματοφωτόμετρο. Το όργανο ICP-AES χρησιμοποιεί φως. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ICP-AES είναι στην περιοχή των μερών ανά δισεκατομμύριο. Τα πρότυπα των Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Al, As και Ti παρασκευάστηκαν για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων.

Η περιγραφική στατιστική ανάλυση εφαρμόστηκε στις ανιχνευόμενες τιμές συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και τα αναλυτικά δεδομένα παρουσιάστηκαν ως μέσος όρος \pm SD για την ανάλυση εις τριπλούν κάθε δείγματος. Σύμφωνα με την Οδηγία 76/768/EEC της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), τα επιτρεπόμενα όρια των βαρέων μετάλλων στα καλλυντικά, και σε άλλα προϊόντα περιποίησης δέρματος είναι 0.5 ppm για το Pb, 0.5 ppm για το Cd, 1 ppm για το Cr, 0.6 ppm για το Ni, 0.25 ppm για το Ti, και 0 ppm για το As. Η χρήση As απαγορεύεται σε καλλυντικά και άλλα προϊόντα περιποίησης δέρματος. Δεν υπάρχουν επιτρεπόμενα όρια στην ΕΕ για το Al και το Zn, επειδή αυτά τα μέταλλα δεν είναι περισσότερο τοξικά από άλλα βαρέα μέταλλα. Αλλά ο US FDA ορίζει τα όρια συγκέντρωσης του Al και του Zn έως, ή λίγο περισσότερο από 20 ppm σε καλλυντικά και άλλα προϊόντα περιποίησης δέρματος. Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, As, Al και Ti) διαφορετικών αντηλιακών ανιχνεύτηκαν με την μέθοδο FAAS, που έδειξε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαφορετικών βαρέων μετάλλων. Διαφορετικές συγκεντρώσεις Pb βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Pb στα αντηλιακά στα 0.5 mg/kg. Η συγκέντρωση του Pb υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια της ΕΕ σε όλα τα δείγματα αντηλιακών. Η μέγιστη συγκέντρωση βρέθηκε στο δείγμα SB8 (5.755 ± 0.0901 mg/kg) και η ελάχιστη τιμή βρέθηκε στο δείγμα SB6 (1.020 ± 0.606).

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Cd βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Cd στα αντηλιακά στα 0.5 mg/kg. Η συγκέντρωση του Cd υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια της ΕΕ σε όλα τα δείγματα αντηλιακών. Η μέγιστη τιμή βρέθηκε στο δείγμα SB9 (2.49 ± 0.0595 mg/kg) και η ελάχιστη βρέθηκε στο δείγμα SB1 (1.219 ± 0.076).

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Ni στα αντηλιακά στα 0.6 mg/kg. Η συγκέντρωση του Ni υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια της ΕΕ σε όλα τα δείγματα αντηλιακών. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης βρέθηκε στο δείγμα SB15 (5.3 ± 0.3774 mg/kg) και η ελάχιστη τιμή βρέθηκε στο δείγμα SB3 (1.01 ± 0.60).

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Zn βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Zn στα αντηλιακά στα 20 mg/kg. Η συγκέντρωση του Zn δεν υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια του USFDA σε κανένα δείγμα αντηλιακών. Η μέγιστη συγκέντρωση βρέθηκε στο δείγμα SB4 (4.012 ± 1.5 mg/kg) και η ελάχιστη στο δείγμα SB14 (0.174 ± 0.06).

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Al βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Al στα αντηλιακά προϊόντα στα 20 mg/kg. Η συγκέντρωση του Al δεν υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια του USFDA σε κανένα δείγμα αντηλιακού. Στα δείγματα SB3, SB4 και SB15 δεν εντοπίστηκε Al. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης βρέθηκε στο δείγμα SB9 (4.74 ± 0.0989 mg/kg) και η ελάχιστη τιμή βρέθηκε στο δείγμα SB7 (0.25 ± 0.0294).

Διαφορετικές συγκεντρώσεις Ti βρέθηκαν σε διαφορετικά δείγματα των αντηλιακών. Η ΕΕ έχει ορίσει την επιτρεπόμενη συγκέντρωση Ti στα αντηλιακά προϊόντα στα 0.25 mg/kg. Η συγκέντρωση του Ti υπερέβη τα επιτρεπόμενα όρια της ΕΕ σε όλα τα δείγματα των αντηλιακών, εκτός από τα SB3, SB7, SB10, SB13 και SB15. Στα δείγματα SB3, SB7, SB10, SB13 και SB15 δεν υπήρξε ανίχνευση Ti. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης βρέθηκε στο SB9 (4 ± 0.294 mg/kg) και η ελάχιστη τιμή βρέθηκε στο SB2 (0.37 ± 0.003 mg/kg).

Σε αντίθεση με άλλα βαρέα μέταλλα, σε κανένα από τα 15 δείγματα δεν ανιχνεύθηκε Cr και As. Τα δείγματα που αναλύθηκαν και στα οποία οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων υπερέβησαν τα επιτρεπόμενα αναλύθηκαν περαιτέρω με ICP-AES. Τα αποτελέσματα των ανιχνευόμενων συγκεντρώσεων στα αντηλιακά με την μέθοδο ICP-AES δίνονται στον Πίνακα 3-38. Ali, et al. (2023)

Sample	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Ti (mg/kg)
SB1	3.511 ± 0.123	1.219 ± 0.129	1.167 ± 0.1257	0.38 ± 0.0421
SB2	4.621 ± 0.108	1.241 ± 0.0103	4.181 ± 0.424	0.37 ± 0.0050
SB3	2.71 ± 0.1543	1.31 ± 0.1648	1.01 ± 0.10	-
SB4	3.980 ± 0.1750	1.23 ± 0.00986	1.41 ± 0.0984	3.36 ± 0.151
SB5	5.041 ± 0.1407	1.608 ± 0.1137	2.40 ± 0.2261	3.15 ± 0.124
SB6	1.021 ± 1.0301	1.716 ± 0.0441	1.72 ± 0.0985	1.76 ± 0.3043
SB7	1.582 ± 0.2414	1.895 ± 0.0288	3.19 ± 0.441	-
SB8	5.761 ± 0.0901	1.817 ± 0.03298	2.591 ± 0.628	3.69 ± 0.0985
SB9	1.200 ± 0.1562	2.48 ± 0.0591	2.45 ± 0.016	4.1 ± 0.3295
SB10	1.31 ± 0.2736	1.41 ± 0.16507	1.081 ± 0.101	-
SB11	5.0391 ± 0.42	2.48 ± 0.0473	4.562 ± 0.288	1.99 ± 0.04912
SB12	3.120 ± 0.5061	1.823 ± 0.04161	4.0 ± 0.491	2.62 ± 0.2176
SB13	2.976 ± 0.2617	2.30 ± 0.10676	1.05 ± 0.05	-
SB14	1.130 ± 0.3451	1.333 ± 0.014	3.274 ± 0.1427	2.81 ± 0.0301
SB15	2.667 ± 0.4062	1.847 ± 0.02106	5.2 ± 0.3773	-

SB=Sunblock

Πίνακας 3- 38 Συγκεντρώσεις των Pb, Cd, Ni και Ti σε επιλεγμένα δείγματα (mean ± S.D).

Οι Nema et al., (2012) στην εργασία τους για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε ευρέως χρησιμοποιούμενα φαρμακευτικά βότανα στην Αγιουρβέδα, χρησιμοποίησαν την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης. Τα επιλεγμένα φαρμακευτικά φυτικά υλικά συλλέχθηκαν από τις τοπικές καλλιεργούμενες περιοχές της Δυτικής Βεγγάλης, στην Ινδία.

Τα δείγματα πλύθηκαν με καθαρό νερό και στέγνωσαν στους 40–60 °C για 5–6 ώρες. Μετά την ξήρανση, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγές δοχείο πολυαιθυλενίου. Για την ανάλυση, τα δείγματα αλέστηκαν σε λεπτή σκόνη και ξηράθηκαν στους 55–70 °C για 6–8 ώρες σε ελεγχόμενο περιβάλλον, για την απομάκρυνση της υγρασίας. Αμέσως μετά την ξήρανση, ακριβές ζυγισμένο δείγμα 3,0 g τοποθετήθηκε σε φιάλη και υποβλήθηκε σε επεξεργασία με 3 ml συμπυκνωμένου HNO₃ για 4–5 ώρες. Μίγμα HNO₃ και HClO₄ προστέθηκε αναλογία 2:1 (3 ml/g δείγματος). Το μείγμα θερμάνθηκε στους 120–130 °C για 5–6 ώρες, μέχρι να σταματήσουν οι αναθυμιάσεις και έως ότου το διάλυμα που προέκυψε να είναι διαυγές. Έπειτα, προστέθηκαν 10 ml νερού και αφού έβρασαν ξανά για 10–15 λεπτά, η ένταση μειώθηκε στο μισό, ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, και διηθήθηκε χρησιμοποιώντας φίλτρο Whatman αρ. 42. Ολόκληρο το διήθημα αραιώθηκε με νερό μέχρι τον όγκο των 50 ml. Ετοιμάστηκε επίσης ένα τυφλό για κάθε δείγμα με τον ίδιο τρόπο.

Η απορρόφηση μετρήθηκε μέσω φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης και υπολογίστηκε η συγκέντρωση διαφορετικών μετάλλων στα φυτικά δείγματα. Κάθε δείγμα αναρροφήθηκε δύο φορές και το πείραμα επαναλήφθηκε πέντε φορές. Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης, που λήφθηκε από τα πρότυπα διαλύματα διαφορετικών μετάλλων. Η συγκέντρωση των μετάλλων που ελήφθη εκφράστηκε σε μέρη ανά εκατομμύριο (Πίνακας 3-39).

Plants	Cu	Cr	Ni	Fe	Mn	Pb	As	Hg
Aloe vera	11.460 + 0.315	1.625 + 0.067	4.326 + 0.136	642.168 + 35.564	194.781 + 3.817	1.454 + 0.150	0.003 + 0.002	0.070 + 0.005
Centella asiatica	16.379 + 0.239	15.650 + 0.586	26.655 + 0.630	1626.901 + 78.114	607.630 + 21.297	3.058 + 0.154	0.395 + 0.051	0.098 + 0.007

Calendula officinalis	11.090 + 0.521	0.899 + 0.043	5.814 + 0.432	472.123 + 28.726	521.077 + 22.978	1.522 + 0.181	0.668 + 0.034	0.126 + 0.008
Cucumis sativus	12.776 + 0.345	1.122 + 0.077	2.626 + 0.139	531.196 + 28.129	118.011 + 7.504	2.249 + 0.132	0.352 + 0.028	0.060 + 0.003
Camellia sinensis	14.370 + 0.449	1.558 + 0.099	10.865 + 0.138	827.071 + 53.701	136.941 + 1.358	1.370 + 0.919	0.373 + 0.030	0.084 + 0.005
Clitoria ternatea	9.574 + 0.407	2.189 + 0.083	11.578 + 0.725	1566.690 + 63.528	276.748 + 12.134	1.133 + 0.074	0.386 + 0.033	0.243 + 0.016
Piper betel	19.613 + 0.310	1.098 + 0.089	22.153 + 0.833	839.716 + 51.523	871.884 + 45.803	2.827 + 0.171	0.094 + 0.008	0.295 + 0.176
Tagetes erecta	9.904 + 0.588	1.088 + 0.079	3.736 + 0.210	458.599 + 27.090	407.881 + 35.799	1.195 + 0.115	ND	0.051 + 0.002

AA: air:acetylene; AAS: atomic absorption spectrometer

Πίνακας 3-39 Συγκεντρώσεις μετάλλων των φαρμακευτικών φυτών με AAS

Η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα βρέθηκε εντός των προβλεπόμενων ορίων. Άλλα ιχνοστοιχεία βρέθηκαν να υπάρχουν σε σημαντική ποσότητα. Έτσι, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι τα φυτικά υλικά που συλλέγονται από τη συγκεκριμένη περιοχή είναι ασφαλή και ενδέχεται να μην προκαλούν τοξικότητα κατά την εφαρμογή τους. Τα φαρμακευτικά φυτά περιείχαν ίχνη μετάλλων, όπως ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), το μαγγάνιο (Mn), ο σίδηρος (Fe) και το νικέλιο (Ni)

καθώς και βαρέα μέταλλα, όπως το αρσενικό (As), ο μόλυβδος (Pb) και ο υδράργυρος (Hg), τα οποία υπήρχαν εντός του επιτρεπόμενου ορίου. (Nema et al., 2012)

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την τελική επιλογή μιας αναλυτικής τεχνικής είναι:

- Η απαιτούμενη αναλυτική ακρίβεια
- Η φύση και η ποσότητα του δείγματος
- Τα όρια ανίχνευσης και η περιοχή συγκεντρώσεων του αναλύτη
- Η προκατεργασία του δείγματος..
- Η δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης.
- Η πρόκληση πιθανών παρεμποδίσεων.
- Το κόστος αγοράς και λειτουργίας του εξοπλισμού.
- Η ευκολία χρήσης του εξοπλισμού.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσίασης των εργασιών είδαμε να χρησιμοποιούνται αρκετές διαφορετικές τεχνικές για τον προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε καλλυντικά, σε μορφή κρέμας. Οι τεχνικές ICP-AES, ICP-MS, FAAS, ETAAS, XRF, αποδείχθηκαν όλες κατάλληλες για τον σκοπό αυτό. Ένας συγκριτικός πίνακας με τα κύρια χαρακτηριστικά των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν εμφανίζεται παρακάτω:

	FAAS	ETAAS	ICP-OES	ICP-MS	XRF
Πολυστοιχειακή τεχνική	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι	Ναι
Ακρίβεια	0.1-1%	1-5%	<5%	<5%	1-10%
Ταχύτητα τεχνικής	15s/στοιχείο	4min/στοιχείο	30στοιχεία/min	5min όλα	15min όλα
Ευαισθησία	Μικρή	Μεγάλη	Πολύ μεγάλη	Πάρα πολύ μεγάλη	Μεγάλη
Προκατεργασία του δείγματος	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι ή ελάχιστη
Επαναληψιμότητα	Πάρα πολύ	Μέτρια	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Καλή

	καλή				
Όρια ανίχνευσης	ppm	ppb	ppb	ppt	ppm
Εύρος δυναμικής περιοχής	10^3	10^2	10^5	10^8	10^4
Χημικές παρεμποδίσεις	Πολλές	Πολλές	Λίγες	Μηδενικές	Αρκετές
Φασματικές παρεμποδίσεις	Λίγες	Λίγες	Πολλές	Λίγες	Λίγες
Επίδραση μήτρας	Μεγάλη	Μεγάλη	Ελάχιστη	Ελάχιστη	Μεγάλη
Κόστος εξοπλισμού	Χαμηλό	Μεσαίο	Υψηλό	Πολύ Υψηλό	Μεσαίο-Υψηλό
Κόστος ανάλυσης	Χαμηλό	Υψηλό	Μεσαίο	Μεσαίο-Υψηλό	Χαμηλό-Μεσαίο
Ευκολία χρήσης εξοπλισμού	Εύκολη	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια	Εύκολη
Ανάλυση Ισοτόπων	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι	Όχι

Πίνακας 4-1 Συγκριτική παρουσίαση χαρακτηριστικών των αναλυτικών μεθόδων

Μία σύνοψη των όσων παρουσιάστηκαν στις εργασίες, δηλαδή των μεθόδων προκατεργασίας των δειγμάτων, των αναλυτικών τεχνικών, και των αποτελεσμάτων τους, παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες.

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Υγρή πέψη με μικροκύματα	Salvador Bocca Bairi Alqadami Rujido-Santos	Ισχύς μέχρι 600 W, γρήγορα και ακριβή αποτελέσματα. Αποφυγή απώλειας αναλυόμενης ουσίας ή μόλυνση Πολύ καλή ανάκτηση
Υγρή πέψη	Mason Zachariadis 2009 Zachariadis 2011 De la Calle Ali Nema	Καλή ανάκτηση Καλή ανάκτηση Απλή και γρήγορη
Ξηρή πέψη	Salvador Ababneh	US EPA Method 7473 για τον Hg

Γαλακτωματοποίηση	Salvador Zachariadis	Απλή μέθοδος, απ' ευθείας και γρήγορη ανάλυση, χωρίς χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών οξέων. Υδατικά διαλύματα μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα. Δεν ήταν επαρκής λόγω του υψηλού ιξώδους των δειγμάτων και της αδιαλυτότητας
Suspension in SDS solution	De la Calle	Για τα NPs
Defatting with hexane	De la Calle	Για τα NPs. Χρονοβόρα διαδικασία. Δεν απομακρύνθηκε όλη η οργανική ουσία
Εκχύλιση CPE	Shokrollahi	Απλή, γρήγορη, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον
Καμία προκατεργασία	Melquiades Bairi	Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου

Πίνακας 4-2 Συνοπτική παρουσίαση μεθόδων προκατεργασίας δειγμάτων

ΤΕΧΝΙΚΗ	ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	ΣΧΟΛΙΑ
ICP-MS	Bocca, Bairi De la Calle Rujido-Santos	Ακριβής προσδιορισμός
DLS	De la Calle	Απλή και γρήγορη μέθοδος. Περιορισμοί λόγω έλλειψης εξειδίκευσης
SP-ICP-MS	De la Calle	Εξειδικευμένη για στοιχείο, με μεγάλη ευαισθησία
XRF	Melquiades Bairi	Πολυστοιχειακή, γρήγορη και μη καταστροφική μέθοδος Απλή, γρήγορη, οικονομική και μη καταστροφική μέθοδος, που δεν παράγει τοξικά απόβλητα
FAAS	Mason Shokrollahi Ali Nema	Απλή, ακριβής, αξιόπιστη και γρήγορη μέθοδος. Χαμηλά όρια ανίχνευσης και καλή σχετική τυπική απόκλιση
AAS	Ababneh	US EPA Method 7473 για τον Hg
ICP-OES	Salvador Zachariadis 2009 Zachariadis 2011 De la Calle Alqadami Ababneh Ali	Επαρκής για τον προσδιορισμό TiO ₂ Καλή για ταυτόχρονο ποσοτικό προσδιορισμό σε συνδυασμό με προσθήκη προτύπων Καλή για ποιοτικό έλεγχο και ανάλυση ρουτίνας, με χαμηλά όρια ανίχνευσης, Σημαντική η χρήση Υτρίου ως IS Πολύ καλή μέθοδος για αναλύσεις ρουτίνας

Πίνακας 4-3 Συνοπτική παρουσίαση χρησιμοποιούμενων αναλυτικών μεθόδων

Είδαμε στις παραπάνω εργασίες ότι σε πολλές περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν μεταλλικά στοιχεία στις κρέμες σε ποσότητες πάνω από τα επιτρεπτά όρια, και συνεπώς μια παρατεταμένη έκθεση σε αυτές τις κρέμες θα μπορούσε να αποτελέσει κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών. Σε άλλες περιπτώσεις είδαμε ότι ανιχνεύθηκαν μεταλλικά στοιχεία που δεν αναφερόντουσαν στην ετικέτα, και δεν θα έπρεπε να υπάρχουν στο προϊόν. Είδαμε επίσης περιπτώσεις μεταλλικών στοιχείων, που δεν βρέθηκαν στο προϊόν, ενώ αναφερόντουσαν στην ετικέτα και θα έπρεπε να υπάρχουν ως συστατικά για συγκεκριμένο σκοπό. Καταλαβαίνουμε λοιπόν, πόσο πολύ σημαντικός είναι ο αναλυτικός έλεγχος των καλλυντικών προϊόντων.

Από τα στοιχεία των παραπάνω πινάκων συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες αναλυτικές τεχνικές, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων στις κρέμες, ανάλογα με το είδος της κρέμας, και τα συστατικά της, τον διαθέσιμο εξοπλισμό του κάθε εργαστηρίου, και τον συγκεκριμένο στόχο της ανάλυσης.

Για παράδειγμα, σε περιπτώσεις, όπως στις αντηλιακές κρέμες, όπου τα περιεχόμενα των οξειδίων των μετάλλων που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως περισσότερα από $\geq 0,40$ wt% για το TiO_2 και $\geq 1,0$ wt% για το ZnO , για την ανίχνευση Ti και Zn , δεν χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί μια τεχνική, όπως η ICP-MS, η οποία μπορεί να ανιχνεύσει στοιχεία σε εύρη μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt). Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάλλιστα η XRF, η οποία είναι απλή, γρήγορη, οικονομική, και μη καταστροφική μέθοδος, η οποία δεν χρειάζεται προκατεργασία του δείγματος.

Αν όμως θέλουμε να ανιχνεύσουμε τοξικά μέταλλα, που μπορεί να βρίσκονται ακούσια σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μέσα στις καλλυντικές κρέμες, οι οποίες αποτελούνται από πολύπλοκη μήτρα, με πολλά οργανικά συστατικά, και με την προϋπόθεση ότι διαθέτουμε τον απαραίτητο εξοπλισμό, τότε η ICP-MS, μετά από όξινη πέψη με μικροκύματα, είναι ιδανική. Με την όξινη πέψη με μικροκύματα αποφεύγεται η απώλεια αναλυόμενης ουσίας, ή μόλυνση, και μειώνεται ο χρόνος προκατεργασίας του δείγματος. Η ICP-MS

από την άλλη είναι πολυστοιχειακή μέθοδος, η οποία επιτυγχάνει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, και δίνει ακριβείς προσδιορισμούς.

4.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ενώ στις διάφορες περιοχές υπάρχουν νομικά πλαίσια που αφορούν τα καλλυντικά ή τα συστατικά τους, δεδομένης της παγκόσμιας φύσης του εμπορίου των καλλυντικών και των πρώτων υλών τους, μία μεγαλύτερη διεθνή ενοποίηση στον τομέα αυτόν θα ήταν επιθυμητή.

Επίσης, εφόσον η καθαρότητα των πρώτων υλών και η ύπαρξη σημαντικών προσμίξεων στα καλλυντικά πρέπει να ελέγχονται τακτικά, θα πρέπει να υπάρχουν απλές, οικονομικές και γρήγορες τυπικές αναλυτικές μέθοδοι που να εφαρμόζονται αποτελεσματικά, παρά την πολυπλοκότητα της φύσης των καλλυντικών. Πολλές από τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι αργές και κουραστικές, και χρησιμοποιούν ακριβά αναλυτικά εργαλεία. Αν και μερικές από αυτές τις κατάλληλες μεθόδους μπορούν να βρεθούν σε ορισμένες δημοσιεύσεις, πρέπει μελλοντικά να εισαχθούν στη ρουτίνα της εργαστηριακής χρήσης.

Πρόοδος στην αναλυτική χημεία πρέπει να σημειωθεί και στην διαδικασία προκατεργασίας των δειγμάτων, οι οποίες πρέπει να είναι απλές, γρήγορες και με πολύ καλές ανακτήσεις.

Τέλος, θα πρέπει να παρέχονται πιστοποιημένα υλικά αναφοράς καλλυντικών για εργαστηριακή χρήση.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- Ababneh, F.A., Al-Momani, I.F. (2018). *Environ. Forensics*. 19: 134–142.
<http://dx.doi.org/10.1080/15275922.2018.1448908>
- Akash, M.S.H, Rehman, K. (2020). *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Atomic Absorption Spectroscopy. 85-102.
- Aldabe, J., Santamaria, C., Elustondo, D., Lasheras, E., Santamaria, M.J. (2013). Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters. *Analytical Methods*. 5(2): 554–559. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ay25724f>
- Ali, M., Shahzad, L., Hayyat, M.U., Sharif, F., Ghafoor, G.Z., Nasir, R. (2023). Determination of heavy metals and their associated health risk assessment in the commonly available sunblocks. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1080/03067319.2023.2173599>
- Alqadami, A.A., Naushad, M., Abdalla, M.A., Khan, M.R., Alothman, Z.A., Wabaidur, S.M., Ghfar, A.A. (2017). *IET Nanobiotechnol*. 11: 597–603.
<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0212>
- Altundag, H., Tuzen M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology* 49(11): 2800-2807.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.064>
- Amaral, C., Fialho, L., Camargo, F., Pirola, C., Nóbrega, J. (2016). Investigation of analyte losses using microwave-assisted sample digestion and closed vessels with venting. *Talanta*. 160:354-359. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.041>
- Arshad, H., Mehmood, M.Z., Shah, M.H., Abbasi, A.M. (2020). Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. *Saudi Pharm J*. 28(7):779-790. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.05.006>
- Ashino, T., Shimabukuro, H., Wagatsuma, K. (2010). Degradation Process of Graphite Furnace Estimated from the Atomic Gas Temperature of Iron in Graphite Furnace

- Atomic Absorption Spectrometry. *Materials Transactions*. 51(12):2215-2219.
<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2010180>
- Bairi, V.G., Lim, J.H., Quevedo, I.R., Mudalige, T.K., Linder, S.W. (2016). Portable x-ray fluorescence spectroscopy as a rapid screening technique for analysis of TiO₂ and ZnO in sunscreens. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*. 116: 21-27.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.11.008>
- Bal, W., Kasprzak, K.S. (2002). Induction of oxidative DNA damage by carcinogenic metals. *Toxicology Letters* 127(1-3): 55-62. [https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(01\)00483-0](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(01)00483-0)
- Barnard, T.W., Crockett, M.I., Ivaldi, J.C., Lundberg, P.L., Yates, D.A., Levine, P.A., Sauer, D.J. (1993). A Solid-state detector for ICP-OES. *Anal. Chem*. 65(9): 1231-1239.
- Baumgartner, A. (2019). Grating monochromator wavelength calibration using an echelle grating wavelength meter. *Opt. Express* 27(10):13596-13610.
<https://doi.org/10.1364/oe.27.013596>
- Beaty, R. D., Kerber, J.D. (1993). *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. (2nd ed.). The Perkin-Elmer Corporation.
- Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., eds, (2005). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. New York. Springer.
- Bednarski, T., Czerwiński, E., Moskal, P., Białas, P., Giergiel, K., Kapłon, Ł., Kochanowski, A., Korcyl, G., Kowal, J., Kowalski, P., et al. (2014). Calibration of photomultipliers gain used in the J-PET detector. *Bio-Algorithms and Med-Systems*. 10(1):13-17. <http://dx.doi.org/10.1515/bams-2013-0110>
- Bings, N.H., Bogaerts, A., Broekaert, J.A.C. (2004). Atomic spectroscopy. *Anal. Chem* 76:3313-3336
- Bocca, B., Forte, G., Petrucci, F., Cristaudo, A. (2007). Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. *J Pharm Biomed Anal*. 44(5):1197-202. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.04.031>

- Boumans, P.W.J.M. (1979). Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: Its present and future position in analytical chemistry. *Z. Anal. Chem.* 299:337–361. <https://doi.org/10.1007/BF00704968>
- Brandão, J. D. O., Okonkwo, O.J., Sehkula, M., Raseleka, R.M. (2011). Concentrations of lead in cosmetics commonly used in South Africa. *Toxicological & Environmental Chemistry.* 94(1): 1-8. <http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2011.633911>
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon.* 6(9): e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Broekaert, J. A. C. (2002). *Analytical Atomic Spectrometry with Flame and Plasma.* Weinheim Germany. Wiley-VCH.
- Brown, V.J. (2013). Metals in lip products - a cause for concern? *Environ. Health Perspect.* 121(6): a196. <https://doi.org/10.1289/ehp.121-a196>
- Carrone, G., Morzan, E., Candal, R., Tudino, M. (2021). Optimization of sample injection in TS-FF-AAS for determination of trace elements. *Microchemical Journal.* 160(A):105608. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105608>
- Carter, J.A., Barros, A.I., Nóbrega, J.A., Donati, G.L. (2018). Traditional Calibration Methods in Atomic Spectrometry and New Calibration Strategies for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Frontiers in Chemistry.* 6:504. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00504>
- Chan, T. Y. K. (2011). Inorganic mercury poisoning associated with skin-lightening cosmetic products. *Clin Toxicol (Phila)* 49(10): 886-891. <https://doi.org/10.3109/15563650.2011.626425>
- Chao, T.T., Sanzolone, R.F. (1992). Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration.* 44(1-3):65-106.
- Chaudhri, S.K., Jain, N.K., (2009). History of Cosmetics. *Asian Journal of Pharmaceutics.* 3: 164-167. <https://doi.org/10.4103/0973-8398.56292>

- Chen, L., Song, D., Tian, Y., Ding, L., Yu, A., Zhang, H. (2008). Application of online microwave sample-preparation techniques. *Trends in Analytical Chemistry*. 27(2): 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.01.003>
- Cheremisinoff, N.P. (1996). *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*. (1st ed). Noyes Publication. 43-81.
- Chiari, B.G., De Almeida, M. G. J., Correa, M.A., Isaac, V.L.B, Akyar, I. (ed.) (2012). *Latest research into Quality Control*. (1th ed). Cosmetics' Quality Control. IntechOpen. 338-357. <http://dx.doi.org/10.5772/51846>
- Dan Y., Shi H., Stephan C., Liang X.(2015). Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Microchem. J.* 122 119–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.018>.
- Das, S., Mukhopadhyay, A., Datta, S., Basu, D. (2009). Prospects of microwave processing: An overview. *Bull. Mater. Sci.* 32(1): 1–13. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-009-0001-4>
- De la Calle, I., Menta M., Klein M., Seby F. (2017). Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP-OES), *Talanta* 171: 291-306. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.002>
- De Oliveira, T.M., Augusto Peres, J, Lurdes Felsner, M., Cristiane Justi, K. (2017). Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. *Food Chem.* 229:721-725. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.143>
- Deutsch, A.N., Head, J.W., Parman, S.W., Wilson, L., Neumann, G.A., Lowden, F.(2021). Degassing of volcanic extrusives on Mercury: Potential contributions to transient atmospheres and buried polar deposits. *Earth and Planetary Science Letters*. 564:116907. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2021.116907>

- Donadt, C., Cooke, C.A., Graydon, J.A., Poesch, M.S. (2021). Mercury bioaccumulation in stream fish from an agriculturally-dominated watershed. *Chemosphere*. 262:128059. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128059>
- Draelos, Z.D. (2015). Cosmetics: the medicine of beauty. *J Cosmet Dermatol*. 14(2):91. <https://doi.org/10.1111/jocd.12146>
- Dransfield, G. P. (2000). Inorganic Sunscreens. *Radiation Protection Dosimetry*. 91(1-3):271-273. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a033216>
- Duffus, J.H. (2002). "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 74(5):793-807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- Ebdon, L., Fisher, A.S., Hill, S.J., Evans, E.H. (ed) (1998). *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. New York. Wiley.
- Ekler, K. (1963). The behavior of lead electrodes in sulphuric acid solutions. *Canadian Journal of Chemistry*. 42(6):1355-1364. <http://dx.doi.org/10.1139/v64-208>
- Elkadi, M., Pillay, A., Fok, S.C., Feghali, F., Bassioni, G., Stephen S. (2010) Depth Profiling (ICP-MS) Study of Toxic Metal Buildup in Concrete Matrices: Potential Environmental Impact. *Sustainability*. 2(10):3258-3269. <https://doi.org/10.3390/su2103258>
- EU Regulation. (2009). Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic Products.
- FD&C Act-Federal Food, Drug and Cosmetic Act. (1960). Subchapter VI-Cosmetics (Sec. 361-Adulterated Cosmetics- Sec. 362-Misbranded Cosmetics)
- Food and Drug Administration (FDA)
- Frassetto, F., Fabris, N., Miotti, P., Poletto, L. (2017). Design Study of Time-Preserving Grating Monochromators for Ultrashort Pulses in the Extreme-Ultraviolet and Soft X-Rays. *Photonics* 4(1):14. <https://doi.org/10.3390/photonics4010014>
- Frech, W., Lindberg, A.O., Lundberg, E., Cedergren, A. (1986). Atomization mechanisms and gas phase reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Z. Anal. Chem*. 323:716-725. <https://doi.org/10.1007/BF00467065>

- Halla, N., Fernandes, I.P., Heleno, S.A., Costa, P., Boucherit-Otmani, Z., Boucherit, K., Rodrigues, A.E., Ferreira, I.C.F.R., Barreiro, M.F. (2018). Cosmetics Preservation: A Review on Present Strategies. *Molecules*. 23(7):1571. <https://doi.org/10.3390/molecules23071571>
- He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol*. 19(2-3):125-140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- Hogan, C.M. (2011). Heavy Metal. The Encyclopedia of Earth. *National Council for Science and the Environment*. Washington
- Holcombe, J.A., Bass, D.A. (1988). Atomic absorption, atomic fluorescence, and flame emission spectrometry. *Analytical Chemistry*. 60(12):226R-252R. <https://doi.org/10.1021/ac00163a017>
- Hou, X., Jones, B.T. (2000). *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd. Chichester. 9468–9485
- Hu, Z., Qi, L. (2014). Sample digestion methods. (2nd ed). *Treatise on Geochemistry*. 15:87-109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6>
- Huang, Z.R., Lin, Y.K., Fang, J.Y. (2009). Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: potential uses in cosmetic dermatology. *Molecules*. 14(1):540-54. <https://doi.org/10.3390/molecules14010540>
- Hunt, L.B., Lever, F.M. (1969). Availability of the platinum metals. A survey of productive resources in relation to industrial uses. *Platinum Metals Rev*. 13(4): 126-138.
- Ivanenko, N.B., Solovyev, N.D., Ivanenko, A.A., Ganeev, A.A. (2012). Application of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry with high-frequency modulation polarization for the direct determination of aluminum, beryllium, cadmium, chromium, mercury, manganese, nickel, lead, and thallium in human blood. *Arch Environ Contam Toxicol*. 63(3):299-308. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-012-9784-1>

- Iwata, H., Shimada, K. (2013). *Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics: Technology of Skin- and Hair-Care Products in Japan*. (1st ed.) Springer. Japan.
- Izario Filho, H.J., dos Santos Salazar, R.F., da Rosa Capri, M., Capri Neto, Â., de Alcântara, M.A.K, de Castro Peixoto, A.L. (2012). *Atomic Absorption Spectroscopy*. Chapter: State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry. (1st ed). INTECH. 13-36. <http://dx.doi.org/10.5772/26076>
- Jain, J., Gauba, P. (2017). Heavy metal toxicity-implications on metabolism and health. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 8(84): (B) 452-460. <http://dx.doi.org/10.22376/ijpbs.2017.8.4.b452-460>
- Jenkins, R. (1999). *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. (2nd ed). New York. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.b05_675
- Kalagbor, I. A., Opusunju, K. (2015). A comparison study of dry and wet ashing methods used for the assessment of concentration of five heavy metals in three vegetables from Rivers State, Nigeria. *International Research Journal of Public and Environmental Health*. 2(2):16-22. <http://dx.doi.org/10.15739/irjpeh.014>
- Kale, G. (2011). *Kirk-Othmer Chemical Technology of Cosmetics*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0315191318151905.a01.pub3>
- Kaul, S., Gulati, N., Verma, D., Mukherjee, S., Nagaich, U. (2018). Role of Nanotechnology in Cosmeceuticals: A Review of Recent Advances. *J Pharm (Cairo)*. 27. <https://doi.org/10.1155/2018/3420204>
- Khalid, A., Bukhari, I., Riaz, M., et al. (2013). Determination of Lead, Cadmium, chromium, and Nickel in different brands of lipsticks. *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences (IJBAS)* 2(5): 1003-1009.
- Klaschka, U. (2016). Natural personal care products-analysis of ingredient lists and legal situation. *Environ Sci Eur*. 28(1):8. <https://doi.org/10.1186/s12302-016-0076-7>
- Lajunen, L.H.J., Peramaki P. (2004). *Spectrochemical Analysis By Atomic Absorption and Emission*. (1st ed.). Cambridge. Royal Society of Chemistry.

- Lavilla, I., Cabaleiro, N., Bendicho, C., (auths), Salvador, A., Chisvert, A. (Eds.). (2018). *Analysis of Cosmetic Products*. Main chemical contaminants in cosmetics: Regulatory aspects and analytical methods. (Second Edition). Elsevier. Amsterdam. 331-383. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63508-2.00014-X>
- Liu, K. (2019). Effects of sample size, dry ashing temperature and duration on determination of ash content in algae and other biomass. *Algal Research*. 40: 101486. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101486>
- Lozano-Grande, M.A., Gorinstein, S., Espitia-Rangel, E., Dávila-Ortiz, G., Martinez-Ayala, A.L. (2018). Plant Sources, Extraction Methods, and Uses of Squalene. *International Journal of Agronomy*. (5):1-13. <https://doi.org/10.1155/2018/1829160>
- Lucero, L.A., Suarez, F., Reyes, C. R., Etchegoyen, A.(2020). Multichannel pulsed light source with LED for photomultiplier testing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 972:164058. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2020.164058>
- L'vov, B.V., Polzik, L.K., Borodin, A.V., Dyakov, A.O., Novichikhin, A.V. (1995). Detection limits in Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 10: 703-709. <https://doi.org/10.1039/JA9951000703>
- Manahan, S. E. (2003). *Toxicological chemistry and biochemistry*. (3rd ed.). Boca Raton. Fla. Lewis Pub.
- Manfro, R.L., Ribeiro, N.F.P., Souza, M. M.V.M. (2013). Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on Al₂O₃, CeO₂ and ZrO₂. *Catalysis for Sustainable Energy*. 1:60-70. <http://dx.doi.org/10.2478/cse-2013-0001>
- Manning, T.J., Grow, W.R. (1997). Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Chemical Educator*. 2(1): 1-19. <https://doi.org/10.1007/s00897970103a>
- March, R.E., Hughes, R.J., Todd, J.F.J. (1989). *Quadropole Storage Mass Spectrometry*. New York. Wiley.

- Marshall, G., Ferreccio, C., Yuan, Y., Bates, M.N., Steinmaus, C., Selvin, S., Liaw, J., Smith, A.H. (2007). Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in Chile related to arsenic in drinking water. *J Natl Cancer Inst.* 99(12):920-8. <https://doi.org/10.1093/jnci/djm004>
- Masindi, V., Muedi, K.L. (2018). *Heavy Metals*. Environmental contamination by heavy metals. InTech. (6th ed).115-119. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- Mason, J.T.Jr. (1980). Quantitative Determination of Titanium in a Commercial Sunscreen formulation by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Pharmaceutical Sciences*.69:101
- Melber, C., Keller, D., Mangelsdorf, I., International Programme on Chemical Safety. (2002). *Palladium*. World Health Organization Geneva. 149-172.
- Melquiades, F.L., Ferreira, D.D., Appoloni, C.R., Lopes, F., Lonni, A.G., Oliveira, F.M., Duarte, J.C. (2008). Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Anal. Chim. Acta.* 613(2):135-143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.058>
- Mesko, M.F., Novo, D.R., Costa, V.C., Henn, A.S., Flores, E.M.M., (2020). Toxic and potentially toxic elements determination in cosmetics used for make-up: A critical review. *Anal Chim Acta.* (15)1098:1-26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.11.046>
- Mohammed, E., Mohammed, T., Mohammed, A. (2017). Optimization of an acid digestion procedure for the determination of Hg, As, Sb, Pb and Cd in fish muscle tissue. *MethodsX.* 4:513-523. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2017.11.006>
- Montaser, A., (Ed.), Hoboken, N.J. (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. NJ. Wiley-VCH.
- Naboychenko, S., Yefimov, N. (2018). *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. (2nd ed.). Elsevier Science. 995.
- Nations, S. P., Boyer, P.J., Love, L.A., Burritt, M.F., Butz, J.A., Wolfe, G.I., Hynan, L.S., Reisch, J., Trivedi, J.R. (2008). Denture cream: an unusual source of excess zinc, leading to hypocupremia and neurologic disease. *Neurology* 71(9): 639- 643. <https://doi.org/10.1212/01.wnl.0000312375.79881.94>

- Nehir, M., Frank, C., Aßmann, S., Achterberg, E.P. (2019). Improving Optical Measurements: Non-Linearity Compensation of Compact Charge-Coupled Device (CCD) Spectrometers. *Sensors (Basel)*. 19(12):2833. <https://doi.org/10.3390/s19122833>
- Nemal, N. K., Maity, N., Sarkar, B. K., and Mukherjee, P. K. (2014). Determination of trace and heavy metals in some commonly used medicinal herbs in Ayurveda. *Toxicology and Industrial Health* 30(10):964–968.
- Nolte, J. (2003). *ICP Emission Spectrometry: A practical Guide*. Wiley-VCH.
- Oliveira, E. (2003). Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *J. Braz. Chem. Soc.* 14(2):174-182. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200004>
- Peregrino, C.P., Moreno, M.V., Miranda, S., Rubio, A.D., Leal, L.O. (2011) Mercury levels in locally manufactured mexican skin-lightening creams. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 8 (6): 2516-2523. <https://doi.org/10.3390/ijerph8062516>
- Perez, A.L., Nembhard, M., Monnot A., Bator, D., Madonick, E., Gaffney, S.H. (2017). Child and adult exposure and health risk evaluation following the use of metal- and metalloidcontaining costume cosmetics sold in the United States. *Regul Toxicol Pharmacol.* 84:54-63. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.12.005>
- Pichler, U., Haase, A., Knapp, G., Michaelis, M. (1999). Microwave-enhanced flow system for high-temperature digestion of resistant organic materials. *Anal. Chem.* 71(18): 4050–4055. <https://doi.org/10.1021/ac9903048>
- Potts, P.J., Ellis, A.T., Kregsamere, P., Vanhoof, C., West, M., Wobrauschek, P. (2005). *Journal of Anal. Atomic Spectrometry*. 20: 1124-1154. <http://dx.doi.org/10.1039/B511542F>
- Rahman, Z., Singh, V.P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environ Monit Assess.* 191(7):419 <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>

- Rahman, Z., Singh, V.P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environ Monit Assess.* 191(7):419. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>
- Raicu, F., Vlagioiu, C., Tudor, N. (2019). Flame or furnace aa (atomic absorption) – which technique should i use in my laboratory? A basic overview of elemental analysis. Scientific Works. Series C. *Veterinary Medicine.* LXV (2):69-73
- Ray, S.J., Hieftje, G.M. (2001). Mass analyzers for inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 16(10): 1206-1216. <https://doi.org/10.1039/B102857J>
- Raza-Naqvi, S.A., Idrees, F., Sherazi, T., Anjum-Shahzad, S., Ul-Hassan, S., & Ashraf, N. (2022). Toxicology of heavy metals used in cosmetics. *J. Chil. Chem. Soc.* 67(3):5615-5622. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072022000305615>
- Roller, J., Hamadani, B.H. (2019). Reconciling LED and monochromator-based measurements of spectral responsivity in solar cells. *Appl Opt.* 58(22):6173-6181. <https://doi.org/10.1364/AO.58.006173>
- Rujido-Santos, I., Herbello-Hermelo, P., Barciela-Alonso, M.C., Bermejo-Barrera, P., Moreda-Piñeiro, A. (2022). Study Design on the Presence of Metals in Moisturisers, and Compliance with Regulation (EC) No. 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of the European Union, on Cosmetic Products. *Cosmetics.* 9(4):82. <https://doi.org/10.3390/cosmetics9040082>
- Sahin, D. (auth), Khan, M., Nascimento, G.M.Do, El-Azazy, M. (Eds.) (2020). *Modern Spectroscopic Techniques and Applications.*(1st ed.). IntechOpen. 142.
- Sainio, E.L., Jolanki, R., Hakala, E., and Kanerva, L. (2000). Metals and arsenic in eye shadows. *Contact dermatitis.* 42(1): 5–10. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0536.2000.042001005.x>
- Salvador, A., Pascual-Marti, M.C., Adell, J.R., Requeni, A., March, J.G. (2000) Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV

- sunscreen creams, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 22(2):301-306.
[https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(99\)00286-1](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(99)00286-1)
- Sauli, F. (2014). Gaseous radiation detectors: Fundamentals and Applications. *Camb. Monogr. Part. Phys. Nucl. Phys. Cosmol.* 36: 1-497.
<https://doi.org/10.1017/9781009291200>
- Sayre, R.M., Kollias, N., Roberts, R.L., Baker, A., Sadiq, I. (1990). Physical sunscreens. *J Soc Cosmet Chem.* 41(2):103–109.
- Schaffer, S. (2006). Reading Our Lips: The History of Lipstick Regulation in Western seats of Power. *Food and Drug Law Journal.* 62(1):165-225
- Scheidig F.J., Grosse-Siestrup, C., et al. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol.* 1:22.
<https://doi.org/10.1186/1745-6673-1-22>
- Schlossman, M. L. (2002). The Chemistry and Manufacture of Cosmetics: Ingredients: III. Allured Publishing Corp.
- Seby, F. (2021). Metal and metal oxide nanoparticles in cosmetics and skin care products. *Comprehensive Analytical Chemistry.* 93: 381-427
<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2021.02.009>
- Shafer, W.D., Jacobs, G. (2020). Editorial: Cobalt and Iron Catalysis. *Catalysts.* 10(1): 36. <https://doi.org/10.3390/catal10010036>
- Shahmoradi, B., Hajimirzaei, S., Amanollahi, J., Wantalla, K., Maleki, A., Lee, S.M., Shim, M.J. (2020). Influence of iron mining activity on heavy metal contamination in the sediments of the Aqyazi River. Iran. *Environ Monit Assess.* 192(8):521.
<https://doi.org/10.1007/s10661-020-08466-0>
- Shallari, S., Schwartz, C., Hasko, A., Morel, J.L. (1998). Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci Total Environ.* 209(2-3):133- 42.
- Siedlewicz, G., Korejwo, E., Szubska, M., Grabowski, M., Kwasigroch, U., Beldowski, J. (2020). Presence of mercury and methylmercury in Baltic Sea sediments, collected in ammunition dumpsites. *Mar Environ Res.* 162:105158.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105158>

- Siva Sai Kiran, B., Raja, S. (2017). A Review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Icp-Oes) with a Special Emphasis on its Applications. *Der Pharmacia Lettre*. 9(10):44-54
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S. (2005). *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*. Αθήνα. Κωσταράκη.
- Stoeppler, M. (ed.) (1992). *Hazardous Metals in the Environment*. (1st ed.). Elsevier. 177-219
- Sukender, K., Jaspreet, S., Sneha, D., Munish, G. (2012). AAS Estimation of Heavy Metals and Trace elements in Indian Herbal Cosmetic Preparations. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2(3):46-51.
- Tavares, T.R.; Nunes, L.C.; Alves, E.E.N.; Almeida, E.d.; Maldaner, L.F.; Krug, F.J.; Carvalho, H.W.P.d.; Molin, J.P. (2019). Simplifying Sample Preparation for Soil Fertility Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry. *Sensors*. 19, 5066. <https://doi.org/10.3390/s19235066>
- Taylor, H.E. (2001). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Practices and Techniques*. San Diego. CA. Elsevier.
- Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS: Part 3, The Plasma Source. *Spectroscopy*. 16(6):26-30
- Thomas, R.A. (2003). *Practical Guide to ICP-MS*. 33. New York. Marcel Dekker.
- Townshend, A., Worsfold, P.J, Poole, C.F. (eds.) (2005). *Encyclopedia of Analytical Science*. (2nd ed). Elsevier. 113-126.
- Van Grieken, R.E., Markowicz, A.A, eds, (2002). *Handbook of X-Ray Spectrometry*. (2nd ed). New York. Marcel Dekker.
- Van Loon, A.J. (1980). *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*. (1st ed.). Elsevier. 3-348
- Varma, A. (1990). *CRC Handbook of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*. CRC Press.

- Wang, J.P., Cho, W. D. (2009). Oxidation Behavior of Pure Copper in Oxygen and/or Water Vapor at Intermediate Temperature. *ISIJ International*. 49(12):1926-1931. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.49.1926>
- Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y., Shammass, N.K. (2009). *Heavy Metals in the Environment*. (1th ed). CRC Press.18-22.
- Watson, J.T. (1997). *Introduction to Mass Spectrometry*. (3rd ed.). New York. Lippincott-Raven.
- Welz, B., Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry*. (3rd Ed.). Wiley VCH. New York.
- Wendt R.H, Fassel V.A. (1965). Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source. *Anal. Chem.* 37(7): 920–922. <https://doi.org/10.1021/ac60226a003>
- Whittaker, J.W. (1999). Oxygen reactions of the copper oxidases. *Essays Biochem.* 34:155-72. <https://doi.org/10.1042/bse0340155>
- Winge, R.K., Fassel, V.A., Peterson, V.J., Floyd, M.A. (1985). Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information. (3rd ed). Netherlands. Elsevier.
- Witkowski, J.A., Parish, L.C. (2001). You’ve come a long way baby: a history of cosmetic lead toxicity. *Clin Dermatol.* 19(4):367-70. [https://doi.org/10.1016/s0738-081x\(01\)00196-1](https://doi.org/10.1016/s0738-081x(01)00196-1)
- Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C.F. (eds.) (2019). *Encyclopedia of Analytical Science*. (3th ed). Elsevier. 129-136.
- Wysocka, I., Hupka, J., Rogala, A. (2019). Catalytic Activity of Nickel and Ruthenium–Nickel Catalysts Supported on SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and MgAl₂O₄ in a Dry Reforming Process. *Catalysts*. 9(6): 540. <https://doi.org/10.3390/catal9060540>
- Yao, M., Wang, D., Zhao M. (2015). Element Analysis Based on Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. *Advances in Materials Science and Engineering*. 1-7. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/290593>

- Zachariadis, G.A., Sahanidou, E. (2009). Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 50(3): 342-348. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.05.003>
- Zachariadis, G.A., Sahanidou E. (2011). Analytical performance of a fast multi-element method for titanium and trace elements determination in cosmetics and pharmaceuticals by ICP-AES. *Open Chemistry.* 9:213-217. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0149-1>.
- Zhang, C. (2006). Common Operations and Wet Chemical Methods in Environmental Laboratories. Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis. John Wiley & Sons, Inc. 127-158. <https://doi.org/10.1002/9780470120682.ch6>
- Κουτσελίνης, Α. (2004). Τοξικολογία. Αθήνα. Εκδόσεις: Παρισιάνου Α.Ε.
- Μπελτέ, Ο. Α. (2015). *Φαρμακευτική Τεχνολογία I & II*. Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών Και Εκδόσεων «Διόφαντος». Αθήνα. 17-25.
- Παπαϊωάννου, Γ. Θ., (2006). *Κοσμητολογία: Συστατικά-Παρασκευή-Χρήση καλλυντικών*. Αθήνα. Εκδόσεις: Γ. Γκέλμπεσης.
- Στρατής, Ι., Ζαχαριάδης, Γ., Σαμανίδου, Β., Θεοδωρίδης, Γ. (2004). *Ειδικές Μέθοδοι Διαχωρισμού και Χημικής Ανάλυσης*. (1η έκδοση). Εκδόσεις ΖΗΤΗ. 20-193
- Ζωίδης, Γ. (2015). *1278-Πρώτες Ύλες Καλλυντικών Προϊόντων*. Προγράμματα Συμπληρωματικής Εκπαίδευσης. ΕΚΠΑ

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.