

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Ανάπτυξη μεθοδολογιών χαρακτηρισμού και
ταυτοποίησης πετρελαϊκών ρυπαντών στο περιβάλλον

Μαστροσαββάκη Ειρήνη
Διπλωματική Εργασία

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ν. Πασαδάκης (Επιβλέπων)

Καθηγητής Ν. Καλλίθρακας-Κόντος

Δρ. Ε. Αντωνίου (ΕΔΙΠ)

Χανιά, Φεβρουάριος 2025

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλώνει απόλυτη αποδοχή του κειμένου του συγγραφέα από την εξεταστική επιτροπή.

Στον παππού μου.

τον μεγαλύτερο υποστηρικτή μου, που δεν πρόλαβε να βιώσει αυτή τη στιγμή μαζί μου

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πασαδάκη Νικόλαο για την καθοδήγηση, την ανάθεση του θέματος αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Την κ. Χαμηλάκη Ελένη και τη Σελέκου Κωνσταντίνα για την καθοδήγηση τους στο εργαστηριακό κομμάτι της εργασίας και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω το Ινστιτούτο Γεωενέργειας για την παραχώρηση του φασματοσκοπικού εξοπλισμού και τη δυνατότητα διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας στο εργαστήριο του.

Επίσης, τον κ. Καλλίθρακα - Κόντο και την κ. Αντωνίου που δέχθηκαν να συμπληρώσουν την τριμελής εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσουν την εργασία.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στο ίδρυμα Σταματίου, με έδρα την Ρόδο, για την οικονομική στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια μέσω των υποτροφιών τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια και στους φίλους μου που αποτέλεσαν για μένα στήριγμα σε όλο αυτό το ταξίδι των φοιτητικών μου χρονών και δεν έπαψαν να πιστεύουν σε εμένα.

Περίληψη

Οι διαρροές του πετρελαίου στο περιβάλλον, αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα είδη ρύπανσης του οικοσυστήματος, επηρεάζοντας το έδαφος, τους υδάτινους πόρους και την ατμόσφαιρα. Μέσω των πετρελαϊκών ρυπαντών που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια και ειδικότερα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) μπορούν επίσης να προκληθούν μεγάλης εμβέλειας προβλήματα στη δημόσια υγεία λόγω της τοξικότητας αυτών. Η ταυτοποίηση και η διευθέτηση του προβλήματος απαιτεί ένα συνδυασμό αναλυτικών φυσικοχημικών μεθόδων, που υπάγονται στην μεθοδολογία του χημικού αποτυπώματος (chemical fingerprinting).

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής ήταν η ανάπτυξη μεθοδολογιών με σκοπό το χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση πετρελαϊκών ρυπαντών, από άγνωστα δείγματα προερχόμενα από γεωτρήσεις παρακολούθησης (monitoring wells) μέσα σε περιβάλλον δυλιστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν οι αναλυτικές τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας GC-MS και η φασματοσκοπία φθορισμού, σε 14 καθαρά δείγματα πετρελαϊκών κλασμάτων και 10 άγνωστα δείγματα από τις γεωτρήσεις. Η ταυτοποίηση αυτή λαμβάνει χώρα αξιοποιώντας τα χαρακτηριστικά της χημικής σύστασης των δειγμάτων, εστιάζοντας κυρίως στον φθορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs).

Η ελαϊκή φάση κάθε δείγματος υποβλήθηκε πρώτα σε ανάλυση αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με την χημική σύσταση και την κατανομή των αρωματικών υδρογονανθράκων και των κανονικών αλκανίων, αλλά και για την ηλικία των διαρροών από όπου προήλθαν τα άγνωστα δείγματα. Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού, εστιάζοντας στον φθορισμό των αρωματικών συστατικών κάθε δείγματος για διάφορα μήκη κύματος. Τέλος, με χρήση πολυμεταβλητών τεχνικών και συγκεκριμένα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA) πραγματοποιήθηκε ταξινόμηση όλων των δειγμάτων αλλά και συσχέτιση των αγνώστων με τα καθαρά πετρελαϊκά προϊόντα.

Λέξεις Κλειδιά: Χημικό αποτύπωμα πετρελαίου, πετρελαϊκοί ρυπαντές, φασματοσκοπία φθορισμού, αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας

Abstract

Petroleum spills to the environment are one of the most important types of pollution of the ecosystem, affecting soil, water resources and the atmosphere. Through the oil pollutants released during the spill, and especially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), they can also cause major public health problems due to their toxicity. Identifying and addressing the problem requires a combination of analytical physicochemical methods, which fall under the chemical fingerprinting methodology.

The aim of this thesis was to develop methodologies for the characterization and identification of petroleum contaminants from unknown samples from monitoring wells in a refinery environment. In particular, the analytical techniques of gas chromatography-mass spectrometry GC-MS and fluorescence spectroscopy were developed on 14 clean samples of oil fractions and 10 unknown samples from the wells. This identification takes place by exploiting the chemical composition characteristics of the samples, focusing mainly on the fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

The oil phase of each sample was first subjected to gas chromatography-mass spectroscopy analysis to extract information on the chemical composition and distribution of aromatic hydrocarbons and normal alkanes, and on the age of the leaks from which the unknown samples originated. Secondly, the method of fluorescence spectroscopy was applied, focusing on the fluorescence of the aromatic components of each sample for different wavelengths. Finally, using multivariate techniques, in particular principal component analysis (PCA), a classification of all samples and a correlation of the unknowns with pure petroleum products was performed.

Keywords: Petroleum Fingerprinting, Petroleum Contaminants, Fluorescence Spectroscopy, Gas Chromatography - Mass Spectrometry

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	iv
Abstract	v
Κατάλογος Εικόνων	viii
Κατάλογος Διαγραμμάτων	ix

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ – CHEMICAL FINGERPRINTING..... 1

1.1 Ορισμός χημικού αποτυπώματος πετρελαίου	1
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το χημικό αποτύπωμα του πετρελαίου.....	1
1.3 Τα πετρελαϊκά προϊόντα κατά τη διαρροή τους στο περιβάλλον.....	2
1.4 Βιοδείκτες.....	4
1.5 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	4
1.5.1 Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες	5
1.6 Είδη αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται στο χημικό αποτύπωμα	5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΥΡΕΣΗΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ .. 6

2.1 Αέρια Χρωματογραφική Ανάλυση (Gas Chromatography – GC).....	6
2.2.1 Αρχή λειτουργίας και Οργανολογία	7
2.2 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry – MS)	10
2.2.1 Οργανολογία φασματογράφου μάζας.....	11
2.2.2 Αρχή λειτουργίας.....	12
2.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)	15
2.3.1 Αρχή λειτουργίας GC-MS	15
2.3.2 Χημικό αποτύπωμα με τη μέθοδο GC-MS.....	17
2.4 Φασματοσκοπία φθορισμού (Fluorescence Spectroscopy).....	18
2.4.1 Θεωρία Φθορισμού.....	18
2.4.2 Οργανολογία και αρχή λειτουργίας.....	22
2.4.3 Η χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού στο χημικό αποτύπωμα.....	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ 29

3.1 Εισαγωγή.....	29
3.2 Περιγραφή καθαρών δειγμάτων.....	29
3.3 Αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας GC-MS.....	31
3.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού.....	32

3.5 Προετοιμασία διαλυμάτων	33
3.6 Φασματοσκοπία φθορισμού	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ – ΟΠΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	35
4.1 Γενικές πληροφορίες	35
4.2 Οπτική εξέταση δειγμάτων από τα δεδομένα της αέριας χρωματογραφίας	36
4.2.1 Οπτική εξέταση καθαρών δειγμάτων	36
4.2.2 Οπτική εξέταση άγνωστων δειγμάτων	47
4.3 Οπτική εξέταση δειγμάτων από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας φθορισμού	57
4.3.1 Οπτική εξέταση καθαρών δειγμάτων	57
4.3.2 Οπτική εξέταση αγνώστων δειγμάτων	66
4.4 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα οπτικού χαρακτηρισμού.....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ – PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA)	87
5.1 Ανάλυση κύριων συνιστωσών	87
5.2 Κύριες συνιστώσες.....	87
5.3 Υπολογισμός πρώτων συνιστωσών.....	88
5.3.1 Διαδικασία υπολογισμού κύριων συνιστωσών.....	88
5.4 Διαγράμματα PCA – Αποτελέσματα αναλύσεων.....	92
5.5 Αποτελέσματα ανάλυσης PCA για τα δεδομένα της φασματοσκοπίας φθορισμού.	92
5.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα δεδομένα του GC-MS.....	95
5.7 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις αναλύσεων.....	99
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	102

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1 Παραγόμενα κλάσματα πετρελαίου, σημεία βρασμού και χρήσεις τους.....	3
Εικόνα 2.1 Διάταξη αέριου χρωματογράφου	8
Εικόνα 2.2 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας.....	9
Εικόνα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων του φασματογράφου μαζών.....	12
Εικόνα 2.4 Τυπικό φάσμα μαζών	14
Εικόνα 2.5 Παράδειγμα διάταξης GC-MS	16
Εικόνα 2.6 Τυπικό χρωματογράφημα TIC	17
Εικόνα 2.7 Διάγραμμα Perrin - Jablonski.....	19
Εικόνα 2.8 Ιδανικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής.....	21
Εικόνα 2.9 Βασικά μέρη ενός φασματογράφου φθορισμού.....	23
Εικόνα 3.1 Δείγματα diesel marine χρώματος μωβ και γκρι.....	30
Εικόνα 3.2 Διάταξη GC - MS του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων.....	31
Εικόνα 3.3 Δεδομένα και αποτελέσματα UV-Vis. Πάνω για ντίζελ, κάτω για βενζίνη	32
Εικόνα 3.4 Φασματοφθοροφωτόμετρο Shimadzu RF-6000	33
Εικόνα 4.1 Χρωματογράφημα TIC νάφθας.....	36
Εικόνα 4.2 Χρωματογραφήματα δειγμάτων βενζίνης TIC (α) UNL95, (β) UNL98, (γ) UNL100	37
Εικόνα 4.3 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων βενζίνης m/z 85 ion.....	38
Εικόνα 4.4 Χρωματογραφήματα δειγμάτων κηροζίνης TIC. (a) TK4, (b) TK7, (c) 736.....	39
Εικόνα 4.4 Χρωματογραφήματα δειγμάτων κηροζίνης TIC. (a) TK4, (b) TK7, (c) 736.....	39
Εικόνα 4.5 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων κηροζίνης m/z 85 ion	40
Εικόνα 4.6 Χρωματογραφήματα TIC diesel (a) 716, (b)718, (c)TK30, (d)TK47, (e)TK51 ..	41
Εικόνα 4.7 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων diesel marine από την ανάλυση GC-MS, m/z 85 ion (a) 716, (b) 718, (c) TK47	42
Εικόνα 4.8 Κανονικοποιημένα δεδομένα diesel auto και diesel navy m/z 85 ion.....	43
Εικόνα 4.9 Κανονικοποιημένα δεδομένα m/z 85 ion δειγμάτων diesel marine και auto	44
Εικόνα 4.10 Χρωματογραφήματα TIC δειγμάτων crude oil (a) 755, (b) TK58.....	45
Εικόνα 4.11 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PK27.....	47
Εικόνα 4.12 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW01	48
Εικόνα 4.13 Χρωματογράφημα TIC δείγματος BP1	49
Εικόνα 4.14 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW16	50
Εικόνα 4.15 Χρωματογράφημα TIC δείγματος MP10.....	51
Εικόνα 4.16 Χρωματογράφημα TIC δείγματος MW4-6	52
Εικόνα 4.17 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW10-5	53
Εικόνα 4.18 Χρωματογράφημα TIC δείγματος X03.....	54
Εικόνα 4.19 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PK41.....	55
Εικόνα 4.20 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PY19.....	56
Εικόνα 5.1 Αναπαράσταση διακύμανσης των κύριων συνιστωσών.....	88
Εικόνα 5.2 Γεωμετρική αναπαράσταση κύριων συνιστωσών.....	89
Εικόνα 5.3 Σύγκριση χρωματογραφημάτων Diesel 718 και PK41	96
Εικόνα 5.4 Σύγκριση χρωματογραφημάτων Diesel 718 και PK27	96
Εικόνα 5.5 Σύγκριση Χρωματογραφημάτων Diesel 718, UNL100, PY19	97
Εικόνα 5.6 Σύγκριση χρωματογραφημάτων UNL100, Diesel 718 και BP1	97

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4.1 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος νάφθας.....	57
Διάγραμμα 4.2 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων βενζίνης.....	58
Διάγραμμα 4.3 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων κηροζίνης	59
Διάγραμμα 4.4 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων ντίζελ.....	60
Διάγραμμα 4.5 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel marine	61
Διάγραμμα 4.6 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel navy και auto	62
Διάγραμμα 4.7 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel marine και auto	63
Διάγραμμα 4.8 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων αργού πετρελαίου.....	64
Διάγραμμα 4.9 Φασματογράφημα δείγματος PK27.....	66
Διάγραμμα 4.10 Σύγκριση φασματογραφήματος φθορισμού PK27, Diesel και Κηροζίνης...	67
Διάγραμμα 4.11 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW01	68
Διάγραμμα 4.12 Σύγκριση φάσματος diesel και δείγματος RW01	69
Διάγραμμα 4.13 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος BP1	70
Διάγραμμα 4.14 Σύγκριση φασμάτων BP1, βενζίνης και Diesel.....	71
Διάγραμμα 4.15 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW16	72
Διάγραμμα 4.16 Σύγκριση φασμάτων RW16, βενζίνης και Diesel.....	73
Διάγραμμα 4.17 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος MP10.....	74
Διάγραμμα 4.18 Σύγκριση φασμάτων MP10, Diesel και Κηροζίνης.....	75
Διάγραμμα 4.19 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος MW4-6.....	76
Διάγραμμα 4.20 Σύγκριση φασμάτων MW4-6, Diesel και Νάφθας.....	77
Διάγραμμα 4.21 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW10-5.....	78
Διάγραμμα 4.22 Σύγκριση φασμάτων RW10-5 και κηροζίνης.....	79
Διάγραμμα 4.23 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος X03	80
Διάγραμμα 4.24 Σύγκριση φασμάτων X3, Diesel και Κηροζίνης.....	81
Διάγραμμα 4.25 Φασματογράφημα φθορισμού	82
Διάγραμμα 4.26 Σύγκριση φασμάτων PK41, Diesel και Κηροζίνης	83
Διάγραμμα 4.27 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος PY19	84
Διάγραμμα 4.28 Σύγκριση φασμάτων PY19, Νάφθα και Κηροζίνης	85
Διάγραμμα 5.1 Ανάλυση PCA καθαρών δειγμάτων.....	93
Διάγραμμα 5.2 Ανάλυση PCA καθαρών και άγνωστων δειγμάτων	94
Διάγραμμα 5.3 Μεγέθυνση διαγράμματος στην περιοχή των ελαφρών κλασμάτων	95

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ – CHEMICAL FINGERPRINTING

1.1 Ορισμός χημικού αποτυπώματος πετρελαίου

Η μεθοδολογία χημικού αποτυπώματος του πετρελαίου (chemical fingerprinting) αφορά τον προσδιορισμό και τη σύγκριση διαγνωστικών χαρακτηριστικών (προτύπων) μεταξύ δειγμάτων πετρελαίου (-ειδών) και δειγμάτων από περιοχές ή οργανισμούς που έχουν υποστεί επίδραση από διαρροές πετρελαίου. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στις διαρροές πετρελαίου στο περιβάλλον με στόχο την ταυτοποίηση της πηγής των πετρελαϊκών ρυπαντών, του χρονικού πλαισίου που έγινε, την διαδρομή εξάπλωσης της καθώς και των φυσικοχημικών αλλοιώσεων που έχει υποστεί.

Με βάση την προέλευση της διαρροής η εφαρμογή της μεθόδου κατηγοριοποιείται σε δύο περιπτώσεις, σε διαρροή άγνωστης προέλευσης και σε διαρροή γνωστής προέλευσης. Και για τις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται όμοιες αναλυτικές τεχνικές και εργαλεία, αλλά διαφέρουν οι στόχοι και η μεθοδολογία οργάνωσης της έρευνας. Η ανάλυση αποσκοπεί στον προσδιορισμό της «κύριας» πηγής που ενέχεται στη διαρροή και συνίσταται στη συγκριτική εξέταση του δείγματος της διαρροής με αντίστοιχα δείγματα από όλες (κατά το δυνατόν) τις πιθανές πηγές.

1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το χημικό αποτύπωμα του πετρελαίου

Η τελική μορφή που παίρνουν τα πετρελαιοειδή στις διαρροές στο περιβάλλον καθώς και τα αποτελέσματα που θα δώσει μια ανάλυση fingerprinting, εξαρτώνται από μια ακολουθία επιδράσεων από διάφορους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες μεγάλες κατηγορίες:

- i. **Πρωτογενείς παράγοντες:** σχετίζονται με την γεωλογική ιστορία και το χρονοδιάγραμμα της δημιουργίας του δείγματος. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την χημική σύσταση. Κυριότεροι από αυτούς είναι ο τύπος της πρόδρομης οργανικής ύλης, η θερμική διαδρομή ωρίμανσης

του πετρελαίου, οι επιδράσεις κατά την μετανάστευση του και οι φυσικοχημικές μεταβολές κατά την αποθήκευση του στον ταμιευτήρα.

Συνήθως, οι πρωτογενείς παράγοντες προσδιορίζονται από τους βιοδείκτες του πετρελαίου, οι οποίοι αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές ομάδες υδρογονανθράκων στο πετρέλαιο που εμπλέκονται στην εύρεση του χημικού αποτυπώματος.

- ii. **Δευτερογενείς παράγοντες:** είναι συσχετισμένοι με τα στάδια επεξεργασίας - διύλισης και μετασχηματισμού στα οποίο υπόκεινται το πετρέλαιο, και ειδικότερα με την επίδραση των φυσικοχημικών διεργασιών σε αυτό. Τέτοιοι παράγοντες είναι η απόσταξη και ο διαχωρισμός σε κλάσματα, οι χημικές διεργασίες μετατροπής στο διυλιστήριο, ο εξευγενισμός των τελικών προϊόντων και η μείξη τους. Ο συνδυασμός των πρωτογενών και των δευτερογενών παραγόντων, καθορίζουν το χημικό αποτύπωμα των εμπορικών προϊόντων.

Συνολικά, οι δευτερογενείς παράγοντες περιγράφουν την επίδραση των φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται σε όλα τα στάδια μετασχηματισμού από ορυκτά καύσιμα σε πετρελαϊκά προϊόντα έτοιμα για χρήση.

- iii. **Τριτογενείς παράγοντες:** αναφέρονται στις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον που έχει πραγματοποιηθεί η διαρροή και πώς αυτές επηρεάζουν τα πετρελαϊκά δείγματα. Τέτοιοι παράγοντες είναι η θερμοκρασία (οδηγεί σε επιλεκτική εξάτμιση), η παρουσία νερού (οδηγεί σε επιλεκτική διάλυση), η παρουσία μικροοργανισμών και η ανάμειξη του πετρελαίου με συστατικά όμοια με των δικών του, αλλά αυτόχθονης προέλευσης στο περιβάλλον της διαρροής.

1.3 Τα πετρελαϊκά προϊόντα κατά τη διαρροή τους στο περιβάλλον

Τα κυριότερα προϊόντα του πετρελαίου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες κλασμάτων βάσει της χημικής τους σύστασης: τα ελαφριά, τα μεσαία και τα βαριά κλάσματα. Στα ελαφριά κλάσματα κατατάσσεται η βενζίνη, στα μεσαία κλάσματα ανήκουν τα διάφορα είδη ντίζελ και κηροζίνης, και τέλος τα βαριά υπολειμματικά καύσιμα.

Number of carbons	Boiling point range	Uses
1–4	0–30°C	Bottled and natural gas
5–10	30–180°C	Gasoline
10–16	180–260°C	Kerosene for home heaters, jet fuel
16–60	260–350°C	Diesel fuel, feedstock for cracking
>60	350–575°C	Motor oil, feedstock for cracking
>70	>490°C	Candles, fuel oil for ships and power stations
>80	>580°C	Roofing tar, road tar

Εικόνα 1.1 Παραγόμενα κλάσματα πετρελαίου, σημεία βρασμού και χρήσεις τους

Τα ελαφριά κλάσματα και ειδικά η βενζίνη έχει τη δυσκολότερη ταυτοποίηση στο περιβάλλον καθώς τα πτητικά συστατικά που περιέχει εξατμίζονται γρήγορα αλλά και λόγω της εύκολης διάλυσης των συστατικών της στο νερό. Συνεπώς, η ταυτοποίηση της βενζίνης στηρίζεται σε πρόσθετα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή της.

Σημαντικό ρόλο στις διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων έχουν τα μεσαία κλάσματα του πετρελαίου, όπως τα διαφόρων ειδών ντίζελ και κηροζίνης, καθώς παράγονται σε υψηλές ποσότητες. Τα περισσότερα από αυτά παράγονται ως κλάσματα απόσταξης και με βάση τα σημεία βρασμού, επηρεάζεται η χημική σύσταση και κατανομή των ομάδων συστατικών τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι βιοδείκτες που εκλούνται στις περιοχές C13 – C16 και C20 - C26 να μην μπορούν να αξιοποιηθούν για την ταυτοποίηση της πηγής ρύπανσης.

Τα υπολειμματικά καύσιμα (residual fuels) είναι τα βαρύτερα κλάσματα και χρησιμοποιούνται σε καυστήρες σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε κινητήρες πλοίων. Η χημική τους σύνθεση αποτελείται από τις κυριότερες ομάδες βιοδεικτών (π.χ. χοπάνια, στεράνια) και είναι η ταυτοποίησή τους είναι ευκολότερη από αυτή των ελαφρύτερων κλασμάτων.

Όμως, δεν μπορούν να αποδώσουν την ταυτοποίηση της τροφοδοσίας (αργό πετρέλαιο) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά την απόσταξη, η οποία αλλοιώνει ορισμένους βιοδείκτες.

1.4 Βιοδείκτες

Οι βιοδείκτες είναι σύνθετες οργανικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και δευτερευόντως από άλλα οργανικά στοιχεία, όπως άζωτο και οξυγόνο. Εντοπίζονται κυρίως στην οργανική ύλη βιολογικής προέλευσης, όπως στα εκχυλίσματα μητρικών πετρωμάτων στο πετρέλαιο και στους γαιάνθρακες. Στη γεωχημεία πετρελαίου οι βιοδείκτες έχουν εύρος εφαρμογών όπως τον χαρακτηρισμό της πρόδρομης οργανικής ύλης και του περιβάλλοντος δημιουργίας του πετρελαίου, τη συσχέτιση διαφορετικών πετρελαίων μεταξύ τους και με τα αντίστοιχα μητρικά πετρώματα αλλά και για τον προσδιορισμό πιθανών διαδρομών μετανάστευσης του πετρελαίου. Επίσης, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του βαθμού ωρίμανσης και βιοαποδόμησης της οργανικής ύλης, όπου χρησιμοποιούνται οι αναλογίες βιοδεικτών. Οι συνηθέστερες αναλογίες που χρησιμοποιούνται για τον βαθμό βιοαποδόμησης είναι $Pr/nC17$, $Ph/nC18$ και Pr/Ph .

1.5 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι κατηγορία υδρογονανθράκων που απαντώνται στο πετρέλαιο, με τουλάχιστον έναν βενζολικό δακτύλιο στο μόριο τους. Αυτή η ομάδα υδρογονανθράκων δεν ξεπερνά το 15% κ. β. στην χημική σύσταση των κλασμάτων, ενώ συγκριτικά με αλκάνια και τα ναφθένια έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και διαλύονται κατά κύριο λόγο σε πολικούς διαλύτες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να είναι μονοκυκλικοί (Monocyclic Aromatic Hydrocarbons), με τον πιο απλή αρωματική δομή να είναι το βενζόλιο, ή πολυκυκλικοί (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).

1.5.1 Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες

Ως πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι έχουν παραπάνω από δύο βενζολικούς δακτυλίου. Οι συνηθέστεροι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες του πετρελαίου είναι το ναφθαλένιο, το φαιναθρένιο, το φλουορένιο και το χρυζένιο μαζί με τα μεθυλιωμένα παράγωγα τους. Αποτελούν μικρό κλάσμα του πετρελαίου όμως χρησιμοποιούνται στις μελέτες χημικού αποτυπώματος, λόγω της επικινδυνότητας και τοξικότητας τους προς το περιβάλλον ενώ η κατανομή τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της πηγής ρύπανσης.

1.6 Είδη αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται στο χημικό αποτύπωμα

Η δεκαετία του 1970 σηματοδότησε την αφετηρία της εφαρμογής της μεθόδου του χημικού αποτυπώματος, με τις πρώτες μελέτες να χρησιμοποιούν υπέρυθρη και υπεριώδη φασματοσκοπία και αέρια χρωματογραφική ανάλυση με πακτωμένες στήλες. Η εφαρμογή τους σε πετρελαϊκά δείγματα δεν ήταν τόσο ακριβής, καθώς έχουν χαμηλή διακριτική ικανότητα με αποτέλεσμα να δυσχεραίνουν την αντιστοίχιση ανάμεσα στα δείγματα.

Οι αναλυτικές μέθοδοι του χημικού αποτυπώματος, που χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες, απαρτίζονται από διάφορων ειδών υποκατηγορίες της φασματοσκοπίας και της αέριας χρωματογραφικής ανάλυσης. Μερικές από αυτές είναι: υπέρυθρη και υπεριώδης φασματοσκοπία, αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS), αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) ή και με άλλους εξειδικευμένους ανιχνευτές όπως αζώτου-φωσφόρου (NPD), ατομικής απορρόφησης (AED), χημειοφωταύγειας (chemiluminescence). Η τεχνική GC - MS καθιερώθηκε ως τεχνική ρουτίνας στις μελέτες χημικού αποτυπώματος, με την οποία προσδιορίζονται κυρίως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι βιοδείκτες των πετρελαϊκών δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΥΡΕΣΗΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑΤΟΣ

2.1 Αέρια Χρωματογραφική Ανάλυση (Gas Chromatography – GC)

Η αέρια χρωματογραφική ανάλυση GC αποτελεί μια διαδεδομένη αναλυτική τεχνική, που βρίσκει εφαρμογές σε όλους τους κλάδους της χημείας. Ανήκει στις μεθόδους διαχωρισμού και χρησιμοποιείται για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις σύνθετων μειγμάτων, διαχωρίζοντας τα σε επιμέρους συστατικά.

Στην αέρια χρωματογραφία, το μείγμα εισάγεται στο σύστημα εισαγωγής και εξαερώνεται ακαριαία. Στη συνέχεια παρασύρεται από την κινητή φάση (συνήθως He) και ξεκινά να αλληλοεπιδρά με τη στατική φάση της χρωματογραφικής στήλης, ενώ τέλος κινείται κατά μήκος με την αέρια φάση, υπό μορφή αδρανούς αερίου. Η κινητή φάση δεν αλληλοεπιδρά με τα μόρια του αναλυτή, που ο μόνος της ρόλος είναι η μετακίνηση αυτού σε όλο το μήκος της στήλης. Η διαφορά στην κινητικότητα των δύο φάσεων εντός της στήλης, είναι αυτή που οδηγεί στον διαχωρισμό τους.

Η αέρια χρωματογραφία διακρίνεται σε δύο είδη, την αέρια χρωματογραφία αερίου-στερεού και την χρωματογραφία αερίου-υγρού.

- I. Χρωματογραφία αερίου – στερεού: στηρίζεται στην χρήση στατικής φάσης υπό μορφή στερεού. Η κατακράτηση των αναλυτών είναι αποτέλεσμα φυσικής προσρόφησης
- II. Χρωματογραφία αερίου – υγρού: στηρίζεται στην κατανομή του αναλυτή μεταξύ της αέριας κινητής και υγρής φάσης, που βρίσκεται ακινητοποιημένη στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού.

Όσο αφορά τη γεωχημεία του πετρελαίου, χρησιμοποιώντας σύγχρονες τριχοειδείς στήλες υψηλής διαχωριστικής ικανότητας, μπορεί να δώσει με χαμηλό κόστος και σε μικρό χρόνο, ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα για εκατοντάδες συστατικά του πετρελαίου, καλύπτοντας την περιοχή αριθμού ατόμων άνθρακα C₁-C₄₀. Η δύο πιο διαδεδομένες τεχνικές αέριας χρωματογραφικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του χημικού αποτυπώματος του πετρελαίου στο περιβάλλον είναι η

αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) και η αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).

2.2.1 Αρχή λειτουργίας και Οργανολογία

Η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας περιλαμβάνει την εισαγωγή μικρών ποσοτήτων δείγματος (περίπου 1 μL) μέσω μικροσύριγγας σε ένα ειδικό στόμιο, το οποίο είναι σφραγισμένο με ένα θερμοανθεκτικό ελαστικό διάφραγμα (septum). Αυτό το διάφραγμα λειτουργεί ως βαλβίδα, επιτρέποντας την είσοδο του δείγματος αλλά αποτρέποντας τη διαφυγή του ίδιου ή του φέροντος αερίου.

Για τη βέλτιστη απόδοση του διαχωρισμού απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες:

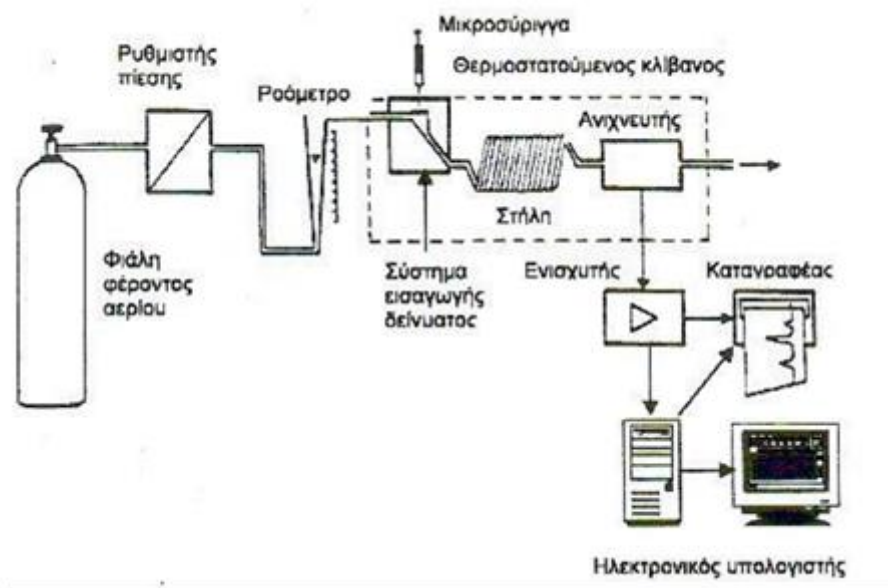
1. Το δείγμα πρέπει να εισαχθεί στιγμιαία, ώστε να αποφευχθεί η διασπορά του.
2. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι ελάχιστος, καθώς η αύξηση του όγκου μειώνει τη διαχωριστική ικανότητα.
3. Ο χώρος εισαγωγής πρέπει να διατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη στήλη, εξασφαλίζοντας την άμεση εξαέρωση του δείγματος και τη μεταφορά του με το φέρον αέριο.

Το δείγμα εξαερούται άμεσα μετά την εισαγωγή του στο θερμοστατούμενο σύστημα. Η στήλη βρίσκεται μέσα σε φούρνο ακριβείας, όπου οι ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας επηρεάζουν την ταχύτητα και την ικανότητα διαχωρισμού των συστατικών. Τα συστατικά μεταφέρονται με ένα αδρανές φέρον αέριο (όπως άζωτο N_2 , ήλιο He ή υδρογόνο H_2), το οποίο δεν αλληλεπιδρά με αυτά και λειτουργεί ως κινητή φάση.

Στη συνέχεια, τα διαχωρισμένα συστατικά διέρχονται από έναν ανιχνευτή, ο οποίος καταγράφει το σήμα και το μεταδίδει στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται ειδικές διατάξεις για τη συλλογή των διαχωρισμένων κλασμάτων ή ροόμετρα για την παρακολούθηση της ροής του φέροντος αερίου.

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο κύρια τμήματα:

- Το τμήμα διαχωρισμού, που περιλαμβάνει το φέρον αέριο, τη στήλη και το σύστημα εισαγωγής του δείγματος.
- Το τμήμα ανάλυσης, που περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, το καταγραφικό σύστημα και την επεξεργασία των δεδομένων.



Εικόνα 2. 1 Διάταξη αέριου χρωματογράφου

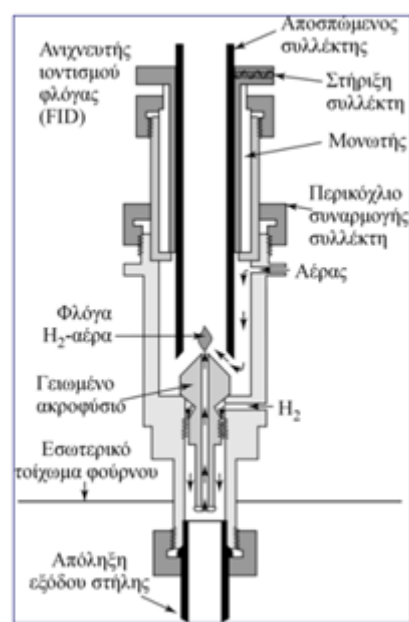
Το βασικό στοιχείο της τεχνικής είναι η χρωματογραφική στήλη, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών με βάση τις αλληλεπιδράσεις τους με το υλικό πλήρωσης και τη ροή του φέροντος αερίου. Οι στήλες μπορεί να είναι γυάλινες ή μεταλλικές, ενώ διακρίνονται σε πληρωμένες και τριχοειδείς. Οι πληρωμένες στήλες έχουν μήκος 1-2 μέτρα, ενώ οι τριχοειδείς μπορεί να φτάσουν σε εκατοντάδες μέτρα μήκους, με διάφορες εσωτερικές διαμέτρους ανάλογα με τον τύπο ανάλυσης.

Οι ανιχνευτές παίζουν κρίσιμο ρόλο στην ανάλυση, καθώς εντοπίζουν και μετρούν τα συστατικά που εξέρχονται από τη στήλη. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το αν ανταποκρίνονται στη συγκέντρωση του εκλουόμενου συστατικού ή στη ροή μάζας του. Επιπλέον, διακρίνονται σε ολοκληρωτικούς και διαφορικούς, ανάλογα με το αν καταγράφουν τη συνολική ποσότητα που έχει περάσει ή τη στιγμιαία συγκέντρωση.

Οι βασικές απαιτήσεις ενός ανιχνευτή περιλαμβάνουν:

- Υψηλή ευαισθησία και χαμηλό όριο ανίχνευσης.
- Γραμμική απόκριση σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων.
- Ομοιόμορφη ανταπόκριση σε όλα τα συστατικά.
- Γρήγορη απόκριση και χαμηλό θόρυβο.
- Απλή ρύθμιση και ασφαλή λειτουργία.

Ο πιο διαδεδομένος ανιχνευτής για πετρελαϊκά δείγματα είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). Σε αυτόν, δημιουργείται φλόγα από μείγμα υδρογόνου και αέρα, που όταν διαπερνάται από οργανικές ενώσεις, αυτές οξειδώνονται και δίνουν ελεύθερες ρίζες. Οι ελεύθερες αυτές ρίζες προέρχονται από το ρεύμα που δημιουργείται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.



Εικόνα 2.2 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας

Μετά την ανίχνευση, ο καταγραφέας μετατρέπει τα σήματα του ανιχνευτή σε ένα διάγραμμα ρεύματος ως προς τον χρόνο, το οποίο μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση, μπορεί να ερμηνευθεί ως συγκέντρωση των συστατικών. Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται χρωματογράφημα. Στα σύγχρονα συστήματα, η ανάλυση γίνεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, επιτρέποντας την ακριβή μέτρηση των κορυφών και την αυτόματη διόρθωση αποκλίσεων.

Στην περίπτωση της αέριας χρωματογραφίας πετρελαϊκών δειγμάτων, το χρωματογράφημα απεικονίζει την κατανομή των υδρογονανθράκων με βάση το σημείο ζέσεώς τους, επιτρέποντας την ακριβή κατηγοριοποίηση του δείγματος (π.χ. αργό πετρέλαιο, καύσιμα κ.λπ.). Μπορεί επίσης να εντοπίσει βασικές ενώσεις, όπως αλκάνια, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και βιοδείκτες πετρελαίου, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τη σύνθεση και την προέλευση του δείγματος.

2.2 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry – MS)

Η φασματοσκοπία μάζας συγκαταλέγεται στις ταχύτερα αναπτυσσόμενες και οικονομικά σημαντικές αναλυτικές τεχνικές της τελευταίας δεκαετίας, με εκτεταμένες εφαρμογές σε διάφορους κλάδους της τεχνολογίας και της επιστημονικής έρευνας. Μέσω αυτής, είναι δυνατή η απόκτηση πληροφοριών για τη στοιχειακή σύνθεση ενός δείγματος, τη δομή διαφόρων μορίων (ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και βιολογικών), καθώς και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μιγμάτων. Επιπλέον, παρέχει δεδομένα σχετικά με τη σύσταση και τη δομή επιφανειών, καθώς και την αναλογία ισοτόπων των στοιχείων.

Η τεχνική αυτή ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες αναλυτικές εφαρμογές χάρη σε ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά:

- Υψηλή εκλεκτικότητα, που προκύπτει από την ακριβή μέτρηση των σχετικών μοριακών μαζών, επιτρέποντας την ταυτοποίηση ουσιών ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Εξαιρετική ευαισθησία, με όρια ανίχνευσης που φτάνουν έως και 10^{-18} mol.
- Δυνατότητα λειτουργίας ως καθολικός ανιχνευτής (universal detector), επιτρέποντας την ανάλυση κάθε τύπου ένωσης.
- Ικανότητα προσδιορισμού της δομής αγνώστων ενώσεων.

Η φασματοσκοπία μάζας είναι μια τεχνική κατά την οποία τα μόρια ενός δείγματος ιονίζονται, αποκτούν μεγάλη ταχύτητα, και στη συνέχεια διαχωρίζονται με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο τους (m/z). Οι βασικές διαδικασίες που περιλαμβάνει είναι η παραγωγή, ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων.

Τα σύγχρονα όργανα φασματοσκοπίας μάζας διαθέτουν προηγμένα χαρακτηριστικά, όπως συστήματα κενού, υψηλής απόδοσης χρωματογραφικό διαχωρισμό, διάφορες τεχνικές ιονισμού, αναλυτές μαγνητικού ή διπλής εστίασης μαγνητικού τομέα, καθώς και δυνατότητα θραυσματοποίησης και ακριβούς διαχωρισμού μοριακών θραυσμάτων. Επιπλέον, η εξέλιξη των υπολογιστικών εφαρμογών έχει ενισχύσει την ανάλυση των δεδομένων, προσφέροντας εργαλεία όπως η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST, η οποία διευκολύνει την αναγνώριση ενώσεων.

2.2.1 Οργανολογία φασματογράφου μάζας

Ο φασματογράφος μάζας είναι ένα αναλυτικό όργανο που χρησιμοποιεί ηλεκτρονικό βομβαρδισμό για τον διαχωρισμό μιας ουσίας σε ιόντα. Τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται μέσω ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου και ανιχνεύονται σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με τη μάζα τους.

Τα βασικά μέρη ενός τυπικού φασματογράφου μάζας περιλαμβάνουν:

- i. **Σύστημα εισαγωγής δείγματος:** Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η εξάτμιση των ενώσεων. Συνήθως, το δείγμα εισάγεται είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή.
- ii. **Πηγή ιόντων ή σύστημα ιονισμού:** Εδώ, τα συστατικά του δείγματος μετατρέπονται από ουδέτερα μόρια σε ιόντα, είτε στην αέρια είτε στην υγρή φάση.
- iii. **Αναλυτής μάζας:** Ο ρόλος του είναι να διαχωρίζει τα ιόντα με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο (m/z).
- iv. **Ανιχνευτής:** Τα διαχωρισμένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφονται, μετατρέποντας την πληροφορία τους σε ηλεκτρικό σήμα.
- v. **Σύστημα κενού:** Το φασματόμετρο λειτουργεί υπό συνθήκες κενού, το οποίο διατηρείται μέσω εσωτερικών και εξωτερικών αντλιών.
- vi. **Ηλεκτρονικός υπολογιστής:** Μέσω ειδικού λογισμικού, τα δεδομένα επεξεργάζονται, οδηγώντας στη δημιουργία του τελικού φάσματος μαζών.



Εικόνα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων του φασματογράφου μαζών

2.2.2 Αρχή λειτουργίας

Η βασική αρχή λειτουργίας ενός φασματογράφου μάζας χωρίζεται σε τέσσερα κύρια στάδια:

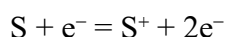
- Ιονισμός του δείγματος
- Επιτάχυνση των παραγόμενων ιόντων μέσω ηλεκτρικού πεδίου
- Διαχωρισμός των ιόντων με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο (m/z)
- Ανίχνευση των ιόντων, τα οποία μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα

Αρχικά, μια μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στο φασματόμετρο μάζας (MS), όπου βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (έως 70 eV). Ο τρόπος λειτουργίας του βασίζεται στην αρχή ότι, όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας (e^-) προσκρούσει σε ένα μόριο (RH), απομακρύνει ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα σθένους του, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας κατιοντικής ρίζας (RH^+). Αυτή η ρίζα χαρακτηρίζεται ως κατιοντική επειδή το μόριο έχει απωλέσει ένα ηλεκτρόνιο, αποκτώντας θετικό φορτίο.

Στη συνέχεια, το φασματόμετρο μάζας διασπά το υπό μελέτη μόριο, δημιουργώντας ιόντα. Ο ιονισμός πραγματοποιείται μέσω του βομβαρδισμού των μορίων της ουσίας με ηλεκτρόνια, διαδικασία γνωστή ως ιονισμός με ηλεκτρόνια (EI). Ο βομβαρδισμός αυτός μεταφέρει σημαντική ποσότητα ενέργειας στα μόρια, οδηγώντας στη θραυσματοποίηση των περισσότερων κατιοντικών ριζών. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζονται μικρότερα τμήματα, ορισμένα εκ των οποίων είναι θετικά φορτισμένα, ενώ άλλα παραμένουν ουδέτερα.

Η κίνηση των μορίων του δείγματος οφείλεται στη διαφορά πίεσης μέσα στο σύστημα. Ένα θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα εκπέμπει ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται από την άνοδο, σχηματίζοντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρά με τα μόρια του δείγματος. Από τη σύγκρουση αυτή προκύπτουν θετικά ιόντα, τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των θετικά και αρνητικά φορτισμένων πλακών. Οι ενδιάμεσες πλάκες κατευθύνουν τη ροή των ιόντων, ενώ οι πλάκες επιτάχυνσης αυξάνουν την ταχύτητά τους.

Η ενέργεια της ηλεκτρονικής δέσμης ρυθμίζεται από το δυναμικό της ανόδου. Για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, το δυναμικό ιονισμού (ionization potential) κυμαίνεται μεταξύ 10 και 15 eV. Με αυτή την ενέργεια, παράγονται θετικά ιόντα μέσω της απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου από το μόριο, σύμφωνα με την εξίσωση:



Τα ιόντα που σχηματίζονται ονομάζονται μοριακά ιόντα (molecular ions). Εάν αυξηθεί περαιτέρω η ενέργεια της ηλεκτρονικής δέσμης, παράγονται διεγερμένα ιόντα, τα οποία στη συνέχεια θραύονται, αποκαλύπτοντας τη μοριακή δομή της ένωσης. Αυτή η θραυσματοποίηση προκύπτει είτε λόγω της ίδιας της σύνθεσης του μορίου είτε λόγω συγκρούσεων με άλλα ηλεκτρόνια. Η ενέργεια της ηλεκτρονικής δέσμης κυμαίνεται μεταξύ 50 και 70 eV, προκαλώντας εκτεταμένη θραυσματοποίηση των δεσμών του μορίου. Ωστόσο, η δημιουργία ιόντων με φορτίο +2 είναι εξαιρετικά σπάνια, ακόμη και σε υψηλότερα δυναμικά.

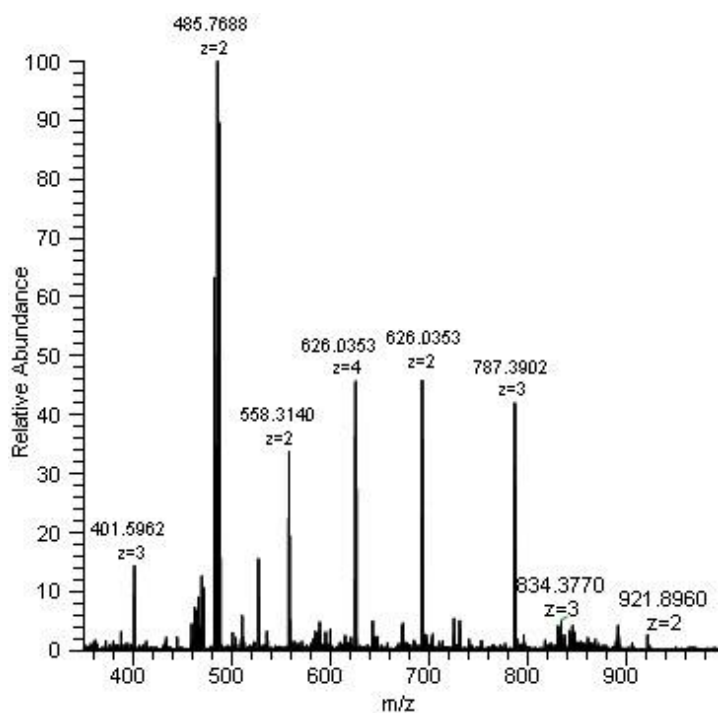
Τα θετικά ιόντα απομακρύνονται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των πλακών, φτάνοντας στη σχισμή εισόδου του αναλυτή με χαμηλή αλλά μεταβαλλόμενη κινητική ενέργεια. Η επιτάχυνση των ιόντων επιτυγχάνεται μέσω της διαφοράς δυναμικού στις σχισμές εισόδου και εξόδου, η οποία μπορεί να φτάσει από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες volts. Τα επιταχυνθέντα ιόντα εισέρχονται στη ζώνη του μαγνητικού αναλυτή, όπου διαχωρίζονται με βάση τη μάζα τους.

Ο μαγνητικός αναλυτής αποτελείται από ισχυρούς μαγνήτες, το πεδίο των οποίων κατευθύνει τη ροή των μοριακών και άλλων ιόντων. Οι μαγνήτες σχηματίζουν ένα τοπικό πεδίο, συνήθως υπό γωνία 60° ή 90°, το οποίο εκτρέπει τα θετικά ιόντα προς

τον ανιχνευτή. Τα θραύσματα διέρχονται μέσα από έναν καμπυλωτό σωλήνα που βρίσκεται υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Τα ουδέτερα μόρια δεν επηρεάζονται από το πεδίο και απορρίπτονται, ενώ τα φορτισμένα ιόντα διαχωρίζονται και καταγράφονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος παράγει κορυφές σε διαφορετικές τιμές m/z .

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές διαχωρισμού των ιόντων (γνωστές ως φίλτρα μαζών) ανήκουν σε τρεις κατηγορίες : μαγνητικού πεδίου, τετραπόλου και χρόνου πτήσης (TOF).

Στο τελικό στάδιο της φασματοσκοπίας μάζας, περιλαμβάνεται το φάσμα μαζών (mass spectrum), το οποίο αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο παρουσίασης των δεδομένων. Πρόκειται για ένα γράφημα που απεικονίζει τη σχετική ένταση των ανιχνευόμενων ιόντων σε σχέση με τον λόγο μάζας προς φορτίο (m/z), παρουσιάζοντας μια σειρά από κορυφές διαφορετικού ύψους. Η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση ονομάζεται κύρια κορυφή (base peak), και οι υπόλοιπες κορυφές συγκρίνονται ως προς αυτήν. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων εκφράζονται είτε ως ποσοστό επί τοις εκατό της κύριας κορυφής είτε ως ποσοστό του συνολικού αριθμού των ανιχνευμένων ιόντων.



Εικόνα 2.4 Τυπικό φάσμα μαζών

2.3 Αέρια Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

Η σύζευξη της αέριας χρωματογραφίας με την φασματοσκοπία μάζας, έχει ως αποτέλεσμα μια ισχυρή αναλυτική μέθοδο, φέροντας υψηλή αποτελεσματικότητα στα πλαίσια της γεωχημείας πετρελαίου. Αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα και των δυο τεχνικών, δηλαδή τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού και του άριστου διαχωρισμού που παρέχει η χρωματογραφία και τη δυνατότητα ταυτοποίησης που παρέχει η φασματοσκοπία.

Η βελτιστοποίηση της μεθόδου μέσα στα χρόνια προήλθε από την αύξηση των αναλυτικών στόχων γύρω από τα πεδία ενδιαφέροντος συμπεριλαμβανομένης μιας αυξανόμενης σειράς «διαγνωστικών» ή σύνθετων ομάδων, την ανάγκη για βελτίωση του βαθμού ευαισθησίας στα όργανα, καθώς και την επιδίωξη για καλύτερες αναλύσεις με υψηλά ποσοστά αποτελεσματικότητας.

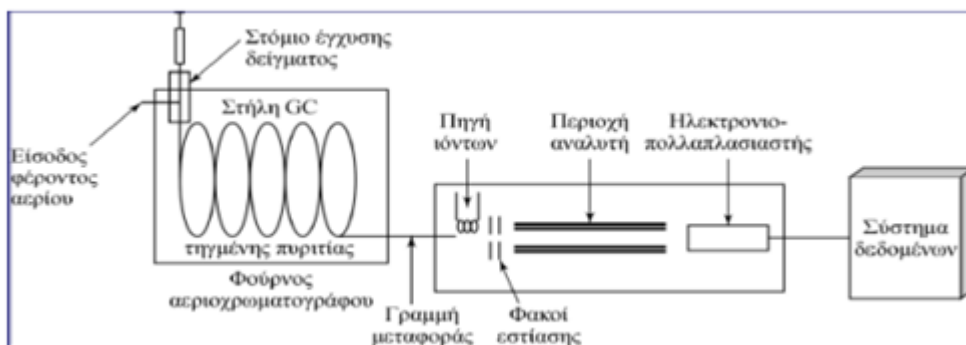
Η μέθοδος GC – MS έχει πια καθιερωθεί ως τεχνική ρουτίνας στον κλάδο του πετρελαίου και ειδικότερα στις μελέτες χημικού αποτυπώματος, αφού μέσω αυτής είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός των βιοδεικτών αλλά και ενώσεων, όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Χρησιμοποιεί τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης της αέριας χρωματογραφίας και τα πρότυπα έκλουσης των συστατικών ενός μείγματος συνδυαστικά με τα πρότυπα μάζας, τα όποια αποτελούν χαρακτηριστικό των χημικών δομών μιας ένωσης.

2.3.1 Αρχή λειτουργίας GC-MS

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου, είναι μια ακολουθία βημάτων αποτελούμενη από τον διαχωρισμό των μεμονωμένων ενώσεων του δείγματος με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας, τη μεταφορά των διαχωρισμένων συστατικών στον θάλαμο ιονισμού και τον επακόλουθο ιονισμό αυτών. Έπειτα, πραγματοποιείται η ανάλυση μάζας και η ανίχνευση ιόντων χρησιμοποιώντας πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων. Η διαδικασία τερματίζεται με την επεξεργασία και την προβολή των δεδομένων μέσω υπολογιστή.

Ειδικότερα, όταν οι μεμονωμένες οργανικές ενώσεις αρχίζουν να εκλύονται και να διαχωρίζονται από τη στήλη αέριας χρωματογραφίας, τα διαχωρισμένα συστατικά

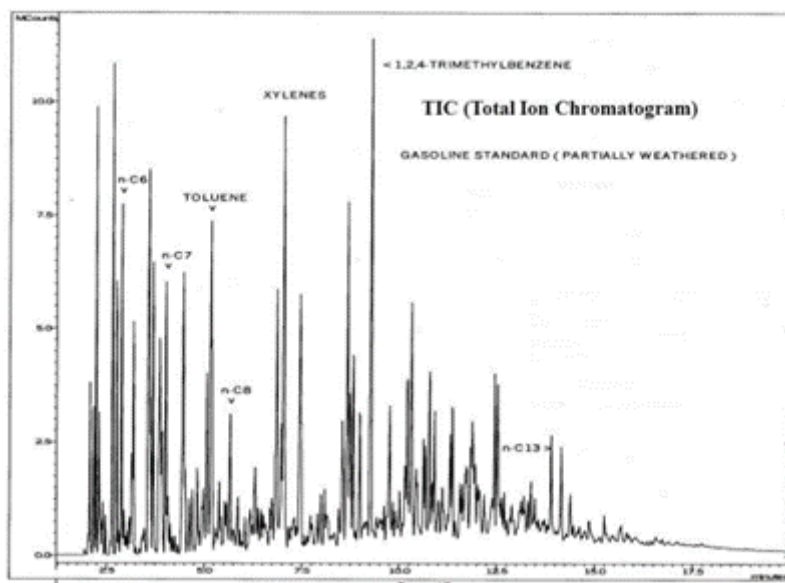
εισάγονται στον θάλαμο ιονισμού του MS υπό την προϋπόθεση την απομάκρυνση του φέροντος αερίου (συνήθως He). Η απομάκρυνση του φέροντος αερίου γίνεται με φίλτρα ή με μεμβράνες. Κατά τη διαδικασία ιονισμού, τα ιόντα βομβαρδίζονται από ένα ρεύμα ηλεκτρονίων, προκαλώντας κατακερματισμό.



Εικόνα 2.5 Παράδειγμα διάταξης GC-MS

Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανίχνευση και ανάλυση ιόντων, όπου εμφανίζονται οι κορυφές των ενώσεων ως συνάρτηση των αναλογιών τους (m/z) ενώ καταγράφεται το φάσμα μάζας για κάθε διαχωρισμένο είδος. Η ερμηνεία των φασμάτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια ηλεκτρονικών βιβλιοθηκών φασμάτων μάζας διαφορετικών ενώσεων, οι οποίες βοηθούν στην αναγνώριση και ποσοτικοποίηση άγνωστων ενώσεων.

Κάθε κορυφή που εκλούεται από το GC δίνει μια συγκεκριμένη κατανομή μάζας μεταξύ των ιόντων και των θραυσμάτων. Το μέγεθος του συνολικού ρεύματος ιόντων για όλα τα φάσματα μάζας ενός δείγματος πετρελαίου, απεικονίζεται σε συνάρτηση με το χρόνο κατακράτησης στο GC σε ένα χρωματογράφημα ιόντων που ονομάζεται Total Ion Chromatogram – TIC.



Εικόνα 2.6 Τυπικό χρωματογράφημα TIC

2.3.2 Χημικό αποτύπωμα με τη μέθοδο GC-MS

Η εφαρμογή του GC-MS κατά την τεχνική του χημικού αποτυπώματος, επιτρέπει την ταυτοποίηση και προσδιορισμό συγκεκριμένων υδρογονανθράκων όπως των κανονικών αλκανίων, των ισοπρενοειδών, των αλκυλοβενζολίων, των πολυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων κ.α. Όμως, τον κυριότερο ρόλο στην ανάλυση τον έχουν οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι βιοδείκτες του πετρελαίου. Η επιλογή των ομάδων αυτών στηρίζεται στο γεγονός ότι εμφανίζουν σχετική σταθερότητα, λόγω της μειωμένης ευαισθησίας τις καιρικές και περιβαλλοντικές μεταβολές και διατηρούνται καλύτερα σε σχέση με άλλες ομάδες υδρογονανθράκων (πχ κανονικά αλκάνια).

Πραγματοποιείται τόσο ποιοτική ταυτοποίηση των στοιχείων όσο και ποσοτική ανάλυση, με απαραίτητη προϋπόθεση την πτητικόν των αναλυόμενων τεχνικών αλλά και την κατάλληλη θερμοκρασία του φούρνου του GC. Η ποιοτική ταυτοποίηση ενός άγνωστης χημικής σύστασης δείγματος λαμβάνει χώρα είτε με βάση τον ανηγμένο χρόνο συγκρατήσεως t'_R είτε με τον ανηγμένο όγκο συγκρατήσεως V'_R , συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές με χρωματογράφημα γνωστού δείγματος σε κοινές συνθήκες ανάλυσης.

Η ποσοτική ανάλυση βασίζεται στο εμβαδόν των χρωματογραφικών κορυφών, το οποίο κάτω από προϋποθέσεις είναι ανάλογο της ποσότητας του συστατικού, στο οποίο αντιστοιχεί η καμπύλη. Ένας ακόμα τρόπος είναι να ληφθεί υπόψιν το ύψος των κορυφών, μειώνοντας όμως έτσι την ακρίβεια της ανάλυσης.

2.4 Φασματοσκοπία φθορισμού (Fluorescence Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία φθορισμού είναι μια ισχυρή φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ιδιοτήτων των φθορίζοντων μορίων. Βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων ουσιών να απορροφούν φωτόνια και να επανεκπέμπουν φως σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. Η υψηλή ευαισθησία και επιλεκτικότητά της την καθιστούν απαραίτητο εργαλείο σε διάφορες επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η ανάλυση βιολογικών δειγμάτων, η φαρμακευτική έρευνα και η ανίχνευση ρύπων.

Ένα δείγμα φωτίζεται με μονοχρωματικό φως με ενέργεια που μπορούν να απορροφήσουν οι ενώσεις του δείγματος. Το δείγμα απορροφά αυτά τα φωτόνια διέγερσης, διεγείροντας το μόριο από τη βασική του κατάσταση σε μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Στη συνέχεια, το μόριο επανέρχεται στη βασική κατάσταση και η ενέργεια που προκύπτει εκπέμπεται ως φωτόνιο - με αποτέλεσμα το μόριο να φθορίζει.

2.4.1 Θεωρία Φθορισμού

Ο φθορισμός είναι ένα φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόριο απορροφά φωτόνια και διεγείρεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Κατά την αποδιέγερσή του, εκπέμπει φως με μεγαλύτερο μήκος κύματος. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τη δομή των μορίων και την ύπαρξη συγκεκριμένων χημικών ομάδων (φθοροφόρων), όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Το διάγραμμα Perrin-Jablonski περιγράφει τη διαδικασία αυτή, η οποία περιλαμβάνει:

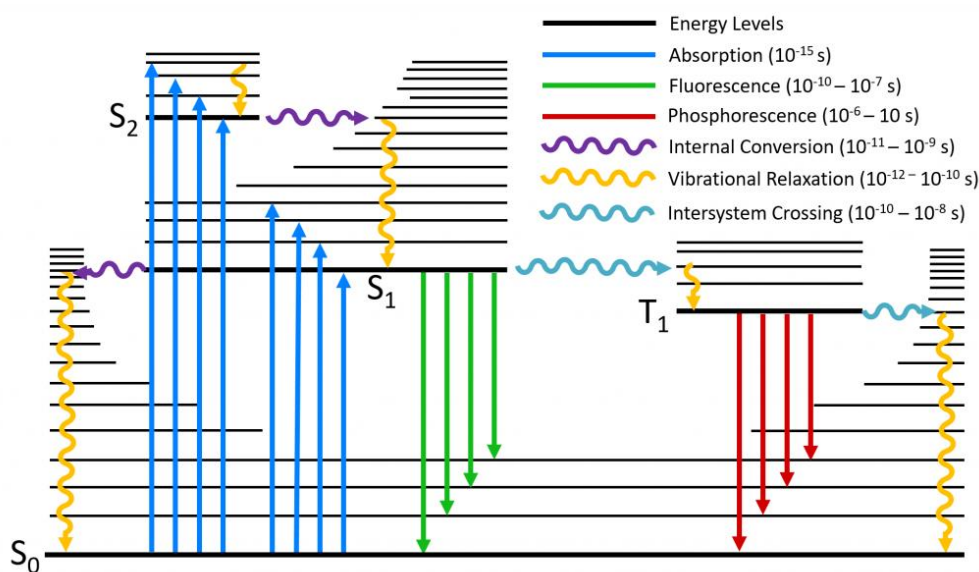
- **Απορρόφηση φωτός**, που προκαλεί τη διέγερση και τη μετάβαση του μορίου σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.7, τα

μόρια οδηγούνται είτε στην πρώτη (S_1) είτε στη δεύτερη (S_2) διεγερμένη κατάσταση.

- **Εσωτερική μετατροπή και χαλάρωση**, μέσω μη ακτινοβολούμενων διεργασιών.
- **Εκπομπή φθορισμού**, όπου το μόριο επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση.

Κατά τη διαδικασία της διέγερσης, το μόριο μπορεί να βρεθεί σε οποιοδήποτε από τα δονητικά υποεπίπεδα που αντιστοιχούν σε κάθε ηλεκτρονική κατάσταση. Επειδή η ενέργεια απορροφάται σε διακριτά ποσά (κβάντα), θα ήταν αναμενόμενη η δημιουργία μιας σειράς ξεχωριστών ζωνών απορρόφησης. Ωστόσο, δεν λαμβάνονται υπόψη τα περιστροφικά επίπεδα που συνοδεύουν κάθε δονητικό επίπεδο, γεγονός που αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των πιθανών μεταβάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δύσκολη διάκριση μεμονωμένων ζωνών απορρόφησης.

Για τον λόγο αυτό, τα περισσότερα μόρια εμφανίζουν ευρεία φάσματα απορρόφησης, εκτός από περιπτώσεις όπου τα περιστροφικά επίπεδα είναι περιορισμένα, όπως συμβαίνει με τα αρωματικά, επίπεδα μόρια. Μετά την απορρόφηση ενέργειας και την είσοδο σε μια υψηλότερη δονητική κατάσταση μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης, το μόριο χάνει γρήγορα την περίσσεια δονητικής ενέργειας μέσω συγκρούσεων, καταλήγοντας στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο αυτής της διεγερμένης κατάστασης.

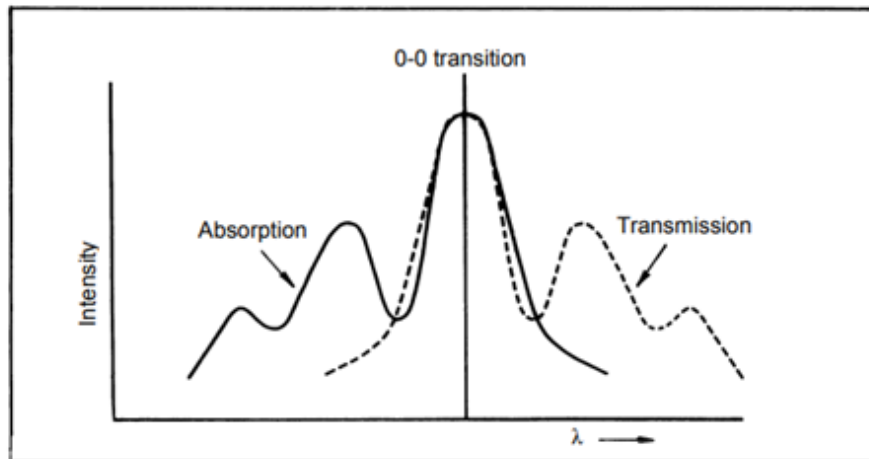


Εικόνα 2.7 Διάγραμμα Perrin - Jablonski

Επιπλέον, τα περισσότερα μόρια που βρίσκονται σε ηλεκτρονικές καταστάσεις υψηλότερες από τη δεύτερη υφίστανται εσωτερική μετατροπή (internal conversion), κατά την οποία μεταβαίνουν από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο μιας ανώτερης στάθμης σε ένα υψηλότερο δονητικό επίπεδο μιας χαμηλότερης στάθμης με ίδια ενεργειακή τιμή. Στη συνέχεια, τα μόρια συνεχίζουν να χάνουν ενέργεια μέχρι να φτάσουν στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης.

Από αυτό το επίπεδο, το μόριο μπορεί να επιστρέψει σε οποιοδήποτε από τα δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους κατάστασης, εκπέμποντας την περίσσεια ενέργειας με τη μορφή φθορισμού. Αν όλα τα μόρια που απορρόφησαν φως εκπέμπουν με αυτόν τον τρόπο, η κβαντική απόδοση (quantum efficiency) θα είναι στο μέγιστο δυνατό επίπεδο, δηλαδή ίση με τη μονάδα. Ωστόσο, αν κάποια μόρια ακολουθήσουν εναλλακτικούς δρόμους αποδιέγερσης, η κβαντική απόδοση θα είναι μικρότερη της μονάδας και μπορεί να προσεγγίσει ακόμα και το μηδέν.

Μια συγκεκριμένη μετάβαση, από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης, γνωστή ως μετάβαση 0-0, παρατηρείται τόσο στο φάσμα απορρόφησης όσο και στο φάσμα εκπομπής. Αντίθετα, όλες οι υπόλοιπες μεταβάσεις απορρόφησης απαιτούν περισσότερη ενέργεια από οποιαδήποτε μετάβαση εκπομπής φθορισμού. Συνεπώς, το φάσμα εκπομπής επικαλύπτει το φάσμα απορρόφησης στο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στη μετάβαση 0-0, ενώ το υπόλοιπο φάσμα εκπομπής εμφανίζεται σε χαμηλότερη ενέργεια, δηλαδή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



Εικόνα 2.8 Ιδανικά φάσματα απορρόφησης και εκπομπής

Στην πράξη, οι μεταβάσεις 0-0 στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής σπάνια συμπίπτουν απόλυτα. Αυτή η διαφορά οφείλεται σε μια μικρή απώλεια ενέργειας, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση του απορροφούντος μορίου με τα μόρια του διαλύτη που το περιβάλλουν.

Η διέγερση ενός μορίου στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση δεν επηρεάζει σημαντικά το σχήμα του, γεγονός που οδηγεί σε παρόμοια κατανομή δονητικών επιπέδων τόσο στη θεμελιώδη όσο και στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Ως αποτέλεσμα, οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των ζωνών του φάσματος εκπομπής είναι συγκρίσιμες με εκείνες του φάσματος απορρόφησης. Συχνά, το φάσμα εκπομπής παρουσιάζει συμμετρία ως προς το φάσμα απορρόφησης, σχηματίζοντας έναν σχεδόν κατοπτρικό είδωλο.

Δεδομένου ότι η εκπομπή φθορισμού πραγματοποιείται πάντοτε από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης, το σχήμα του φάσματος εκπομπής παραμένει σταθερό, ανεξάρτητα από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται για τη διέγερση.

Η γραφική απεικόνιση της εκπομπής συναρτήσει του μήκους κύματος για ένα δεδομένο μήκος κύματος διέγερσης ονομάζεται φάσμα εκπομπής. Αντίστοιχα, όταν μεταβάλλεται το μήκος κύματος του διεγείροντος φωτός και η εκπομπή καταγράφεται ως συνάρτηση αυτού, το αποτέλεσμα ονομάζεται φάσμα διέγερσης. Επιπλέον, αν η ένταση του διεγείροντος φωτός διατηρείται σταθερή καθώς μεταβάλλεται το μήκος

κύματος, η απεικόνιση της εκπομπής σε σχέση με το μήκος κύματος διέγερσης ονομάζεται διορθωμένο φάσμα διέγερσης.

Στα περισσότερα πολύπλοκα μόρια, η κβαντική απόδοση είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος του διεγείροντος φωτός. Σε αυτή την περίπτωση, η ένταση της εκπομπής σχετίζεται άμεσα με τον μοριακό συντελεστή απόσβεσης του μορίου. Με άλλα λόγια, το διορθωμένο φάσμα διέγερσης ενός συστήματος ταυτίζεται με το φάσμα απορρόφησής του.

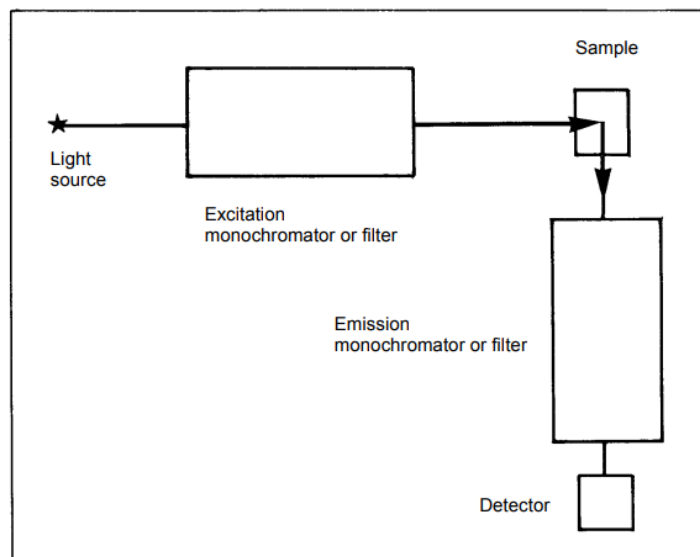
2.4.2 Οργανολογία και αρχή λειτουργίας

Όλα τα όργανα φθορισμού περιλαμβάνουν τρία βασικά στοιχεία: μια πηγή φωτός, μια κυψελίδα δείγματος και έναν ανιχνευτή. Επιπλέον, για να είναι κατάλληλα για αναλυτικές μετρήσεις, πρέπει να διαθέτουν μηχανισμό επιλογής του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, καθώς και σύστημα ακριβούς επεξεργασίας και παρουσίασης του ανιχνευόμενου σήματος (Εικόνα 2.9). Στα απλά φθοριόμετρα φίλτρων, η επιλογή των μηκών κύματος του διεγείροντος και του εκπεμπόμενου φωτός γίνεται μέσω φίλτρων, τα οποία επιτρέπουν τη λήψη μετρήσεων σε συγκεκριμένα, σταθερά ζεύγη μηκών κύματος.

Από την άλλη, τα απλά φασματόμετρα φθορισμού διαθέτουν μηχανισμό ανάλυσης της φασματικής κατανομής του φωτός που εκπέμπει το δείγμα, δηλαδή του φάσματος εκπομπής φθορισμού. Η ανάλυση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση ενός μεταβλητού φίλτρου παρεμβολής είτε με έναν μονοχρωμάτορα. Σε πιο εξελιγμένα όργανα, υπάρχουν μονοχρωμάτορες τόσο για την επιλογή του διεγείροντος φωτός όσο και για την ανάλυση της εκπομπής του δείγματος. Αυτά τα όργανα μπορούν επίσης να καταγράψουν τη μεταβολή της έντασης της εκπομπής σε σχέση με το μήκος κύματος διέγερσης, δημιουργώντας έτσι το φάσμα διέγερσης φθορισμού.

Θεωρητικά, η μέγιστη ευαισθησία επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης φίλτρων που επιτρέπουν τη συλλογή όλου του φάσματος των εκπεμπόμενων μηκών κύματος, σε συνδυασμό με μια πηγή φωτός υψηλής έντασης. Ωστόσο, στην πράξη, για να

αξιοποιηθεί πλήρως η τεχνική χωρίς να προκληθεί φωτοδιάσπαση του δείγματος, εξετάζεται μόνο ένα μικρό εύρος εκπεμπόμενων μηκών κύματος, ενώ η ένταση του προσπίπτοντος φωτός διατηρείται σε μέτρια επίπεδα.



Εικόνα 2.9 Βασικά μέρη ενός φασματογράφου φθορισμού

Πηγές φωτός

Στη φασματομετρία φθορισμού, οι πηγές φωτός που χρησιμοποιούνται συνήθως εκπέμπουν είτε ένα συνεχές φάσμα ενέργειας σε ευρύ φασματικό εύρος είτε μια σειρά από διακριτές φασματικές γραμμές. Ένα παράδειγμα της πρώτης κατηγορίας είναι η λάμπα βολφραμίου-αλογόνου, ενώ ένα παράδειγμα της δεύτερης είναι η λάμπα υδραργύρου. Οι λάμπες υδραργύρου είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές γραμμικού φάσματος και η φασματική τους απόδοση εξαρτάται από την πίεση του αερίου πλήρωσης. Οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης εκπέμπουν κυρίως στην περιοχή του υπεριώδους (UV), ενώ οι πιο διαδεδομένες λάμπες μέσης και υψηλής πίεσης καλύπτουν όλο το φάσμα UV-ορατού φωτός.

Αν και σε πολλές περιπτώσεις η εκπομπή μιας γραμμικής πηγής είναι επαρκής, σπάνια οι διαθέσιμες γραμμές συμπίπτουν ακριβώς με το βέλτιστο μήκος κύματος διέγερσης του δείγματος. Για τον λόγο αυτό, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται μια πηγή με

συνεχές φάσμα εκπομπής, με την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη να είναι τόξου xenon. Οι πηγές xenon μπορούν να λειτουργούν είτε με συνεχή (DC) είτε με παλμική (stroboscopic) τάση, με τη δεύτερη μέθοδο να προσφέρει πλεονεκτήματα σε μέγεθος και κόστος.

Η εκπομπή τους είναι κυρίως συνεχής, αλλά περιέχει και κάποιες έντονες φασματικές γραμμές, επιτρέποντας την επιλογή οποιουδήποτε μήκους κύματος εντός του φάσματος UV-ορατού φωτός.

Ωστόσο, οι λυχνίες τόξου παρουσιάζουν εγγενή αστάθεια σε σύγκριση με τις πηγές εκκένωσης, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση μηχανισμών αντιστάθμισης της μεταβολής της έντασης. Ο πιο αξιόπιστος τρόπος είναι η διαίρεση της διεγείρουσας ακτινοβολίας, ώστε ένα μικρό μέρος της να οδηγείται σε έναν ανιχνευτή αναφοράς. Το σήμα από τον ανιχνευτή αναφοράς συγκρίνεται με το σήμα του ανιχνευτή που παρατηρεί το δείγμα, διασφαλίζοντας έτσι ότι οι μετρήσεις είναι ανεξάρτητες από τις διακυμάνσεις της έντασης της πηγής.

Επιλογή Μήκους Κύματος

Οι πιο απλοί μετρητές φθορισμού, είναι αυτοί με φίλτρα, που χρησιμοποιούν σταθερά φίλτρα για να απομονώσουν τόσο το μήκος κύματος διέγερσης όσο και το εκπεμπόμενο φως. Για να απομονωθεί ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος από μια πηγή που εκπέμπει φάσμα υπό μορφή γραμμής, αρκεί ένα ζευγάρι φίλτρων κοπής. Αυτά μπορεί να είναι είτε γυάλινα φίλτρα είτε διαλύματα σε κυπελάκια. Το φίλτρο εκπομπής πρέπει να επιλέγεται ώστε το διασκορπισμένο φως Rayleigh - Tyndall να αποκρύπτεται και το φως που εκπέμπεται από το δείγμα να περνάει.

Πρόσφατα, έχουν γίνει διαθέσιμα φίλτρα παρέμβασης με υψηλή μετάδοση ($\approx 40\%$) για στενό εύρος (10 – 15nm) μηκών κύματος, επιτρέποντας την αγορά φίλτρων με μέγιστη μετάδοση σε οποιοδήποτε επιθυμητό μήκος κύματος. Ωστόσο, τα UV φίλτρα αυτού του τύπου είναι ακριβά και έχουν περιορισμένο εύρος. Ένα απλό σύστημα φίλτρων είναι αποδεκτό για πολλές ποσοτικές αναλύσεις, ειδικά όταν έχει γίνει επαρκής χημική προετοιμασία για να εξαιρεθούν τα παρεμβαλλόμενα συστατικά.

Η χρήση μονοχρωματιστών είναι βοηθητική για την επιλογή τόσο του μήκους κύματος διέγερσης όσο και της εκπομπής. Οι περισσότεροι σύγχρονοι φασματογράφοι φθορισμού χρησιμοποιούν μονοχρωματιστές με διαθλαστικό πλέγμα για αυτόν τον σκοπό. Είναι σε θέση να καταγράψουν τόσο τα φάσματα διέγερσης όσο και εκπομπής, εκμεταλλευόμενοι πλήρως τις αναλυτικές δυνατότητες της τεχνικής.

Εάν χρησιμοποιούνται μονοχρωματιστές, θα πρέπει να είναι δυνατή η ανεξάρτητη ρύθμιση του πλάτους σχισμής τόσο για τον μονοχρωματιστή διέγερσης όσο και για τον μονοχρωματιστή εκπομπής. Πολλές αναλύσεις δεν απαιτούν υψηλή ανάλυση, ενώ μεγαλύτερη ευαισθησία μπορεί να επιτευχθεί με ευρύτερες σχισμές. Αντίθετα, για την καταγραφή της λεπτομερούς δομής της εκπομπής, όπως για παραδείγματα πολυαρωματικών υδρογονανθράκων ή για τη στοχευμένη διέγερση ενός συστατικού εν μέσω άλλου, θα χρειαστούν στενότερες σχισμές, θυσιάζοντας την ευαισθησία.

Ανιχνευτές

Όλα τα εμπορικά όργανα φθορισμού χρησιμοποιούν φωτοπολλαπλασιαστές ως ανιχνευτές, διαφόρων τύπων. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η φωτοκάθοδος καθορίζει το φασματικό εύρος του φωτοπολλαπλασιαστή, και συνήθως απαιτούνται δύο διαφορετικοί σωλήνες για την πλήρη κάλυψη της περιοχής υπεριώδους – ορατού φωτός.

Το όριο ευαισθησίας ενός φωτοπολλαπλασιαστή εξαρτάται κυρίως από το επίπεδο του σκοτεινού ρεύματος, δηλαδή του σήματος που παράγεται όταν δεν υπάρχει φως που προσπίπτει στον ανιχνευτή. Η φασματική απόκριση όλων των φωτοπολλαπλασιαστών διαφέρει ανάλογα με το μήκος κύματος. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητο να μετρηθεί η πραγματική ποσότητα των προσπιπτόντων φωτονίων, γεγονός που απαιτεί έναν ανιχνευτή ανεπηρέαστο από τις αλλαγές μήκους κύματος.

Συσκευές απεικόνισης δεδομένων

Το σήμα που παράγεται από τον ανιχνευτή ενισχύεται και προβάλλεται σε μια συσκευή απεικόνισης, η οποία μπορεί να είναι είτε αναλογικό όργανο μέτρησης είτε ψηφιακή οθόνη. Είναι σημαντικό να υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της ευαισθησίας του ενισχυτή σε διακριτά επίπεδα, ώστε να επιτρέπεται η σύγκριση δειγμάτων με μεγάλες

διαφορές συγκέντρωσης. Επιπλέον, μια συνεχής ρύθμιση ευαισθησίας είναι χρήσιμη, καθώς επιτρέπει την άμεση εμφάνιση των μετρήσεων σε μονάδες συγκέντρωσης.

Οι ψηφιακές ενδείξεις είναι πιο ευδιάκριτες και ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο παρερμηνείας των δεδομένων. Η ακρίβεια των μετρήσεων μπορεί να βελτιωθεί μέσω τεχνικών ολοκλήρωσης, κατά τις οποίες προβάλλεται η μέση τιμή του σήματος για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, προσφέροντας έτσι μια σταθερή ένδειξη. Επιπλέον, η ενσωμάτωση μικροεπεξεργαστών επιτρέπει την άμεση διασύνδεση με εκτυπωτές και υπολογιστές, εξαλείφοντας πιθανά σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από τη χειροκίνητη μεταφορά δεδομένων.

Δειγματολήπτες

Οι περισσότερες αναλύσεις φθορισμού πραγματοποιούνται σε διάλυμα, με την τελική μέτρηση να λαμβάνει χώρα σε ένα δείγμα τοποθετημένο είτε σε κυψελίδα είτε σε κυψελίδα ροής. Οι κυψελίδες μπορεί να έχουν κυκλικό, τετράγωνο ή ορθογώνιο σχήμα και πρέπει να είναι κατασκευασμένες από υλικό που επιτρέπει τη διέλευση τόσο του προσπίπτοντος όσο και του εκπεμπόμενου φωτός. Οι τετράγωνες κυψελίδες θεωρούνται πιο ακριβείς, καθώς οι παράμετροι του μήκους διαδρομής και της παράλληλης γεωμετρίας διατηρούνται πιο εύκολα κατά την κατασκευή. Ωστόσο, οι κυκλικές κυψελίδες είναι κατάλληλες για πολλές τυπικές εφαρμογές και έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους.

Η κυψελίδα τοποθετείται κάθετα ως προς τη δέσμη του εισερχόμενου φωτός. Ο φθορισμός που προκύπτει εκπέμπεται ομοιόμορφα προς όλες τις κατευθύνσεις και μπορεί να συλλεχθεί είτε από την εμπρόσθια επιφάνεια της κυψελίδας, είτε σε γωνία 90° ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, είτε στην ίδια ευθεία με αυτήν.

Ορισμένα όργανα παρέχουν τη δυνατότητα επιλογής της μεθόδου συλλογής του φθορισμού, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του δείγματος. Σε πολύ αραιά διαλύματα, ο φθορισμός εκπέμπεται σχεδόν ομοιόμορφα σε όλη τη διαδρομή της δέσμης μέσα στο δείγμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, προτιμάται η συλλογή του φθορισμού υπό γωνία 90° , καθώς μειώνει τις παρεμβολές λόγω σκέδασης του φωτός από το διάλυμα και τα τοιχώματα της κυψελίδας. Αυτή η μέθοδος αποτελεί τη συνήθη πρακτική στις αναλυτικές διαδικασίες.

Παρότι η εκπομπή φθορισμού συμβαίνει σε όλη τη διαδρομή του φωτός, μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτής ανιχνεύεται και μεταφέρεται στον ανιχνευτή. Ως αποτέλεσμα, μεγάλο μέρος του διαλύματος δεν συμβάλλει στη φθορίζουσα εκπομπή.

Όσο αυξάνεται η απορρόφηση του διαλύματος, η φθορίζουσα εκπομπή παραμορφώνεται σταδιακά, έως ότου το φως διεισδύσει μόνο στα επιφανειακά στρώματα του δείγματος και η εκπομπή περιορίζεται στην εμπρόσθια επιφάνεια της κυψελίδας. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συλλογή φθορισμού από την εμπρόσθια επιφάνεια επιτρέπει ακόμα τη λήψη μετρήσεων, αν και το φαινόμενο της σκέδασης από τα τοιχώματα της κυψελίδας είναι πιο έντονο. Αντίθετα, στη συλλογή φθορισμού υπό γωνία 90° , η ένταση του σήματος μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η απορρόφηση του διαλύματος.

Είναι πιθανό ένα δείγμα να θεωρηθεί λανθασμένα μη φθορίζον, επειδή η συγκέντρωσή του είναι πολύ υψηλή. Για τον λόγο αυτό, είναι καλό η απορρόφηση ενός άγνωστου διαλύματος να μετριέται πριν από την ανάλυση φθορισμού και η συγκέντρωσή του να ρυθμίζεται ώστε η απορρόφησή του να είναι μικρότερη από 0.1 A.

2.4.3 Η χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού στο χημικό αποτύπωμα

Η φασματοσκοπία φθορισμού αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο στην ανάλυση του αποτυπώματος του πετρελαίου, προσφέροντας υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Ο φθορισμός που παρατηρείται στο αργό πετρέλαιο προέρχεται κυρίως από την παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων, των οποίων οι φασματικές ιδιότητες επηρεάζονται από τη χημική τους σύνθεση και τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως το ιξώδες και η πυκνότητα.

Μία από τις βασικές εφαρμογές της φασματοσκοπίας φθορισμού είναι η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων αργού πετρελαίου με βάση το φασματικό τους προφίλ. Κλάσματα, όπως η κηροζίνη, παρουσιάζουν σήματα φθορισμού σε ενδιάμεσες περιοχές μήκους κύματος, μεταξύ 310 – 400nm, ενώ η βενζίνη εμφανίζει φθορισμό σε μικρότερα μήκη κύματος (250-300nm), λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε μονοκυκλικούς και δικυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αντίθετα, τα βαρύτερα κλάσματα, όπως το ντίζελ, παράγουν εκπομπές σε μεγαλύτερα μήκη κύματος

(420-550nm) εξαιτίας της παρουσίας μεγαλύτερων αρωματικών συστημάτων και ασφαλτενίων .

Η ανάλυση φθορισμού των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων αποτελεί βασική προσέγγιση για την ανίχνευση και ταξινόμηση πετρελαϊκών προϊόντων. Οι μονοκυκλικές αρωματικές ενώσεις διεγείρονται στην περιοχή 250 – 290nm, ενώ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με δύο δακτυλίους μεταξύ 310 – 330nm. Οι ενώσεις με τρεις αρωματικούς δακτυλίους διεγείρονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, μεταξύ 345–355nm, με την εκπομπή τους να μετατοπίζεται ανάλογα με την πολυπλοκότητα της δομής τους.

Επιπλέον, η μη επεμβατική φύση της φασματοσκοπίας φθορισμού την καθιστά ιδανική για εφαρμογές απομακρυσμένης ανίχνευσης πετρελαίου στο περιβάλλον. Τεχνικές όπως η φθορισμομετρία με LIDAR επιτρέπουν τον εντοπισμό πετρελαιοκηλίδων σε θαλάσσιες επιφάνειες, καθώς το πετρέλαιο εμφανίζει διακριτό φθορισμό σε σχέση με το νερό και άλλα βιολογικά υλικά. Παράλληλα, προηγμένες μέθοδοι, όπως η Ολική Σάρωση Φθορισμού (Total Scanning Fluorescence - TSF), επιτρέπουν την ακριβή διαφοροποίηση μεταξύ αργού πετρελαίου και γεωτρητικών ρευστών, συμβάλλοντας στη γεωλογική ανάλυση πετρωμάτων και την εξερεύνηση κοιτασμάτων πετρελαίου.

Συνολικά, η φασματοσκοπία φθορισμού αποτελεί ένα κρίσιμο εργαλείο για τη χαρτογράφηση, ταξινόμηση και ανίχνευση του πετρελαίου, συνδυάζοντας την ευαισθησία, την ταχύτητα και την ικανότητα ακριβούς ανάλυσης της χημικής σύστασης του πετρελαίου και των προϊόντων του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1 Εισαγωγή

Κατά την εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους της εργασίας, εφαρμόστηκαν συνδυαστικά χρωματογραφικές και μια φασματοσκοπικές μέθοδοι, σε διαφόρων ειδών δείγματα. Εκτός από αυτές, τα δείγματα κατατάχθηκαν σε κατηγορίες με βάση τα οπτικά χαρακτηριστικά της ελεύθερης ελαιώδους φάσης τους (χρώμα και πυκνότητα). Στην συνέχεια υποβλήθηκαν για ανάλυση με αναλυτικές τεχνικές, με σκοπό την ταυτοποίηση και συσχέτιση τους βάση της χημικής σύστασης, την κατανομή των αλκανίων και της έντασης του φθορισμού των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

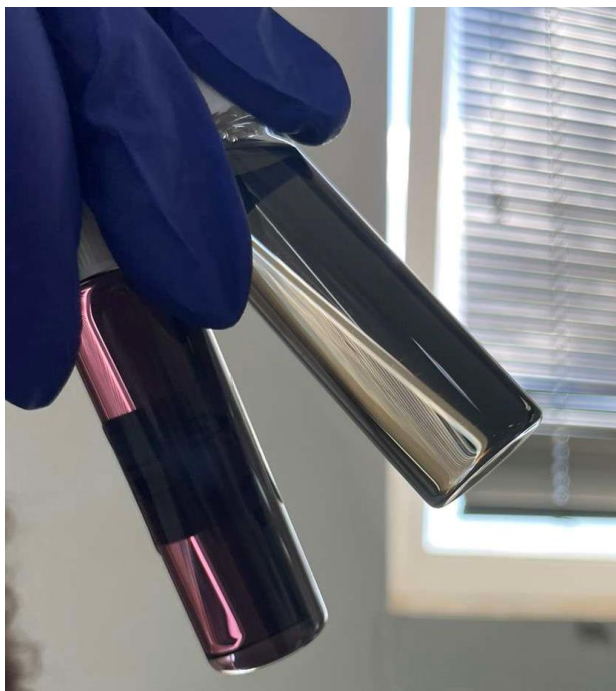
3.2 Περιγραφή καθαρών δειγμάτων

Τα καθαρά πετρελαϊκά δείγματα που αναλύθηκαν πρώτα, αποτελούνται συνολικά από 14 δείγματα διαφόρων κλασμάτων και πιο συγκεκριμένα τρία βενζίνης, τρία κηροζίνης, πέντε ντίζελ, δύο αργού πετρελαίου και τέλος ένα δείγμα νάφθας. Κάθε κατηγορία προϊόντων, διαφοροποιείται σε υποκατηγορίες, διαφοροποιώντας κάθε δείγμα μεταξύ του και επεκτείνοντας έτσι το εύρος των χημικών συστάσεων που μπορεί να παρουσιάσει μια ομάδα κλασμάτων. Ειδικότερα:

- Ομάδα Βενζίνης
 - i. Βενζίνη 95 οκτανίων (1)
 - ii. Βενζίνη 98 οκτανίων (1)
 - iii. Βενζίνη 100 οκτανίων (1)
- Νάφθα (1)
- Ομάδα Κηροζίνης
 - i. Κηροζίνη (1)

- ii. Κηροζίνη αεροπορικού τύπου JET A1 (2)
- Ομάδα ντίζελ
 - i. Ντίζελ ναυτιλίας – diesel marine (3)
 - ii. Ναυτικό ντίζελ – diesel navy (1)
 - iii. Ντίζελ αυτοκίνησης – diesel auto (1)
- Αργό πετρέλαιο (2)

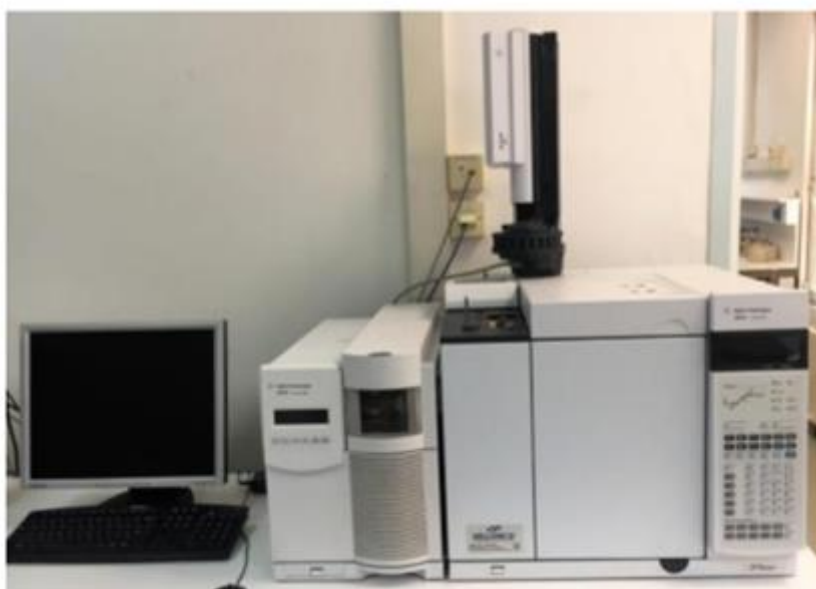
Από τα παραπάνω δείγματα, το ενδιαφέρον στρέφεται προς αυτά του ντίζελ που περιλαμβάνουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες. Ειδικότερα, γίνεται αναφορά σε ένα δείγμα αυτοκίνησης, που όπως είναι γνωστό χρησιμοποιείται στα διάφορα οχήματα με κινητήρες diesel. Το ναυτιλιακό (marine) και το ναυτικό ντίζελ (navy) είναι δύο είδη που χρησιμοποιούνται σε πλοία. Το ναυτιλιακό χρησιμοποιείται κυρίως σε εμπορικά και επιβατηγά πλοία, ενώ συγκριτικά με το ναυτικό έχει απλούστερη χημική σύνθεση, που το καθιστά ελαφρύτερο και πιο κοντά στα κλασσικά εμπορικά καύσιμα ντίζελ. Το ναυτικό ντίζελ από την άλλη, προορίζεται αποκλειστικά για στρατιωτικά πλοία ακολουθώντας συγκεκριμένα πρότυπα. Η δομή του αποτελείται από πιο σύνθετους υδρογονάνθρακες, καθιστώντας το έτσι ένα βαρύτερο κλάσμα ντίζελ.



Εικόνα 3.1 Δείγματα diesel marine χρώματος μωβ και γκρι

3.3 Αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας GC-MS

Όλα τα δείγματα, συμπεριλαμβανομένου και των αγνώστων, αναλύθηκαν στο εργαστήριο «Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων» της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, χρησιμοποιώντας αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας Agilent GC-MS 7890/5975 με τύπο χρωματογραφικής στήλης HP 5 MS-UI, (60m × 0.25mm × 0.25μm). Τα δείγματα εισήχθησαν αυτούσια με split mode 1/100. Η ανάλυση αυτή δίνει τη δυνατότητα αξιολόγησης των συστατικών σε σχέση με τα κανονικά αλκάνια, συσχετίζοντας έτσι διάφορα δείγματα μεταξύ τους και εκτιμώντας την προέλευση τους. Η ταυτοποίηση των κανονικών αλκανίων γίνεται κυρίως με βάση τους χρόνους συγκράτησης τους.



Εικόνα 3.2 Διάταξη GC - MS του εργαστηρίου Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων

Οι συνθήκες στο όργανο είχαν ως αρχική θερμοκρασία του 35°C και παραμονή για 10 λεπτά. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ισούταν με 3°C το λεπτό έως ότου η θερμοκρασία φθάσει τους 300°C, όπου διατηρούνταν για 30 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος της ανάλυσης ανέρχεται στα 128.32 λεπτά.

Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και η εξαγωγή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Agilent, Mass Hunter Qualitative Analysis, όπως αυτή παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 4 του οπτικού χαρακτηρισμού.

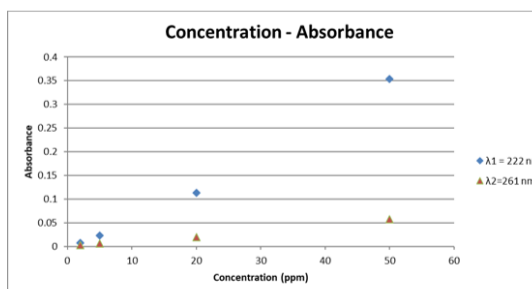
3.4 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Για την επιτυχής εφαρμογή της φασματοσκοπίας, πρέπει να ισχύει ο νόμος του Beer και υπάρχει γραμμική συνάρτηση μεταξύ της συγκέντρωσης και της απορρόφησης, με την τιμή της απορρόφησης να μην είναι μεγαλύτερη από 0.005. Έτσι, για την επίτευξη αυτής της τιμής χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-VIS).

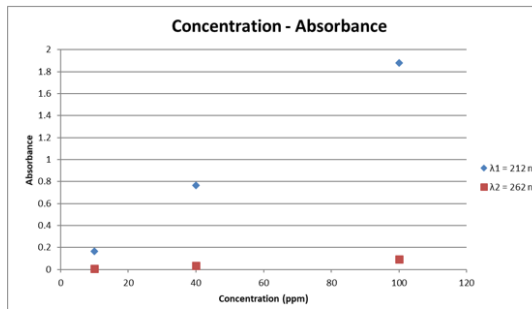
Εισήχθησαν όλα τα διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων που κατασκευάστηκαν, και για τα δύο κλάσματα και βρέθηκαν τα δύο μήκη κύματος που έδιναν εμφανή αποτελέσματα και κορυφές, τα οποία στη συνέχεια εξετάστηκαν ως προς την απορρόφηση.

Πιο συγκεκριμένα, για την βενζίνη $\lambda_1 = 212 \text{ nm}$ και $\lambda_2 = 262 \text{ nm}$ ενώ για το ντίζελ $\lambda_1 = 222 \text{ nm}$ και $\lambda_2 = 262 \text{ nm}$ και έπειτα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα συγκέντρωσης-απορρόφησης όπως φαίνεται παρακάτω.

Sample Name	Concentration (ppm)	Absorbance (λ_1)	Absorbance (λ_2)	Peak Area (λ_1)	Peak Area (λ_2)
Diesel_TK51	50	0.3533	0.0578	9.171	2.503
Diesel_TK51	20	0.1134	0.0192	2.932	0.843
Diesel_TK51	5	0.0233	0.0065	0.605	0.298
Diesel_TK51	2	0.0075	0.0027	0.203	0.132



Sample Name	Concentration (ppm)	Absorbance (λ_1)	Absorbance (λ_2)	Peak Area (λ_1)	Peak Area (λ_2)
UNL95_764B	100	1.878	0.0915	37.736	2.736
UNL95_764B	40	0.7656	0.034	17.311	1.059
UNL95_764B	10	0.1652	0.0052	3.865	0.121
UNL95_764B	1				



Εικόνα 3.3 Δεδομένα και αποτελέσματα UV-Vis. Πάνω για ντίζελ, κάτω για βενζίνη

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, καταλληλότερη συγκέντρωση αποδείχθηκε αυτή των 2ppm με τιμή απορρόφησης 0.0075 για $\lambda=220\text{nm}$ και 0.0027 για $\lambda=260\text{nm}$, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τις εργαστηριακές αναλύσεις του φθορισμού τόσο των καθαρών όσο και των άγνωστων δειγμάτων.

3.5 Προετοιμασία διαλυμάτων

Η Παρασκευή των διαλυμάτων ήταν μια ακολουθία αραιώσεων με κυκλοεξάνιο CyCloC6, που εισήχθησαν στο μηχάνημα φασματοσκοπίας υπεριώδους ακτινοβολίας UV-VIS. Η σειρά αραιώσεων που ακολουθήθηκε τελικά αποτελείται από το κύριο διάλυμα των 1000ppm, το οποίο κατασκευάστηκε με 10μL δείγματος με χρήση σύριγγας ακριβείας και στη συνέχεια αραιώθηκε φιάλη των 10mL με CyCloC6. Έπειτα, από το διάλυμα των 1000ppm πάρθηκαν 0.2 mL με μικροπιπέτα και αραιώθηκαν σε μια νέα φιάλη των 10mL και κατασκευάστηκε το διάλυμα των 20ppm. Τέλος, το τελικό διάλυμα των 2ppm στο οποίο πραγματοποιήθηκαν και οι αναλύσεις, προέρχεται από 1mL του διαλύματος της συγκέντρωσης των 20ppm, το οποίο και αυτό αραιώθηκε σε φιάλη των 10mL με κυκλοεξάνιο.

3.6 Φασματοσκοπία φθορισμού

Η φασματοσκοπική ανάλυση φθορισμού διεξήχθη χρησιμοποιώντας φασματοφθοροφωτόμετρο RF-6000 της εταιρείας Shimadzu. Οι φασματοσκοπικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Γεωενέργειας (ΙΤΕ/ΙΓ).



Εικόνα 3.4 Φασματοφθοροφωτόμετρο Shimadzu RF-6000

Μέσω της φασματοφθοροφωτομετρίας είναι δυνατή η αναγνώριση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, από τις κορυφές διέγερσης που παρουσιάζουν στο φάσμα φθορισμού και η συσχέτιση δειγμάτων βάση αυτού.

Σε όλα τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με συγκέντρωση 2 ppm. Το όργανο περιέχει μια κυψελίδα, όπου εισάγεται το δείγμα προς ανάλυση καθώς και το δείγμα αναφοράς ενδιάμεσα των αναλύσεων (για καλύτερο μηδενισμό του οργάνου), που στην συγκεκριμένη περίπτωση ήταν το κυκλοεξάνιο CyloC6.

Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με δύο μεθόδους και με διάφορες συνθήκες ανάλυσης, έτσι ώστε να επιλεγθούν οι συνθήκες που απεικονίζουν στο έπακρο τον φθορισμό των αρωματικών υδρογονανθράκων. Η πρώτη μέθοδος αφορούσε το normal emission scan για μήκος εκπομπής (emission wavelength) από 250 έως 900nm και για μήκος διέγερσης με τιμές 240, 260, 280, 310nm, και με βήμα $\Delta\lambda = 5\text{nm}$ (data interval), δίνοντας έτσι τέσσερις διαφορές αναλύσεις για όλα τα δείγματα.

Η δεύτερη μέθοδος που εφαρμόστηκε αφορά την συγχρονισμένη φασματοσκοπία φθορισμού (synchronous fluorescence spectroscopy) σε μήκος εκπομπής (emission) 240 - 900nm και μήκος διέγερσης (excitation) στα 230 nm, με βήμα $\Delta\lambda = 10\text{nm}$ (data interval). Τα αποτελέσματα που έδωσε η συγχρονισμένη μέθοδος δεν ήταν επαρκή για την ταυτοποίηση και απορρίφθηκε.

Για την επεξεργασία των δεδομένων επιλέγεται η μέθοδος της κανονικής φασματοσκοπίας και ειδικότερα σε μήκος διέγερσης 260 nm, καθώς στο συγκεκριμένο μήκος είναι καλύτερα εμφανείς οι περισσότεροι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, όλων των τάξεων, για όλα τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε ανάλυση. Τέλος, στην επιλογή του $\lambda = 260\text{nm}$ συνέβαλαν και τα αποτελέσματα από την ανάλυση UV-Vis καθώς σε ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις από τα 2 ppm, παρέχονταν αξιόπιστες πληροφορίες για τα δείγματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ – ΟΠΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.1 Γενικές πληροφορίες

Το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων αποτελεί ο οπτικός χαρακτηρισμός τόσο των καθαρών δειγμάτων, των πετρελαϊκών προϊόντων του διυλιστηρίου, όσο και των άγνωστων μειγμάτων και για τις δύο αναλυτικές μεθόδους, GC-MS και RF, που χρησιμοποιήθηκαν.

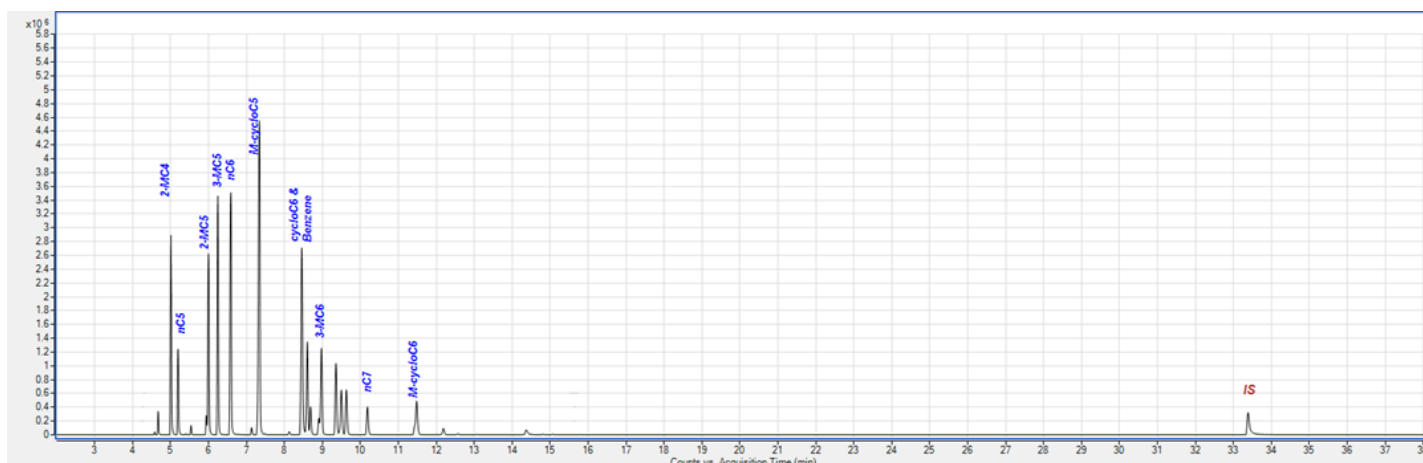
Για την αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας GC-MS, αρχικά, εξάγονται τα δεδομένα του χρωματογράφηματος κάθε δείγματος για το ιόν 85 από τον χρωματογράφο GC-MS. Τα δείγματα ομαδοποιούνται ανά κατηγορία προϊόντων (Diesel, Βενζίνη, Κηροζίνη, Crude Oil) για τα καθαρά και συγκρίνονται ως προς τις διαφορές και τις ομοιότητες μεταξύ ως προς το ίχνος των χρωματογραφημάτων τους. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τα άγνωστα δείγματα, με την μόνη διαφορά ότι δεν υπάρχει σύγκριση μεταξύ τους και ούτε με καθαρά δείγματα, αλλά εξετάζονται οι πιθανοί συνδυασμοί καθαρών από όπου και θα έχουν προκύψει τα μείγματα αυτών.

Για την φασματοσκοπία φθορισμού η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρόμοια. Για τα καθαρά δείγματα γίνεται κανονικοποίηση των δεδομένων που εξήχθησαν, ομαδοποιούνται ανά κατηγορία κλασμάτων και συγκρίνονται ως προς τις διαφορές στις κορυφές που υποδηλώνουν τα αρωματικά και τις εντάσεις αυτών. Για τα άγνωστα δείγματα, γίνεται απεικόνιση πρώτα του ίχνους φθορισμού τους ξεχωριστά, ενώ στη συνέχεια με βάση τα κλάσματα που το αποτελούν, γίνεται σύγκριση των ιχνών του δείγματος με αυτά των κλασμάτων.

4.2 Οπτική εξέταση δειγμάτων από τα δεδομένα της αέριας χρωματογραφίας

4.2.1 Οπτική εξέταση καθαρών δειγμάτων

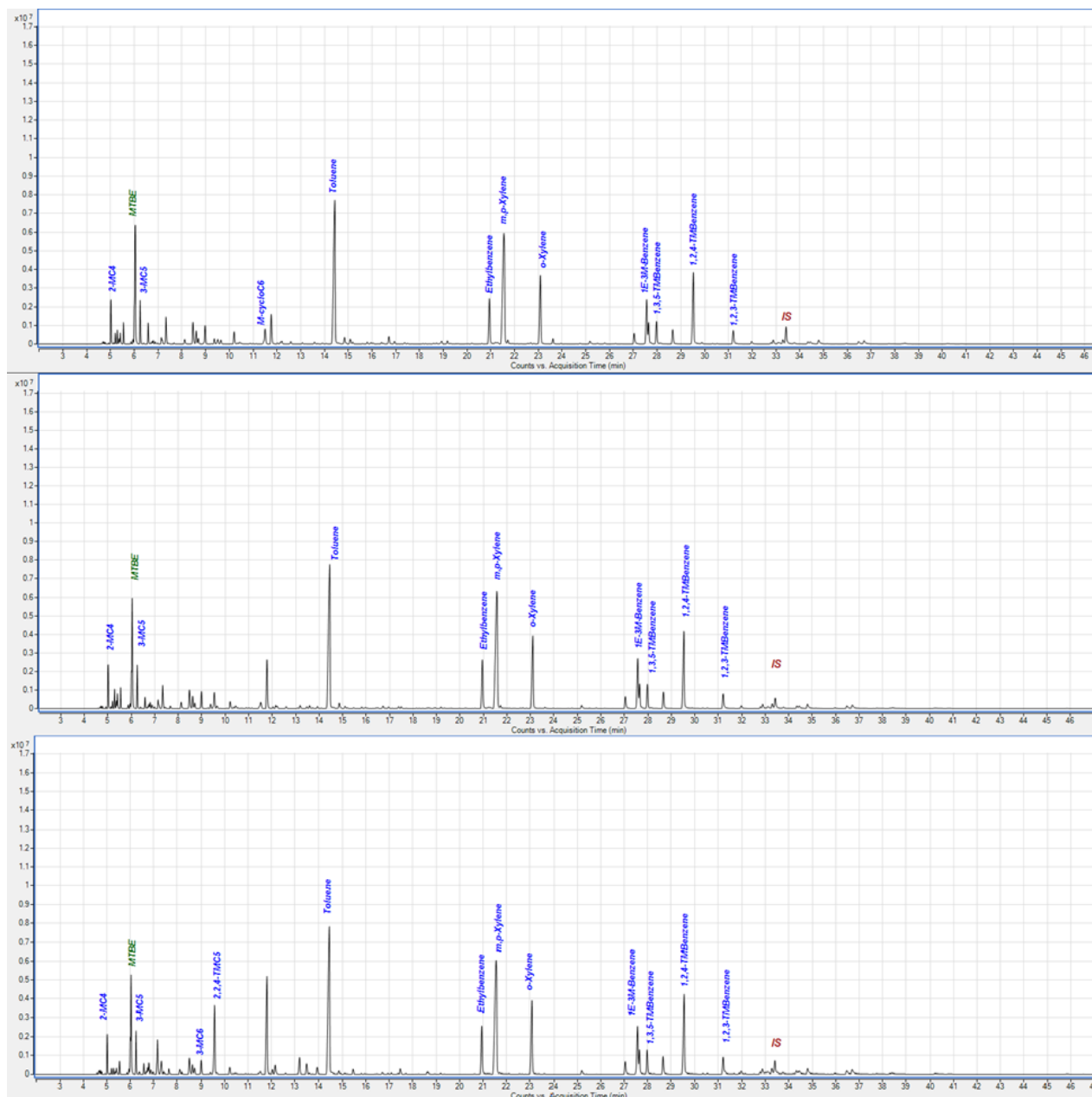
Δείγμα Νάφθας



Εικόνα 4. 1 Χρωματογράφημα TIC νάφθας

Το χρωματογράφημα του δείγματος νάφθας έχει χρόνο έκλουσης από 0 έως και 38 λεπτά, με τα περισσότερα συστατικά να απελευθερώνονται στο χρονικό διάστημα των 4.5 με 12 λεπτών. Το εύρος των κανονικών αλκανίων που παρατηρείται είναι ελαφριά αλκάνια που έχουν από τέσσερα έως και επτά άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Η μεγαλύτερη κορυφή είναι αυτή του κυκλο-πεντανίου (CycloC5) στα επτά λεπτά, ενώ εμφανείς είναι και οι κορυφές του κυκλο εξανίου (CycloC6) αλλά και του βενζολίου. Η σύνθεση του προϊόντος φαίνεται να είναι σχετικά απλή με ελαφριά συστατικά σε μικρές συγκεντρώσεις.

Δείγματα Βενζίνης



Εικόνα 4. 2 Χρωματογραφήματα δειγμάτων βενζίνης ΤΙC (α) UNL95, (β) UNL98, (γ) UNL100

Στα παραπάνω χρωματογραφήματα απεικονίζονται τρία διαφορετικά δείγματα βενζίνης, διαφορετικού αριθμού οκτανίων το καθένα. Από την ανάλυση των διυλιστηρίων, είναι γνωστό ότι πρόκειται για δείγματα βενζίνης 95 οκτανίων (UNL95), 98 οκτανίων (UNL98) και 100 οκτανίων (UNL100). Και τα τρία δείγματα έχουν εύρος H/C από αλκάνια με τέσσερα άτομα άνθρακα (nC4) έως και με εννιά άτομα άνθρακα (nC9) ενώ εμφανείς είναι και οι κορυφές για τα ξυλένια, το τολουόλιο και το αιθυλοβενζόλιο. Ο χρόνος έκλουσης είναι από 3 λεπτά έως και 47 λεπτά, με την μεγαλύτερη δραστηριότητα να λαμβάνει χώρα στο διάστημα 3 με 30 λεπτά.

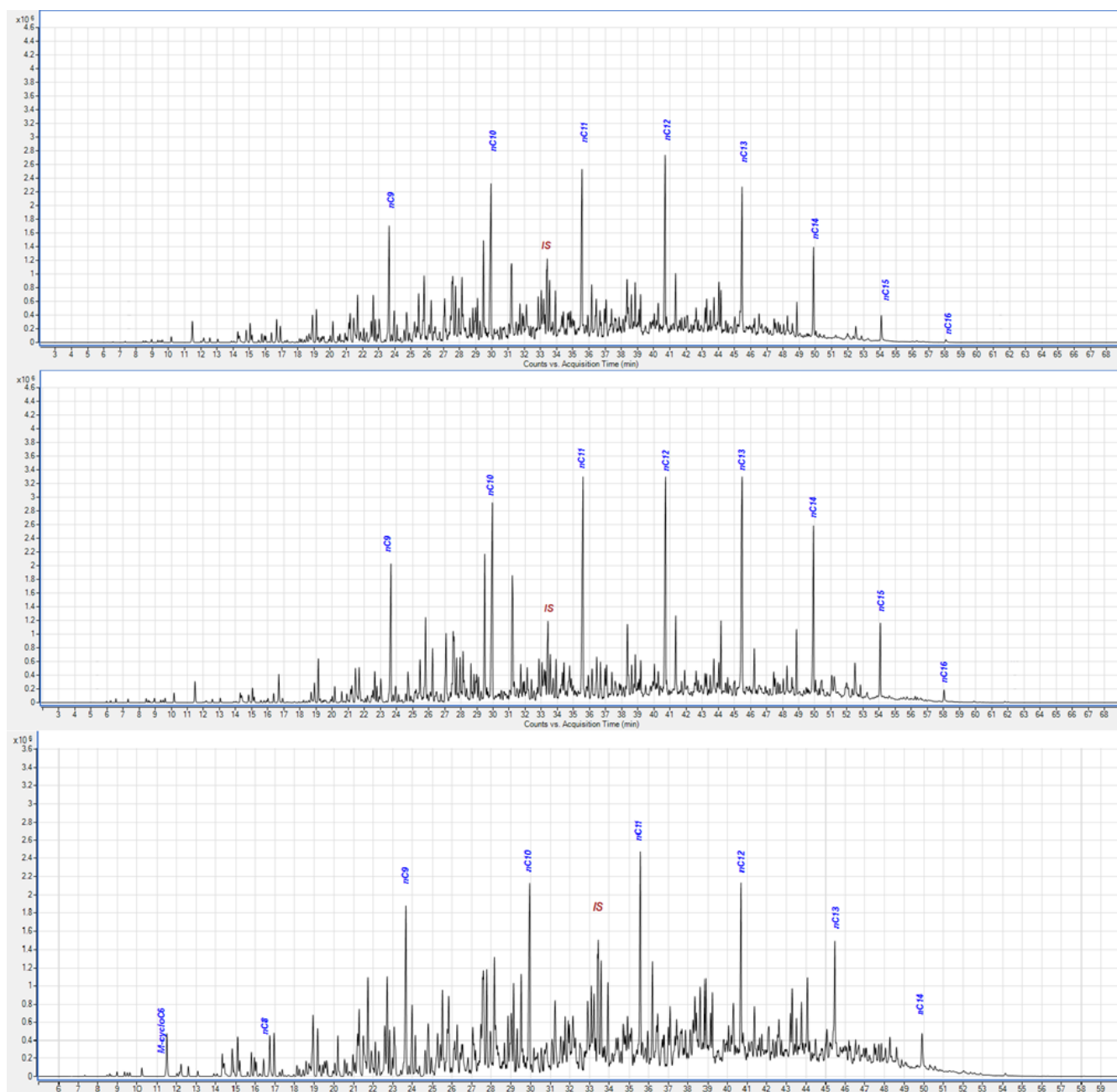
Η έκλυση συστατικών σε αυτό το διάστημα, καθώς είναι και το μόνο, επιβεβαιώνει την ύπαρξη μόνο ελαφρύτερων συστατικών, όπως προβλέπεται σε ένα τυπικό δείγμα βενζίνης.



Εικόνα 4.3 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων βενζίνης m/z 85 ion

Με βάση τα διαγράμματα των κανονικοποιημένων δεδομένων, και τα τρία δείγματα έχουν εντονότερη δραστηριότητα στο χρονικό διάστημα 6 με 18 λεπτά ενώ η μέγιστη κορυφή είναι αυτή στα 8 λεπτά που πιθανόν αντιστοιχεί στο εξάνιο (nC_6). Οι συνθέσεις των δειγμάτων 95 και 98 φαίνονται να είναι κοντινές, με κάποιες μικρό-διαφορές που αφορούν τις κορυφές μετά τα 15 λεπτά. Το UNL98 παρότι είναι ενδιάμεσο προϊόν από την 95 και την 100, φαίνεται να έχει ελαφρώς πιο απλή δομή αλκανίων από αυτή της 95, βάση των κορυφών του χρωματογραφήματος. Τέλος, η συχνότητα και η ένταση των κορυφών στην βενζίνη UNL100 φανερώνουν ένα πιο σύνθετο δείγμα συγκριτικά με τα άλλα δύο.

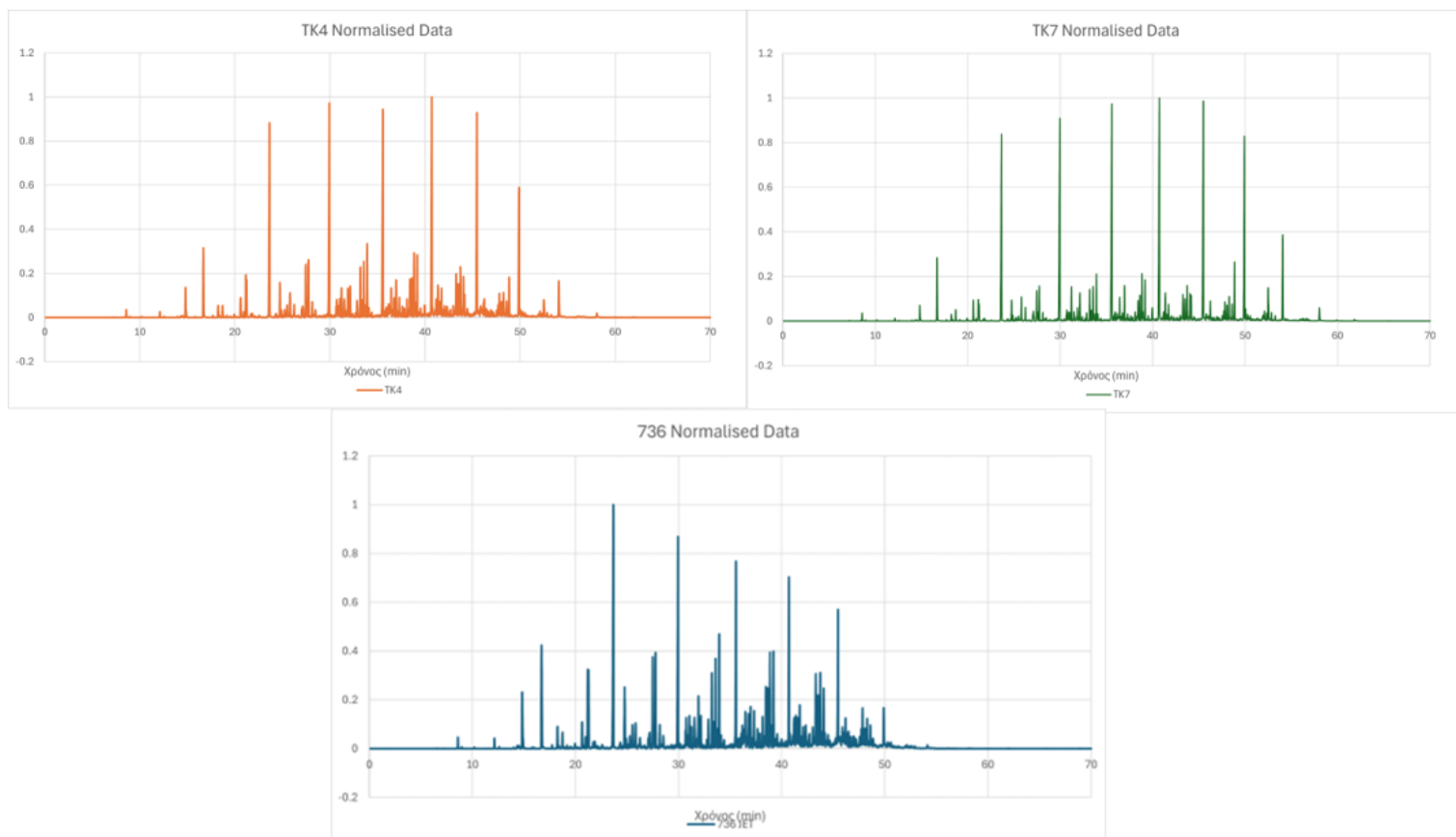
Δείγματα Κηροζίνης



Εικόνα 4.4 Χρωματογραφήματα δειγμάτων κηροζίνης TIC. (a) TK4, (b) TK7, (c) 736

Τα παραπάνω χρωματογραφήματα απεικονίζουν τρία δείγματα κηροζίνης. Από το διωλίστηριο είναι γνωστό ότι τα δείγματα TK4 και 736 κατατάσσονται στα αεροπορικά καύσιμα τύπου JET-A1. Το γενικό εύρος H/C στα χρωματογραφήματα είναι από nC8 έως nC16 και πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα TK4 και TK7 είναι C9 με C16 ενώ για το 736 είναι C8 με C14. Ο χρόνος έκλουσης των δειγμάτων είναι συνολικά 65 λεπτά,

στο χρονικό διάστημα 3-68 λεπτά, με την μεγαλύτερη έκλυση συστατικών να λαμβάνει χώρα μεταξύ των 20 με 50 λεπτών.

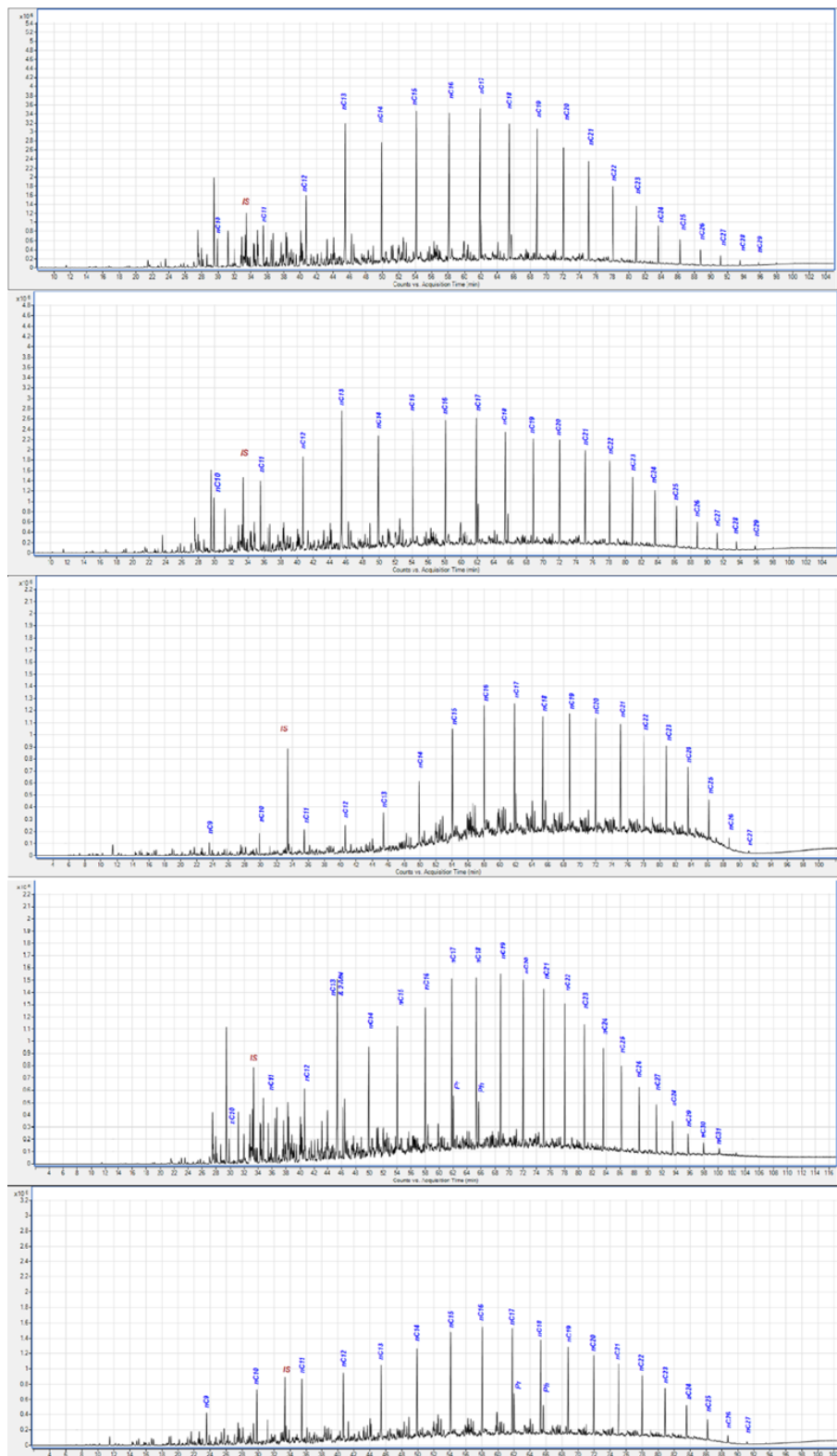


Εικόνα 4.5 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων κηροζίνης m/z 85 ion

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα με τα κανονικοποιημένα δεδομένα και των τριών δειγμάτων παρατηρείται ότι η κηροζίνη TK7 έχει την πιο απλή σύνθεση ως προς την σύσταση της και από τα τρία δείγματα καθώς έχει την πιο ευθύγραμμη περιοχή, η οποία οριακά μηδενίζεται στον άξονα x. Τα δείγματα TK4 και TK7 παρουσιάζουν την ίδια μέγιστη κορυφή στα 41 λεπτά, η οποία αντιστοιχεί στο αλκάνιο nC12, ενώ η 736 έχει μέγιστο το αλκάνιο nC9 στα 24 λεπτά. Αν και διαφορετικά είδη κηροζίνης, η TK4 και η TK7 ακολουθούν το ίδιο μοτίβο απεικόνισης στο χρωματογράφημα. Μεταξύ των δύο δειγμάτων κηροζίνης τύπου JET-A1, στο χρονικό διάστημα 30-50 λεπτά, όπου παρατηρούνται και οι μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις, η 736 φαίνεται να έχει μεγαλύτερη έκλυση συστατικών από την TK4 η οποία έχει μια σχετικά ευθύγραμμη περιοχή στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Συνεπώς, η TK4 είναι πιο ελαφριά και

έχει λιγότερη σύνθετη δομή από την 736, παρόλο που και οι δύο ανήκουν στα αεροπορικά καύσιμα.

Δείγματα Ντίζελ



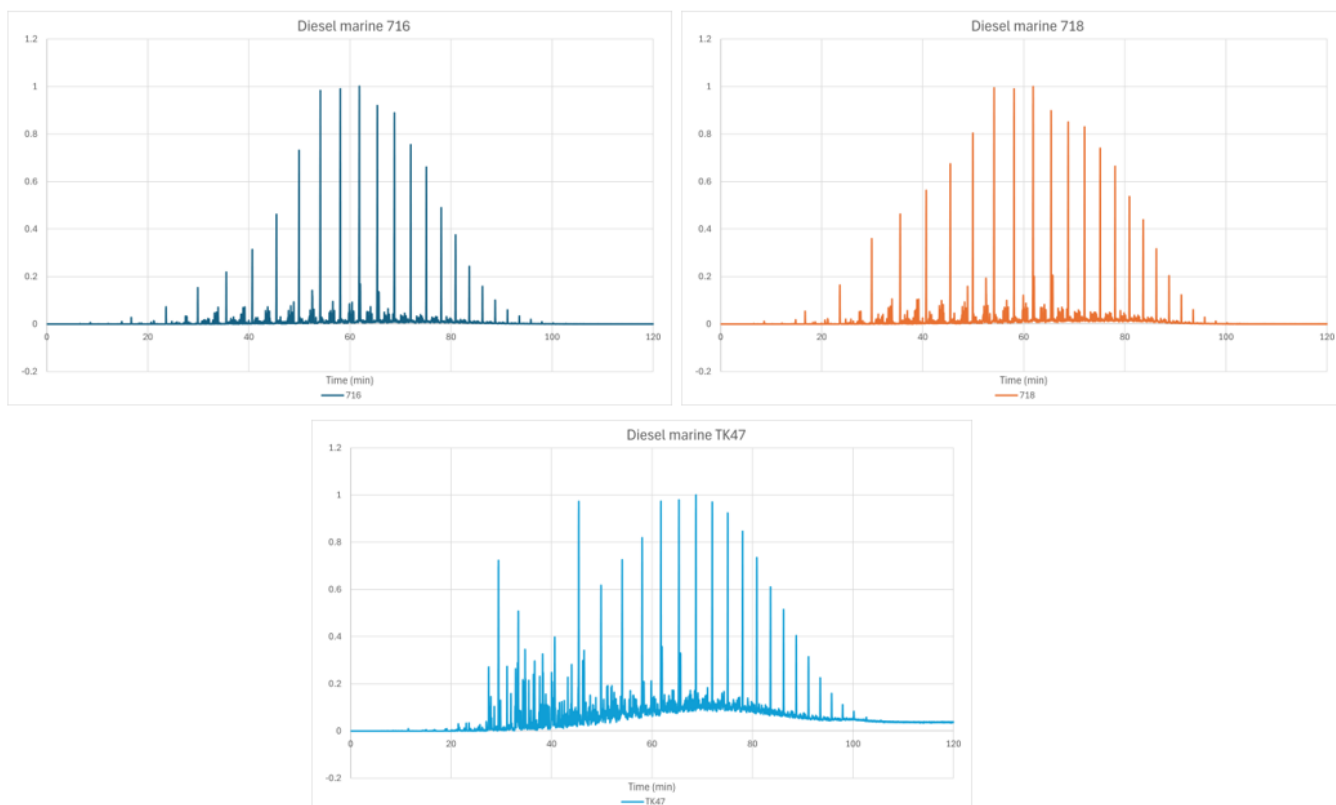
Εικόνα 4.6 Χρωματογραφήματα TIC diesel (a) 716, (b) 718, (c) TK30, (d) TK47, (e) TK51

Όνομα Δείγματος	Είδος-Κατηγορία	Εύρος αλκανίων
Diesel 716	Marine	C10 – nC29
Diesel 718	Marine	nC10 – nC29
TK 30	Navy	nC9 – nC27
TK 47	Marine	nC10 – nC31
TK 51	Auto	nC9 – nC27

Πίνακας 4.1 Βασικά χαρακτηριστικά δειγμάτων ντίζελ

Από τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων φαίνεται το εύρος των συστατικών τους, όπου στην περίπτωση των marine έχουμε nC10-C31, στο auto C9-C27 που σημαίνει ότι έχει ελαφρύτερα συστατικά από τα marine και τέλος το Navy με συστατικά C9-C27. Το navy και το auto εκκλύονται στους ίδιους χρόνους όμως, από το χρωματογράφημα του navy φαίνεται ότι περισσότερα συστατικά από το auto, γεγονός που φαίνεται στο ότι γραμμή βάσης του χρωματογραφήματος δεν μηδενίζει (έντονη καμπυλότητα σε σχέση με το δείγμα auto).

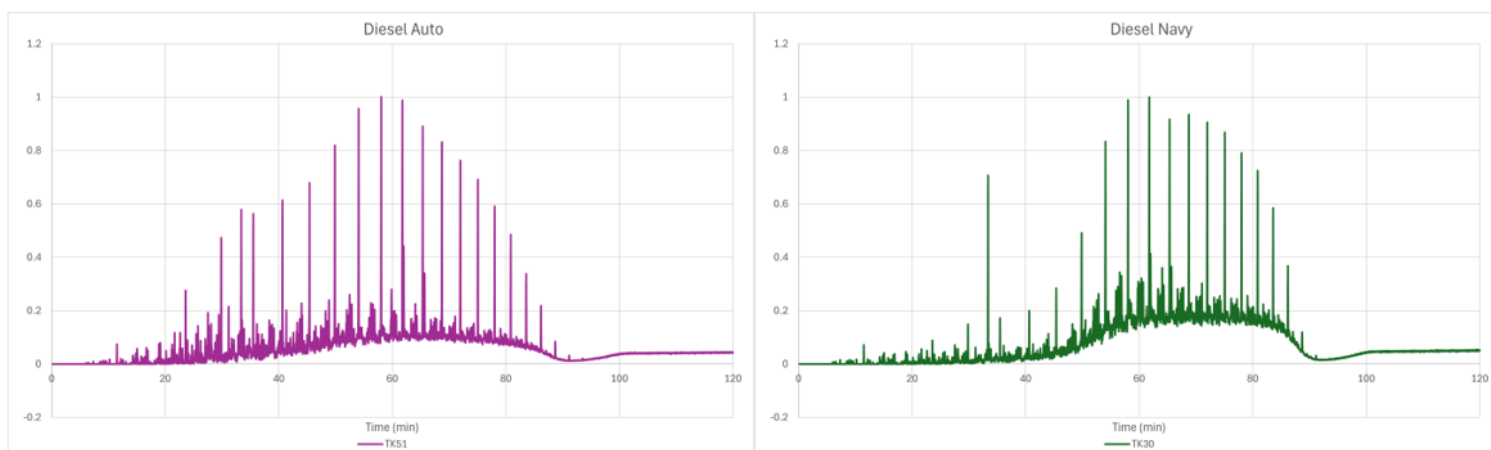
Σύγκριση δειγμάτων diesel marine



Εικόνα 4.7 Κανονικοποιημένα δεδομένα δειγμάτων diesel marine από την ανάλυση GC-MS, m/z 85 ion (a) 716, (b) 718, (c) TK47

Από το διωλιστήριο είναι γνωστό ότι τα δείγματα 716, 718, και TK47 ορίζονται ως marine και έχουν εύρος κανονικών αλκανίων C10 με C31, χρόνο έκλουσης που ισούται με το διάστημα 0-105 λεπτά και με την περισσότερη δραστηριότητα να συμβαίνει μεταξύ 30-85 λεπτά, ωστόσο μεταξύ τους φαίνεται να έχουν κάποιες διαφορές. Το TK47 παρουσιάζει περισσότερα ελαφριά συστατικά στην περιοχή του C10-C12 και επίσης τα συστατικά του έχουν μέγιστη κορυφή κανονικών αλκανίων C19-C20 σε αντίθεση με αυτά του 716 και 718 που έχουν μέγιστες κορυφές στην περιοχή C15-C18. Συνεπώς, το TK47 είναι πιο βαρύ κλάσμα συγκριτικά με τα άλλα δυο δείγματα, ακόμα και εάν εντάσσονται στην ίδια κατηγορία. Αυτό επιβεβαιώνεται επίσης και από τα φυσικά χαρακτηριστικά, όπως το χρώμα του δείγματος, καθώς το TK47 είχε σκούρο καφέ χρώμα ενώ τα άλλα δύο πιο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις. Τα δείγματα 716 και 718 ακολουθούν ευθύγραμμο μοτίβο σε όλη τη περιοχή του χρωματογραφήματος, με αυτή του 716 να είναι λίγο εντονότερη, επιβεβαιώνοντας πάλι την απλούστερη μορφή των δειγμάτων.

Σύγκριση δειγμάτων Diesel Auto – Diesel Navy



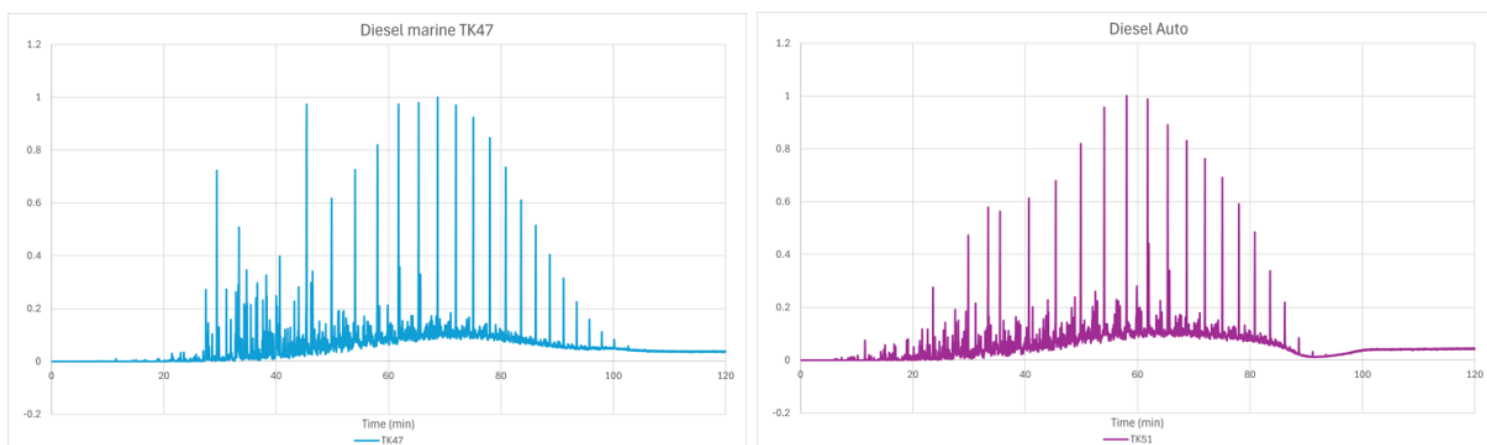
Εικόνα 4.8 Κανονικοποιημένα δεδομένα diesel auto και diesel navy m/z 85 ion

Ακόμα και εάν έχουν το ίδιο εύρος C9-C27, η μορφολογία των χρωματογραφημάτων είναι διαφορετική με αυτή του navy να φαίνεται πιο σύνθετη. Ο χρόνος έκλουσης και για τα δύο δείγματα είναι ίδιος, 4 με 100 λεπτά, με τη μόνη διαφορά στις περιοχές που σημειώνουν την μέγιστη δραστηριότητα.

Το TK30 (ντίζελ navy) έχει περισσότερη έκλυση συστατικών στο διάστημα 50-85 λεπτά ενώ το TK51 (ντίζελ auto) μεταξύ 40 και 85 λεπτών.

Το δείγμα του auto έχει μια πιο σχετικά ομαλή απεικόνιση συγκριτικά με αυτή του navy, όπου η καμπύλη η οποία αντιστοιχεί στις συγκεντρώσεις των συστατικών είναι εντονότερη ενώ και τα δύο παρουσιάζουν τις μέγιστες κορυφές τους στο ίδιο διάστημα 57-62 λεπτά και μεταξύ των αλκανίων C15-C17. Η εμφανής περιεκτικότητα του TK30 σε βαρύτερα κανονικά αλκάνια είναι μεγαλύτερη, πράγμα που το καθιστά πιο σύνθετο από ότι το TK51.

Σύγκριση Diesel Marine – Diesel Auto



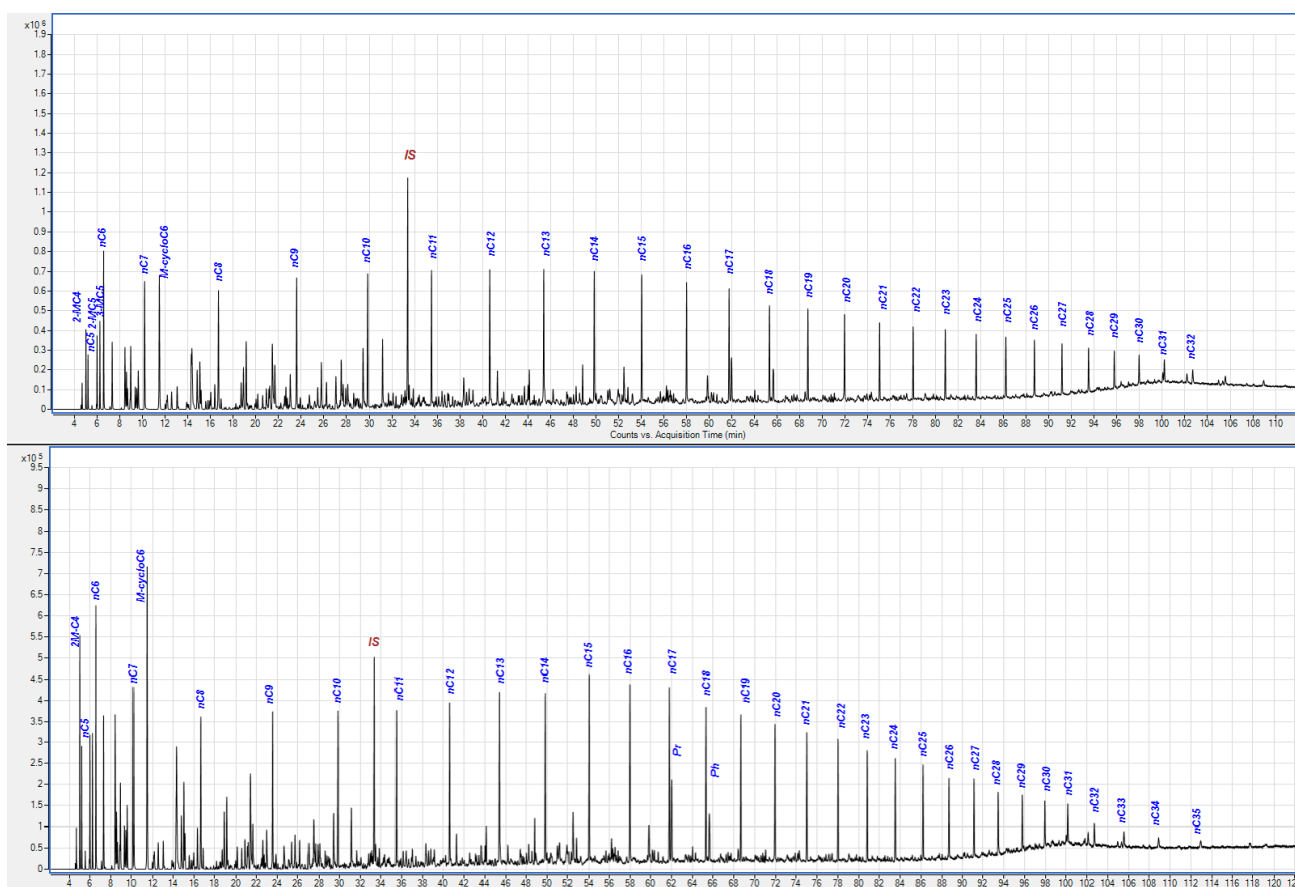
Εικόνα 4.9 Κανονικοποιημένα δεδομένα m/z 85 ιον δειγμάτων diesel marine και diesel auto

Συγκρίνοντας τα δύο χρωματογραφήματα των Diesel Navy TK30 και Diesel Marine TK47, τόσο των κανονικοποιημένων δεδομένων όσο και των TIC φαίνονται ξεκάθαρες διαφορές. Και τα δύο χρωματογραφήματα παρουσιάζουν έντονες κορυφές χαρακτηριστικές των πτητικών συστατικών σε όλο το χρόνο έκλυσης, οι οποίες κορυφώνονται γύρω στα 45 λεπτά και εξασθενούν μετά τα 90 λεπτά. Το εύρος των αλκανίων των δειγμάτων κυμαίνεται από C9 έως C31 και πιο συγκεκριμένα για το TK30 nC9-nC27 και για το TK47 nC10-nC31.

Το TK30 παρουσιάζει μέχρι τα 35 λεπτά μια ομοιόμορφη γραμμή βάσης και μεγαλύτερη πυκνότητα μικρότερων κορυφών, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία περισσότερων δευτερευόντων συστατικών ή προσμίξεων καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης.

Αντίθετα, η TK47 έχει μια πιο καθαρή γραμμή βάσης με λιγότερες μικρότερες κορυφές, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση στις κύριες κορυφές της, υποδηλώνοντας υψηλότερη συγκέντρωση συγκεκριμένων συστατικών. Οι μέγιστες κορυφές και των δύο δειγμάτων είναι παρεμφερείς, με το TK30 να έχει μέγιστο μεταξύ C15-C17 ενώ για το TK47 η μέγιστη κορυφή εμφανίζεται στα C16-C17. Οι εντονότερες κορυφές και σταθερή έκλυση συστατικών κατά μήκος όλου του χρόνου, αλλά και η έντονη καμπυλότητα του δείγματος navy, το καθιστά ένα πιο σύνθετο δείγμα συγκριτικά με το diesel marine το οποίο εμφανίζει επίσης συγκεντρώσεις μεσαίων αλλά και ελαφρύτερων αλκανίων, σε χαμηλότερες όμως ποσότητες από αυτές του navy.

Δείγματα αργού πετρελαίου (Crude oil)



Εικόνα 4.10 Χρωματογραφήματα TIC δειγμάτων crude oil (a) 755, (b) TK58

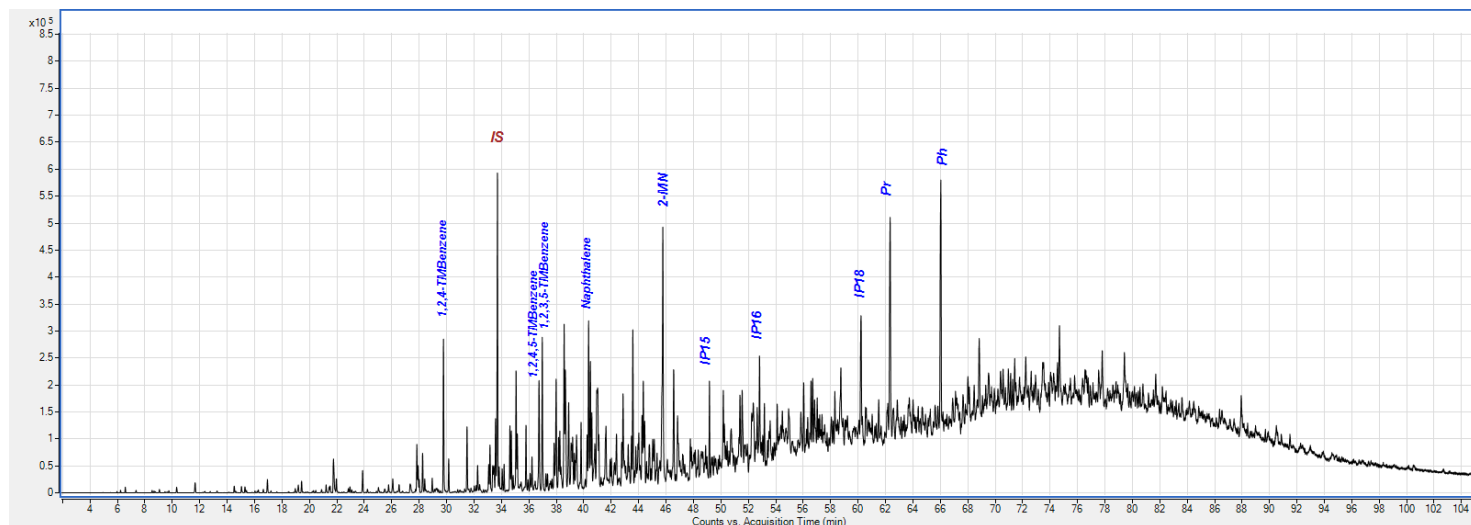
Τα παραπάνω χρωματογραφήματα απεικονίζουν δύο δείγματα αργού πετρελαίου με γενικό εύρος αλκανίων nC4-nC35. Πιο συγκεκριμένα για το δείγμα 755 τα αλκάνια έχουν από τέσσερα άτομα άνθρακα έως τριάντα-δύο άτομα ενώ για το δείγμα TK58 από τέσσερα άτομα έως και τριάντα-πέντε άτομα άνθρακα. Ο χρόνος έκλυσης είναι 0 με 122 λεπτά, με την περισσότερη δραστηριότητα να λαμβάνει χώρα μεταξύ των 4-111 λεπτών.

Σύμφωνα με τα κανονικοποιημένα δεδομένα και τα δύο δείγματα έχουν ένα τεράστιο εύρος H/C, αποτελούμενα από ελαφρύτερα έως και πιο βαριά αλκάνια, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα m/z 85 ίον χρωματογραφήματα. Και στα 2 δείγματα, στην αρχική φάση (0-20 λεπτά) εκλύονται ελαφρύτερα συστατικά, όμως στο TK58 η έκλυση αυτή είναι πυκνότερη και εντονότερη. Συνεπώς, η περιεκτικότητα του TK58 σε ελαφρύτερα συστατικά είναι μεγαλύτερη. Το 755 έχει μια πιο σταθερή και ευθύγραμμη απεικόνιση, καθηλωμένη κοντά στον άξονα, γεγονός που υποδηλώνει μια απλούστερη δομή από το TK58 το οποίο έχει μια πιο σύνθετη σύνθεση λόγω της ύπαρξης των ελαφρύτερων συστατικών αλλά και των υψηλότερων κορυφών.

Και στα 2 δείγματα, ως μέγιστη κορυφή εμφανίζεται αυτή του κυκλο-εξανίου στα 12 λεπτά. Όμως, εάν δεν ληφθούν υπόψη τα ελαφριά συστατικά, για το TK58 η μέγιστη κορυφή είναι στα ~60λεπτά και αντιστοιχεί στο nC16 ενώ για το 755 στα 24 λεπτά, του nC9. Οι εντονότερες κορυφές του 755 παρατηρούνται στο διάστημα 35-60 λεπτών, όπου εκλύονται οι μεσαίοι υδρογονάνθρακες, με εξαίρεση την καμπύλη του κυκλο-εξανίου στην αρχική φάση η οποία είναι εμφανής. Για το δείγμα TK58, το διάστημα όπου παρουσιάζονται οι υψηλότερες κορυφές είναι το ίδιο, με τη διαφορά όμως, ότι το TK58 έχει και υψηλές κορυφές ελαφρών συστατικών στην αρχή.

4.2.2 Οπτική εξέταση άγνωστων δειγμάτων

Δείγμα PK27

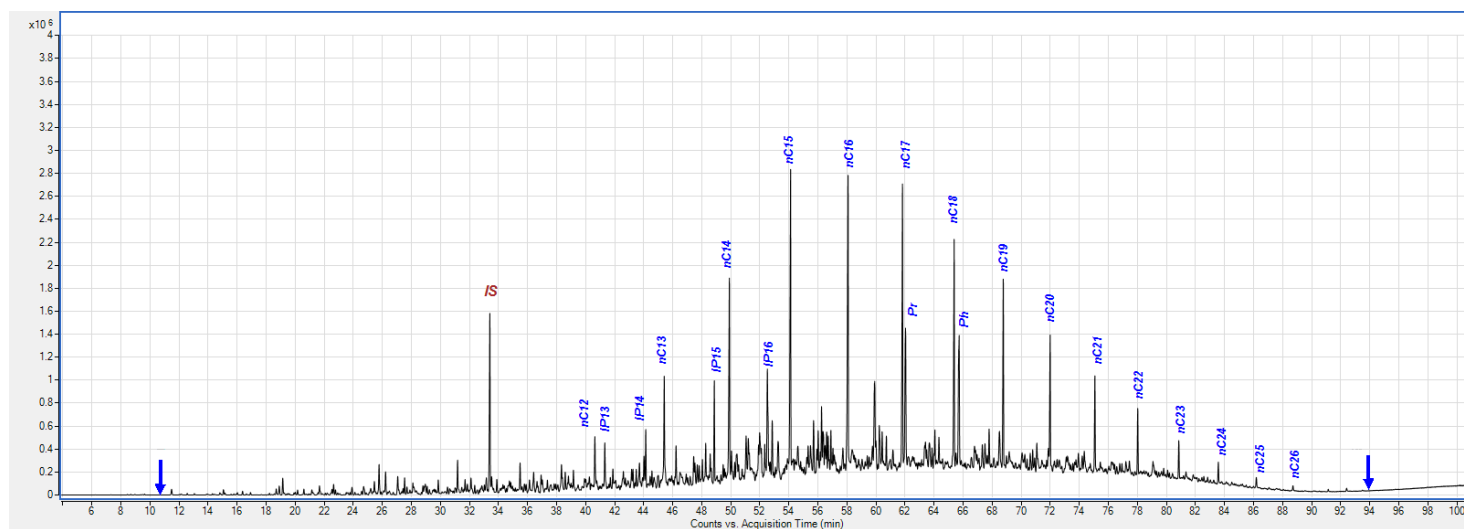


Εικόνα 4.11 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PK27

Από την χρωματογραφική ανάλυση προέκυψε ότι στο δείγμα PK27 δεν ανιχνεύονται κανονικά αλκάνια. Πρόκειται για ένα δείγμα που βρέθηκε στο περιβάλλον για αρκετό καιρό και είναι αποδομημένο, γι' αυτό ανιχνεύονται και τα ισοπρενοειδή συστατικά όπως το pristane (πριστάνιο), phytane (φυτάνιο). Από την μορφή πιθανόν πρόκειται για μείγμα ενός μεσαίου κλάσματος και ενός κλάσματος ντίζελ με χρόνους έκλυσης 30 me , όπου είναι ο χρόνος έκλυσης του nC8 μέχρι τα 92 λεπτά όπου είναι ο χρόνος έκλυσης του nC αλκανίου και άρα έχει εύρος H/C από C8 έως και nC27. Από την μη ανίχνευση του nC17 και τις υψηλές ανιχνεύσιμες ποσότητες

Το μεσαίο κλάσμα του δείγματος πιθανόν αντιπροσωπεύει κηροζίνη ή νάφθα, το οποίο είναι πρόσφατης διαρροής δεδομένης της ανίχνευσης των ελαφριών υδρογονανθράκων nC8 και nC9. Επιπρόσθετα, στην περιοχή των υδρογονανθράκων από nC10 έως nC13 ανιχνεύονται μεγάλες συγκεντρώσεις αρωματικών συστατικών, γεγονός που παραπέμπει σε παλιά διαρροή αυτών. Σύμφωνα με το MDD model, αλλά και από τη μη ανίχνευση του nC17 και τις μεγάλες συγκεντρώσεις του Pr και Ph φαίνεται ότι το ντίζελ είναι παλιάς διαρροής, μεγαλύτερη των 20 ετών.

Δείγμα RW01

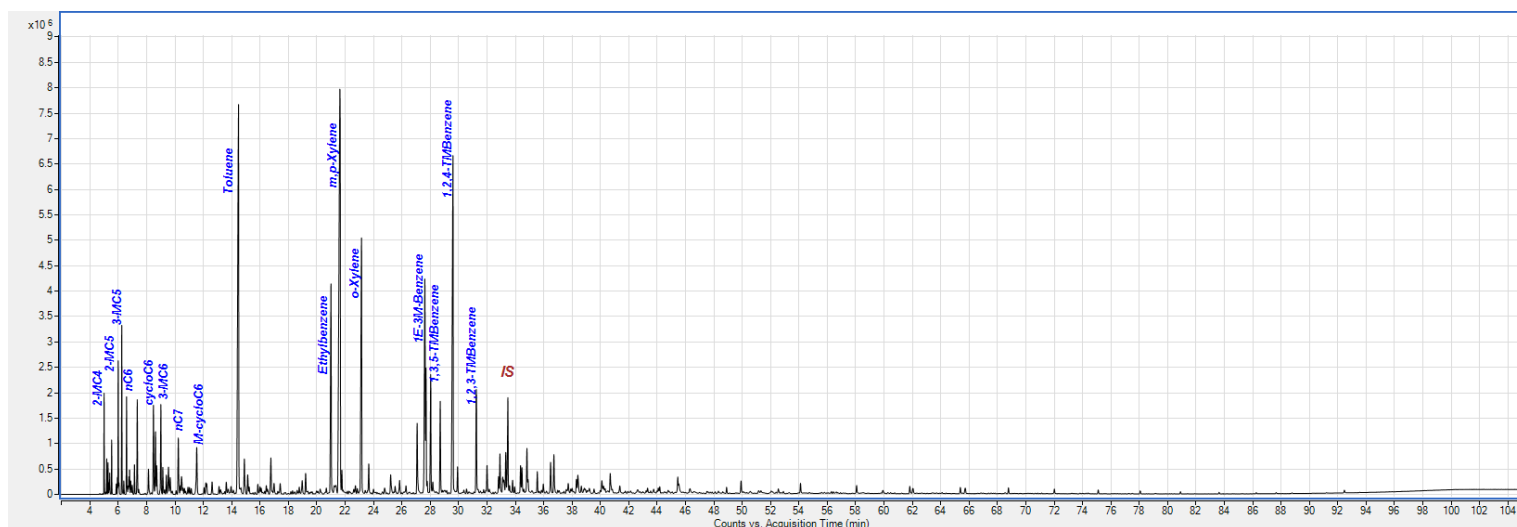


Εικόνα 4. 12 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW01

Από την ανάλυση του χρωματογραφήματος παρατηρείται ένα μεγάλο εύρος κανονικών αλκανίων και πιο συγκεκριμένα nC7 με nC27. Το δείγμα είναι μείγμα, πιθανόν αποτελούμενο από δύο πετρελαικά κλάσματα, ενός ενδιάμεσου κλάσματος τύπου κηροζίνης με εύρος κ-αλκανίων από nC7-nC15 και ενός βαρύτερου κλάσματος πιθανόν τύπου ντίζελ, τα συστατικά του οποίου καλύπτουν την περιοχή nC9-nC27. Ο χρόνος έκλουσης είναι από 12 με 92 λεπτά, η αρχική κορυφή αντιστοιχεί στο αλκάνιο nC7 ενώ η ανάλυση τερματίζει περίπου στο C27-C28. Το δείγμα RW01 παρουσιάζει μέγιστη κορυφή που αντιστοιχεί στο nC15, στα 54 λεπτά. Οι υψηλότερες περιεκτικότητες συστατικών παρατηρούνται για τα αλκάνια C15-C19, με την χημική σύσταση του κλάσματος ντίζελ να φαίνεται να υπερτερεί.

Για το κλάσμα του ντίζελ, ο λόγος nC17/Pr ανέρχεται σε 1.8, ενώ εφαρμόζοντας την εξίσωση του MDD model η διαρροή του συγκεκριμένου δείγματος υπολογίζεται πριν από τρία χρόνια. Όσο αφορά το ελαφρύτερο κλάσμα είναι πιθανόν παλαιότερης διαρροής καθώς οι ποσότητες των αλκανίων του είναι ελάχιστα αναχνεύσιμες, συγκριτικά με του βαρύτερου.

Δείγμα BP1

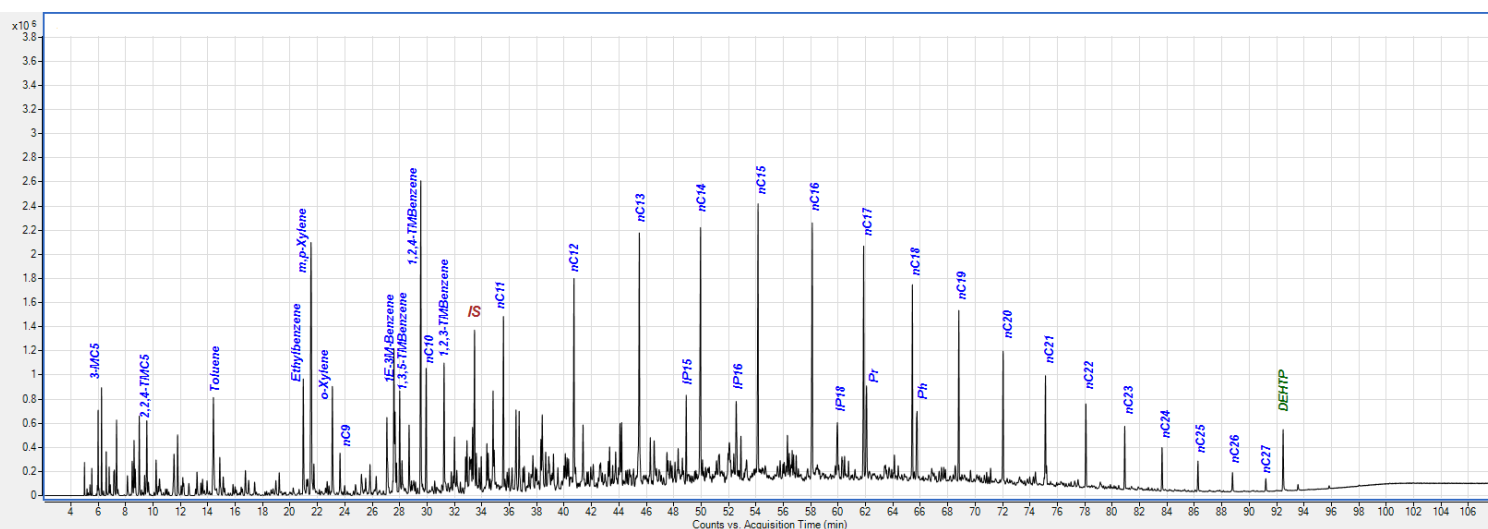


Εικόνα 4.13 Χρωματογράφημα TIC δείγματος BP1

Από τη απεικόνιση του χρωματογραφήματος, παρατηρείται ότι η ελαϊκή φάση αποτελεί μείγμα δύο πετρελαϊκών κλασμάτων. Το ένα κλάσμα αντιστοιχεί σε ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα τύπου βενζίνης με εύρος αλκανίων από nC5 έως nC12, ενώ το δεύτερο κλάσμα πιθανόν είναι τύπου ντίζελ αποτελούμενο από αλκάνια με εύρος nC7-nC26. Ο χρόνος έκλουσης είναι από 4 έως 92 λεπτά με την μέγιστη δραστηριότητα να καταγράφεται στο χρονικό διάστημα 5 με 34 λεπτών. Την μέγιστη κορυφή του δείγματος αποτελεί η κορυφή του m,p-xylene στα ~21-22 λεπτά. Το δείγμα βενζίνης είναι αυτό που έχει πιο έντονες κορυφές και επικρατεί στο χρωματογράφημα ενώ οι κορυφές των συστατικών του ντίζελ είναι σχετικά χαμηλές.

Με βάση τη σύσταση του βαρύτερου κλάσματος και ειδικότερα τις συγκεντρώσεις των Nc17 και Pr καθώς και την εφαρμογή του MDD model προκύπτει ότι η διαρροή του βαρύτερου κλάσματος υπολογίζεται πριν από περίπου 10 χρόνια. Το ελαφρύτερο κλάσμα, είναι πρόσφατης διαρροής δεδομένου της έντονης ανίχνευσης συστατικών ελαφρύτερων από το nC6.

Δείγμα RW16

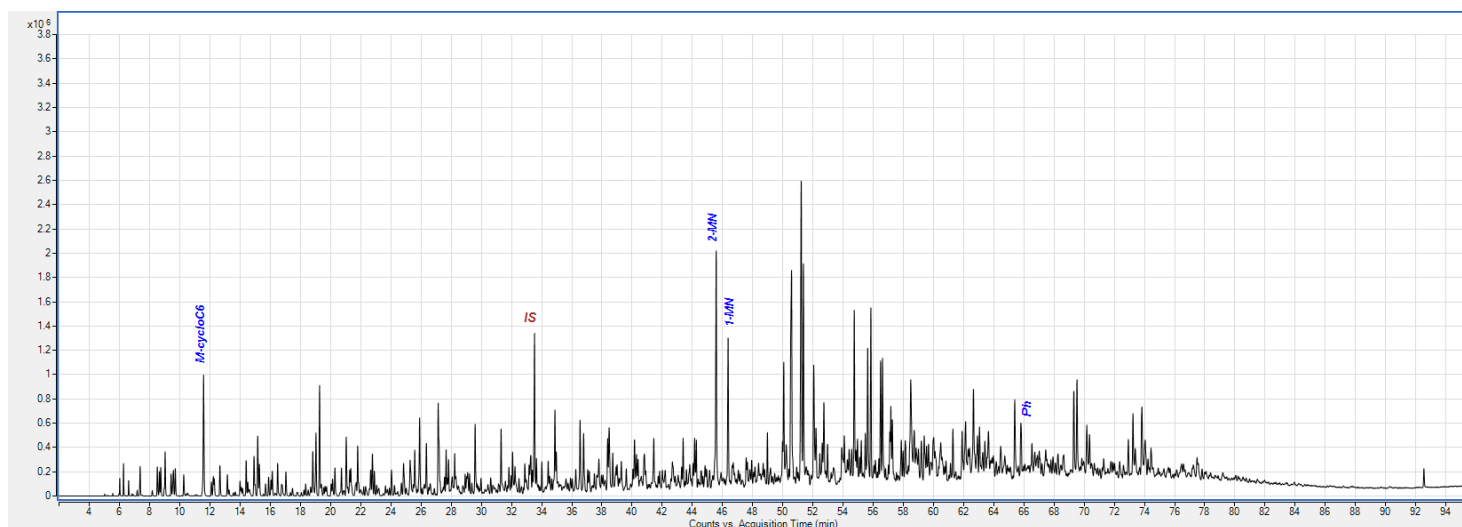


Εικόνα 4.14 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW16

Σύμφωνα με την ανάλυση του δείγματος RW16, υπάρχει πληθώρα αλκανίων όπου το εύρος τους ποικίλλει σημαντικά. Τα κανονικά αλκάνια που ανιχνεύονται είναι από nC5 έως και nC29, ενώ ανιχνεύονται και κάποια αρωματικά συστατικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το δείγμα πιθανόν είναι μείγμα ενός ελαφρύτερου κλάσματος πιθανόν βενζίνης και ενός βαρύτερου κλάσματος τύπου ντίζελ. Ο χρόνος έκλουσης αντιστοιχεί σε 4 έως και 96 λεπτά, με συνεχή έκλουση συστατικών καθ' όλη τη διάρκεια του. Η μέγιστη κορυφή του δείγματος λαμβάνει χώρα στα ~ 30 λεπτά και αντιστοιχεί στο 1,2,4-T Benzene. Η μορφή της απεικόνισης του δείγματος όσο αφορά το κλάσμα του ντίζελ παρομοιάζεται με αυτή των diesel marine.

Πρόκειται για πρόσφατη διαρροή, δεδομένης της ανίχνευσης των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων (< nC6) στο δείγμα της βενζίνης. Η χρονολόγηση της διαρροής επιβεβαιώνεται επίσης υπολογίζοντας τον λόγο nC17/Pr που ισούται με 2.1, και με την εφαρμογή της εξίσωσης του MDD model που προσδιορίζει τη διαρροή πριν από περίπου δύο μήνες. Επίσης ανιχνεύεται ο φθαλικός εστέρας DEHTP, που οφείλεται σε πιθανή επιμόλυνση από πλαστικό.

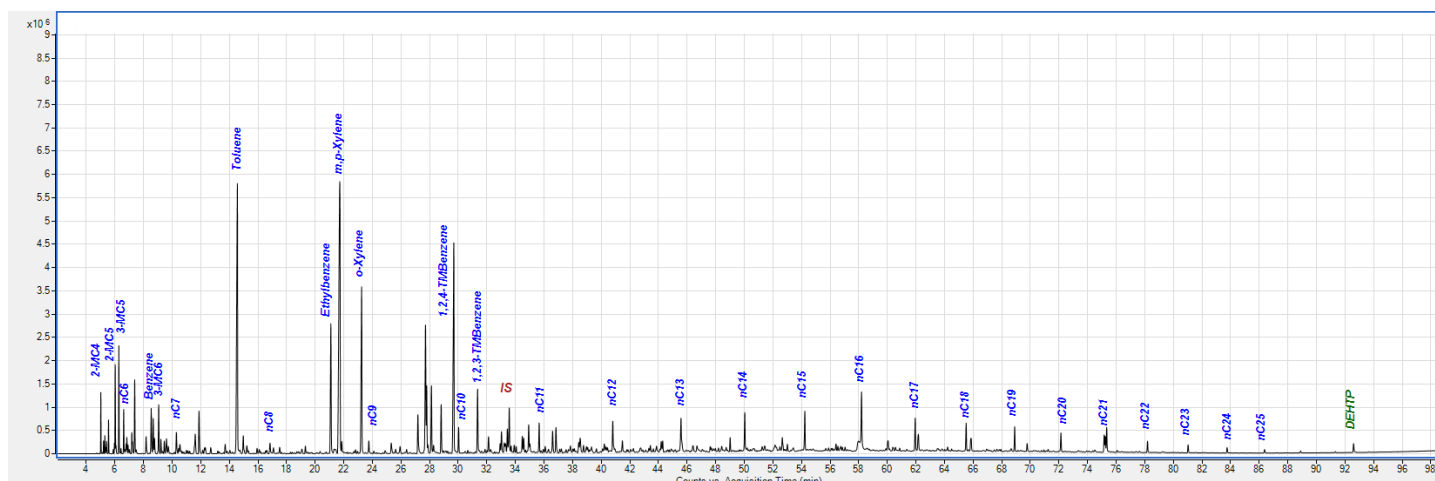
Δείγμα MP10



Εικόνα 4.15 Χρωματογράφημα TIC δείγματος MP10

Το παραπάνω δείγμα πετρελαϊκού κλάσματος είναι αποδομημένο καθώς δεν ανιχνεύονται κανονικά αλκάνια. Από το χρωματογράφημα συμπεραίνεται ότι πρόκειται για κλάσμα με εύρος υδρογονανθράκων από nC7 έως nC23 και πιθανόν πρόκειται για μεσαίο κλάσμα κηροζίνης, ενώ δεν αποκλείεται και η ύπαρξη ενός κλάσματος που αντιστοιχεί σε ελαφρύ ντίζελ. Ο χρόνος έκλουσης του δείγματος είναι από 5 έως 92 λεπτά. Η μη ανίχνευση του nC17 καθώς και η δεδομένη ανίχνευση των ναφθαλενίων (1MN, 2MN) σε υψηλές συγκεντρώσεις, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μια παλαιά διαρροή που χρονολογείται πριν από είκοσι χρόνια, σύμφωνα με το MDD model.

Δείγμα MW4-6

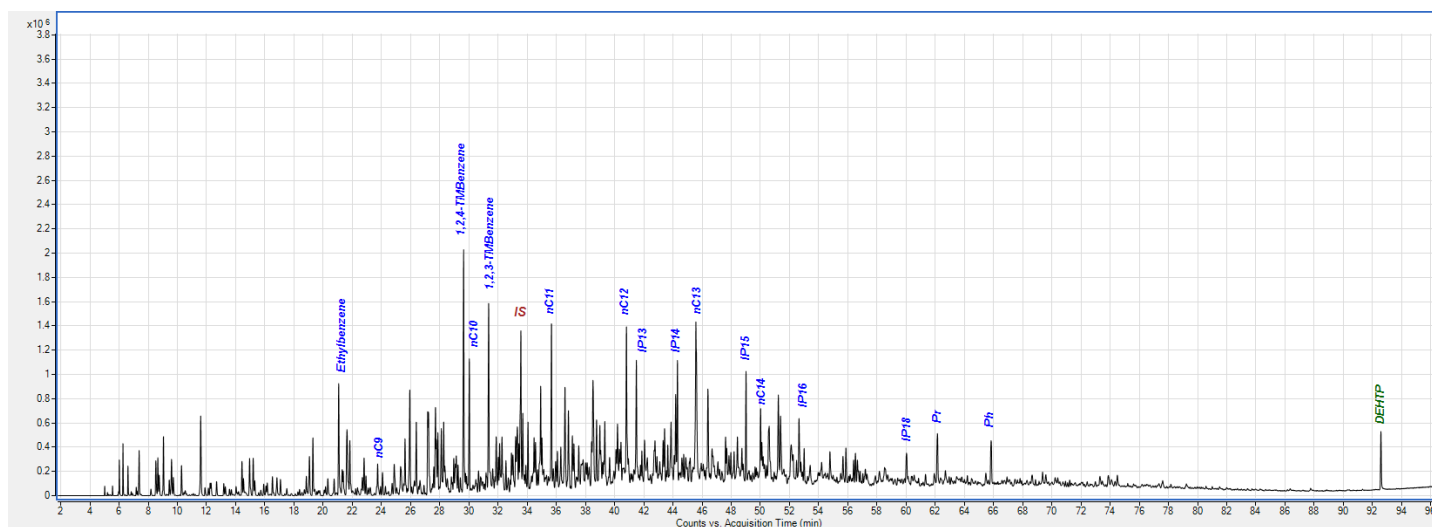


Εικόνα 4.16 Χρωματογράφημα TIC δείγματος MW4-6

Από την ανάλυση GC-MS που υποβλήθηκε το δείγμα συμπεραίνεται ότι είναι μείγμα κλασμάτων και αποτελείται από ένα ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα και από ένα βαρύτερο. Το ελαφρύ κλάσμα αποτελείται με ελαφρύτερα κανονικά αλκάνια με εύρος από nC4 έως C11 και πιθανόν να πρόκειται για κάποιο κλάσμα νάφθας. Το βαρύτερο κλάσμα πρόκειται για ντίζελ με εύρος υδρογονανθράκων από nC9 έως nC26, και ειδικότερα για βιο-ντίζελ καθώς ανιχνεύονται διάφορα είδη εστέρων που αντιστοιχούν σε αυτό. Από τα 2 κλάσματα, εντονότερη είναι η χημική σύσταση του ελαφρύτερου κλάσματος με υψηλότερες κορυφές και περισσότερη έκλυση συστατικών στους αρχικούς χρόνους. Οι μέγιστες κορυφές του δείγματος αντιστοιχούν σε αρωματικά συστατικά και πιο συγκεκριμένα στα toluene και m,p-xylene στα 14 και 22 λεπτά του χρόνου έκλυσης.

Από την εφαρμογή του MDD model φαίνεται ότι η διαρροή του βαρύτερου κλάσματος είναι μικρότερη των 5.5 ετών. Τέλος είναι εμφανής και η ανίχνευση του φθαλικού εστέρα DEHP περίπου στα 92 λεπτά, που οφείλεται σε επιμόλυνση από πλαστικό.

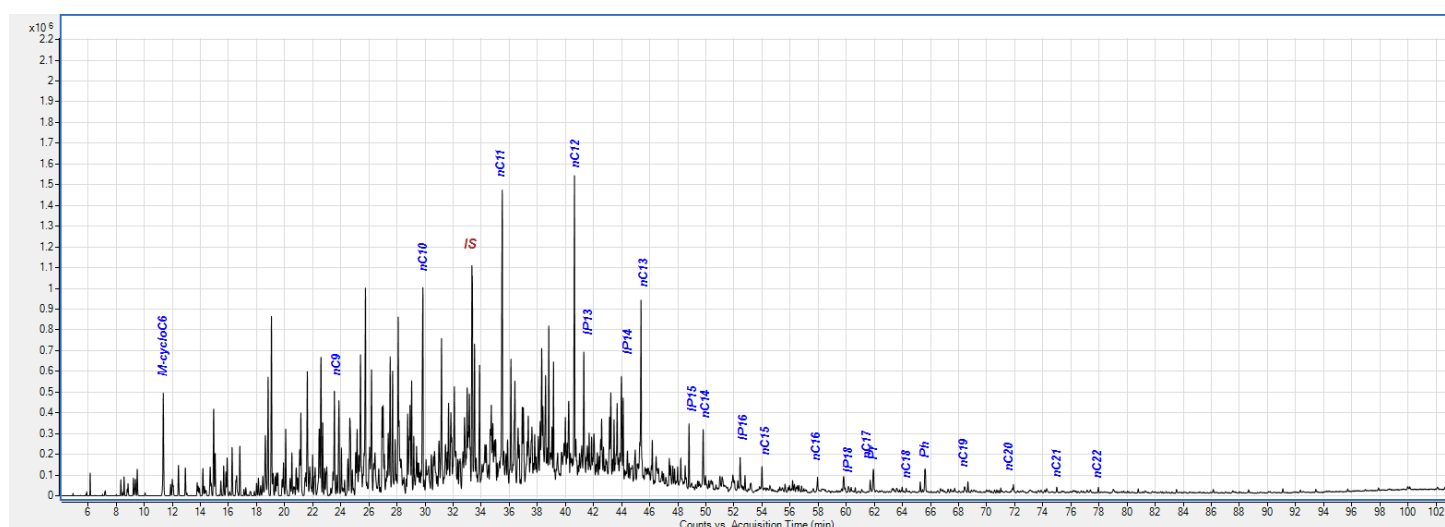
Δείγμα RW10-5



Εικόνα 4.17 Χρωματογράφημα TIC δείγματος RW10-5

Από το χρωματογράφημα φαίνεται ότι το δείγμα είναι ένα μείγμα δύο μεσαίων κλασμάτων, και ειδικότερα κηροζίνης. Το ένα κλάσμα αφορά πρόσφατη διαρροή ενώ το άλλο είναι παλαιότερης διαρροής, μεγαλύτερης των είκοσι ετών δεδομένης της μη ανίχνευσης του nC17. Το κλάσμα της πρόσφατης διαρροής πιθανόν να είναι κηροζίνη με εύρος κανονικών αλκανίων από nC5 έως και nC15 ενώ το δεύτερο κλάσμα είτε είναι διαφορετικό κλάσμα κηροζίνης με μεγαλύτερο εύρος αλκανίων, είτε πρόκειται για το ίδιο κλάσμα κηροζίνης παλαιότερης διαρροής. Οι υψηλότερες κορυφές του δείγματος αντιστοιχούν σε αρωματικές ενώσεις, 1,2,3-TBenzene και 1,2,4-TBenzene στα ~30-33 λεπτά του χρόνου έκλουσης. Η χρωματογραφική απεικόνιση του δείγματος θυμίζει αυτή του δείγματος κηροζίνης 736 που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.4(c) και αποτελεί αεροπορικό καύσιμο τύπου JET-A1.

Δείγμα X03

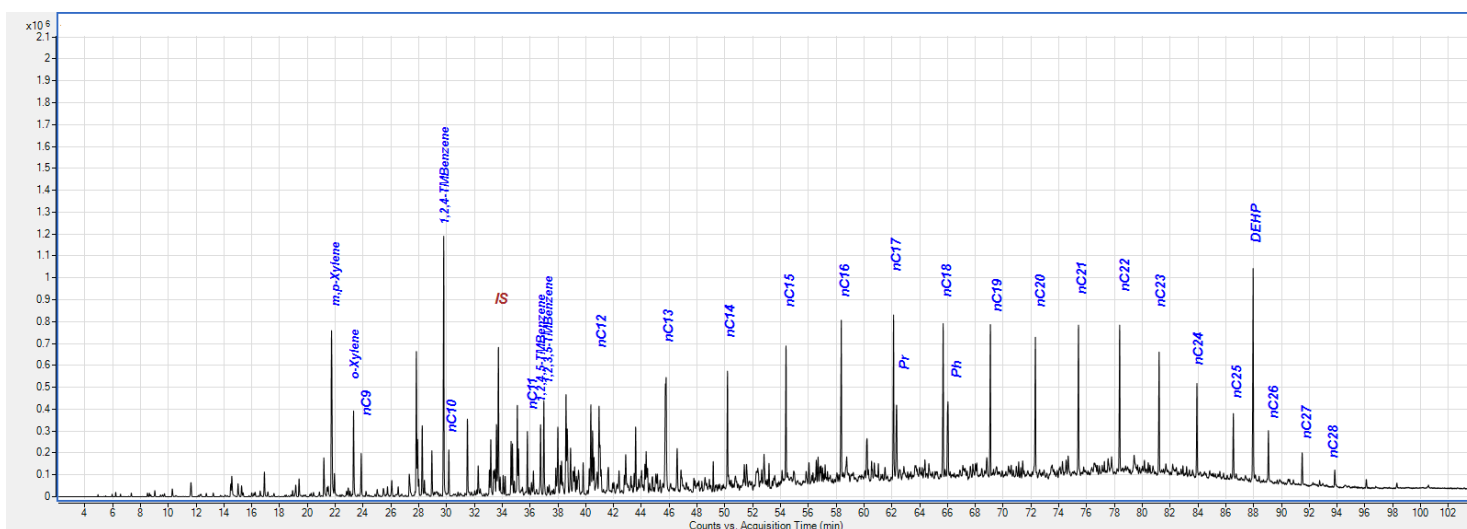


Εικόνα 4.18 Χρωματογράφημα TIC δείγματος X03

Το δείγμα είναι πετρελαϊκό κλάσμα με εύρος κ-αλκανίων να κυμαίνεται από nC7 έως nC26. Βάση του εύρους των αλκανίων, θεωρείται ότι πρόκειται για μείγμα ενός κλάσματος κηροζίνης καθώς και ενός ντίζελ, λόγω της εμφάνισης των μεγαλύτερων υδρογονανθράκων (nC20 >). Ο χρόνος έκλουσης του δείγματος είναι από 5 έως 102 λεπτά, με την μεγαλύτερη δραστηριότητα να εκδηλώνεται στο χρονικό διάστημα ~18 με 45 λεπτών. Το δείγμα παρουσιάζει μέγιστη κορυφή στο αλκάνιο nC12, υποδηλώνοντας έτσι την επικράτηση του ελαφρύτερου κλάσματος της κηροζίνης, συγκριτικά με το αυτό του ντίζελ. Επιπρόσθετα η ανίχνευση τόσο των nC9, nC10, nC11 και nC12 σε υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς και οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανίων σε σχέση με αυτές των ισοπρενοειδών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το δείγμα επίσης είναι μείγμα πετρελαϊκών κλασμάτων, ένα πρόσφατης διαρροής και ένα παλαιότερης.

Η εφαρμογή του MDD model υπολογίζει την διαρροή περίπου πριν από 17 χρόνια. Η έκλυση υψηλού ποσοστού ελαφριών συστατικών, παραπέμπει σε κλάσμα κηροζίνης πρόσφατης διαρροής.

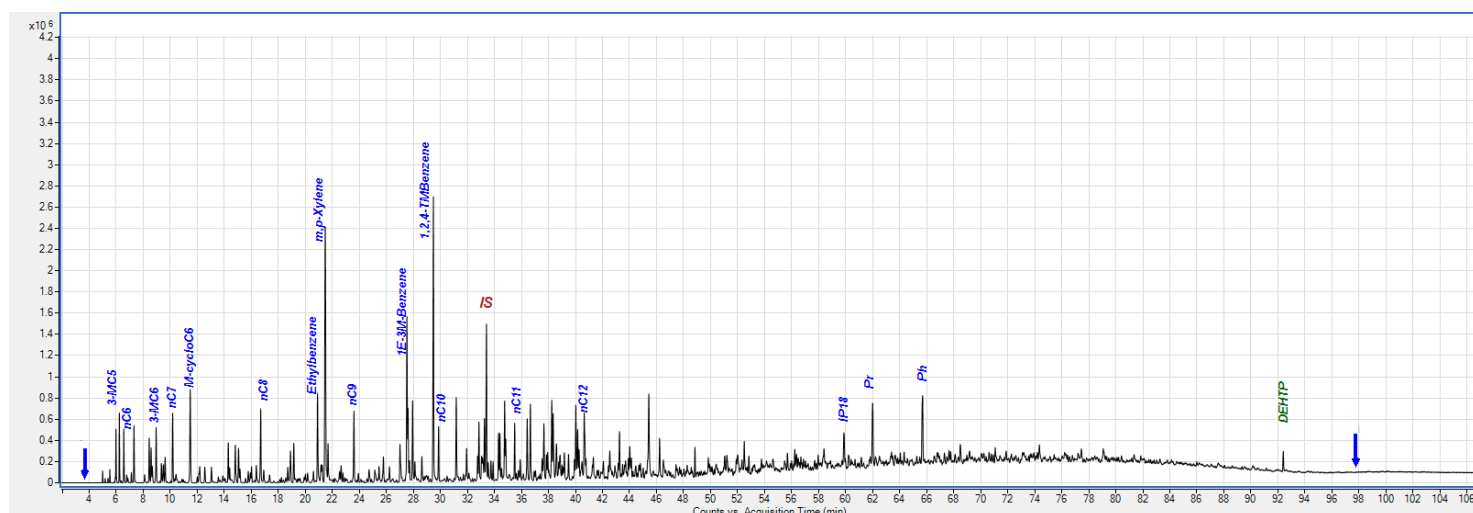
Δείγμα PK41



Εικόνα 4.19 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PK41

Από την απεικόνιση του χρωματογραφήματος καθώς και την κατανομή των αλκανίων, φανερώνεται ότι το δείγμα πιθανόν είναι μείγμα δύο πετρελαϊκών κλασμάτων εκ των οποίων το ένα είναι κλάσμα ντίζελ (από nC9 έως nC28) και το άλλο να είναι κάποιο ελαφρύτερο μεσαίο κλάσμα (κηροζίνη ή νάφθα) με εύρος κανονικών αλκανίων από nC6 έως nC18. Παράλληλα, εμφανείς οι κορυφές των αρωματικών συστατικών m,p-xylene και 1,2,4-TMBenzene, συστατικά που ανιχνεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και πιθανόν προέρχονται είτε από παλαιότερη διαρροή κάποιου μεσαίου κλάσματος. Η υψηλότερη κορυφή του δείγματος αντιστοιχεί στο 1,2,4-TBenzene στα 30 λεπτά του χρόνου έκλουσης. Εφαρμόζοντας την εξίσωση του MDD model, αναφερόμενοι στο κλάσμα του ντίζελ, η διαρροή υπολογίζεται πριν από περίπου 3 έτη.

Δείγμα PY19



Εικόνα 4.20 Χρωματογράφημα TIC δείγματος PY19

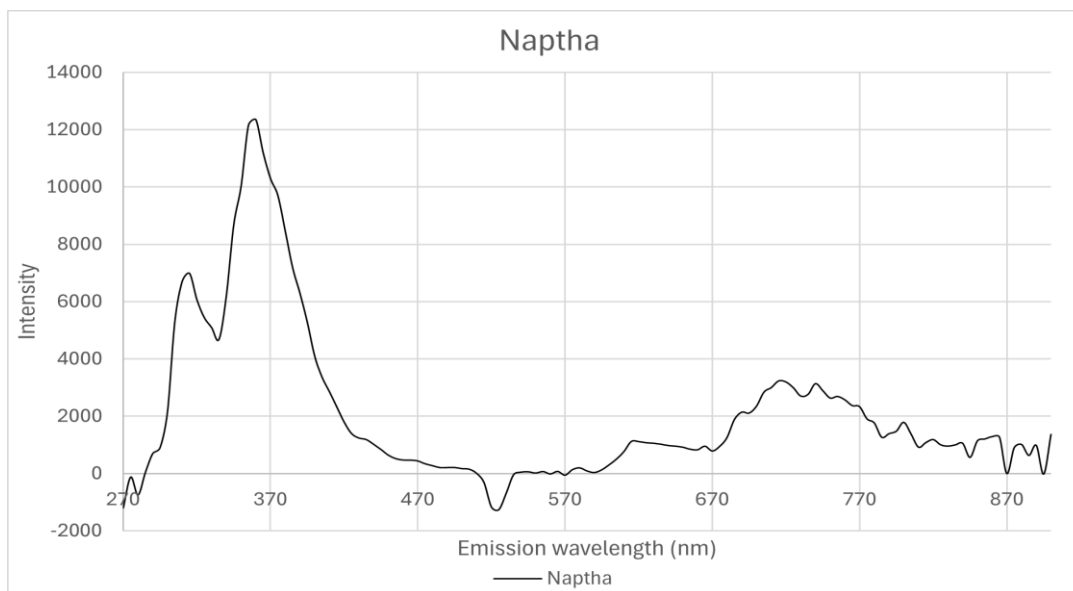
Η ελαϊκή φάση του δείγματος φαίνεται να είναι μείγμα πετρελαϊκών κλασμάτων με εύρος αλκανίων nC5 έως nC19, ενώ δεν ανιχνεύεται το nC16, το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη μείγματος. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων από nC5 έως nC7 σε σχέση με τα υπόλοιπα, παραπέμπει σε διαρροή ελαφρού πετρελαϊκού κλάσματος. Παράλληλα, υπάρχει υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικά συστατικά, καθώς οι υψηλότερες κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν στο m,p-xylene και στο 1,2,4-TBenzene. Ενδεχομένως υπάρχει και δεύτερο ελαφρύ πετρελαϊκό κλάσμα που καλύπτει την περιοχή nC8-nC12, με χαμηλότερες συγκεντρώσεις από το πρώτο.

Εφαρμόζοντας το MDD model, η διαρροή προσδιορίζεται για πριν από 20 έτη, λαμβάνοντας υπόψη επίσης ότι το μεσαίο κλάσμα να συνεισφέρει στον λόγο Nc17/Pr. Με αυτόν τον τρόπο, σαφηνίζεται ότι πρόκειται για παλαιότερη διαρροή κάποιου βαρύτερου κλάσματος, επιβεβαιώνοντας έτσι και τις συγκεντρώσεις των ισοπρενοειδών συστατικών.

4.3 Οπτική εξέταση δειγμάτων από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας φθορισμού

4.3.1 Οπτική εξέταση καθαρών δειγμάτων

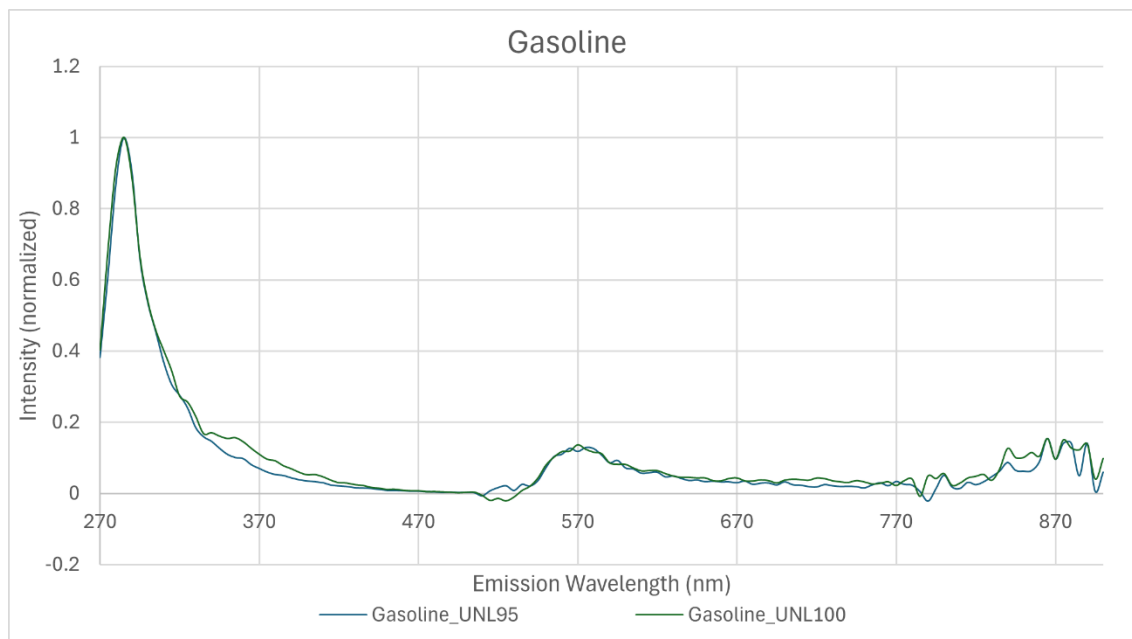
Δείγμα Νάφθας



Διάγραμμα 4. 1 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος νάφθας

Το φάσμα φθορισμού του δείγματος της νάφθας, που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 4.1, αποκαλύπτει αρκετές διακριτές κορυφές. Η πρώτη σημαντική κορυφή παρατηρείται στα ~280-290nm, με ένταση περίπου 6.000, ενδεικτική μονοκυκλικών αρωματικών ενώσεων όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο ή τα αλκυλοβενζόλια. Η μέγιστη κορυφή, στα ~370nm με ένταση που φτάνει τα ~12.000, αντιστοιχεί πιθανότατα σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες δεύτερης τάξης και αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο κλάσμα του δείγματος. Αυτή η κορυφή υποδηλώνει σημαντική συγκέντρωση μονοκυκλικών και αρωματικών ενώσεων με δύο δεσμούς, που συνάδει με την τυπική χημική σύνθεση της νάφθας. Από τα 370 nm και μετέπειτα, η ένταση του φθορισμού μειώνεται απότομα, υποδεικνύοντας χαμηλότερες συγκεντρώσεις αυτών. Η περιοχή γύρω από τα 350-370 nm σχετίζεται με υποκατεστημένα αρωματικά, όπως διάφορα ξυλένια ή PAHs που περιέχουν διπλούς δεσμούς. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι οι μικρότερες κορυφές γύρω από τα 570 nm, με εντάσεις κάτω από 2.000, πιθανόν υποδηλώνουν την παρουσία βαρύτερων αρωματικών ουσιών, που ενδεχομένως περιλαμβάνουν PAHs με τριπλούς ή τετραπλούς δεσμούς.

Δείγματα Βενζίνης

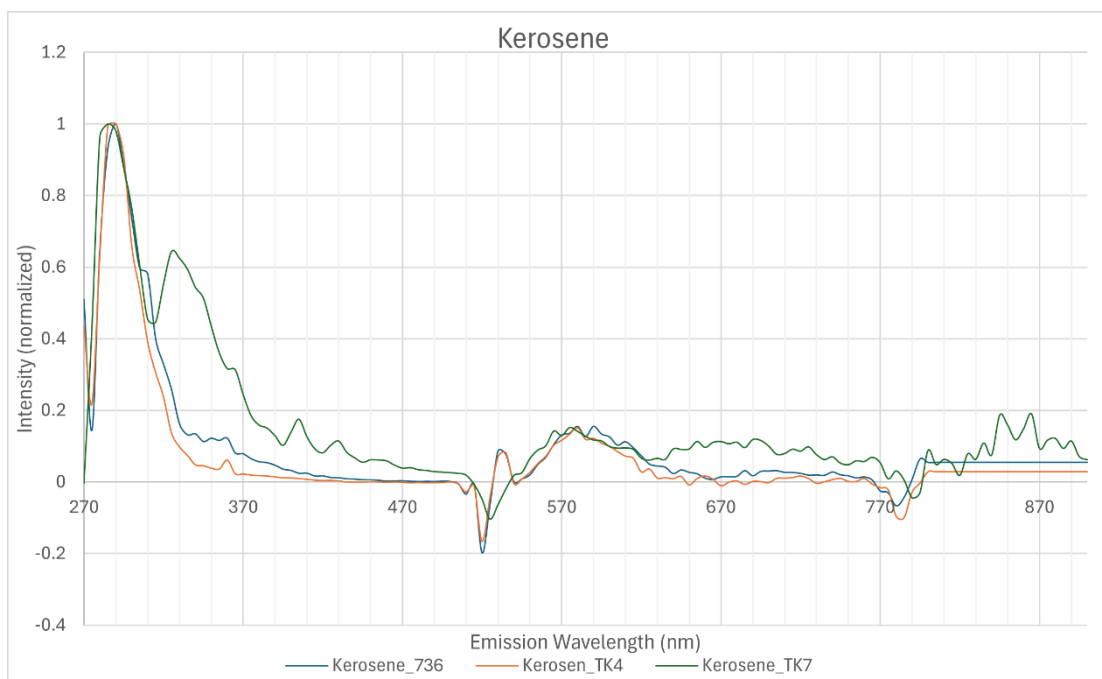


Διάγραμμα 4. 2 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων βενζίνης

Η ανάλυση φθορισμού των τριών δειγμάτων βενζίνης αποκαλύπτει σαφείς διαφορές στη σύνθεση τους ως προς τα αρωματικά συστατικά τους. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν την ισχυρότερη κορυφή στην περιοχή 270-290 nm, ενδεικτική της παρουσίας μονοαρωματικών υδρογονανθράκων όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο. Για τα δείγματα βενζίνης των 95 και 100 οκτανίων (UNL95 και UNL100), η ένταση του φθορισμού μειώνεται σταθερά πέρα από αυτή την περιοχή, υποδηλώνοντας ελάχιστες συγκεντρώσεις πολυαρωματικών ενώσεων. Και τα δύο δείγματα μοιράζονται παρόμοια προφίλ φθορισμού, όπου κυριαρχούν οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες πρώτης τάξης, με μικρές μόνο κορυφές που παρατηρούνται γύρω από τα ~350 nm.

Το δείγμα της βενζίνης 98 οκτανίων (UNL98) δεν υποβλήθηκε στην ανάλυση της φασματοσκοπίας λόγω αστοχίας κατά την πειραματική διαδικασία.

Δείγματα Κηροζίνης

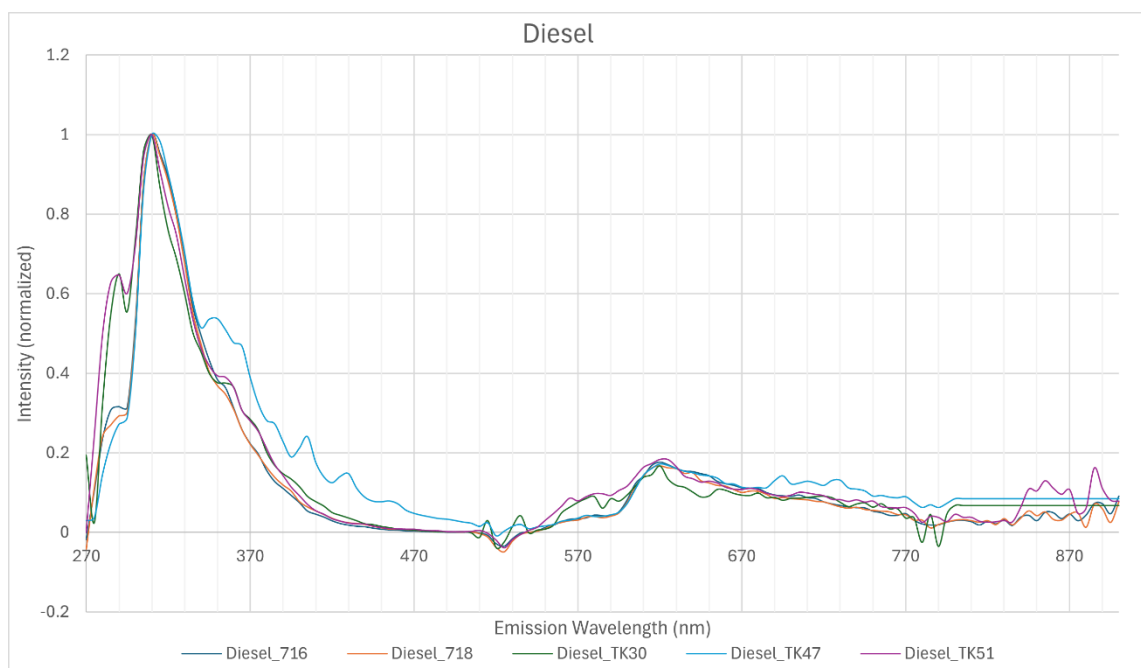


Διάγραμμα 4.3 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων κηροζίνης

Βάση των στοιχείων από τα διυλιστήρια, επιβεβαιώνεται ότι τα δείγματα TK4 και 736 ταξινομούνται ως αεροπορικά καύσιμα JET-A1. Τα δύο αυτά δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες φασματικές απεικονίσεις, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι συγκεντρώσεις αρωματικών συστατικών τους είναι πιθανότατα συγκρίσιμες. Και για τα τρία δείγματα που αναλύθηκαν, παρατηρείται δραστηριότητα στην περιοχή 270-290nm, με μια σημαντική κορυφή στα ~290nm, η οποία είναι η υψηλότερη από όλες. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες πρώτης τάξης, υποδεικνύοντας την παρουσία απλούστερων αρωματικών δομών. Τα δείγματα JET-A1, TK4 και 736, έχουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις αρωματικών ουσιών, καθιστώντας έτσι τη χημική τους σύνθεση απλούστερη και υψηλότερης καθαρότητας, γεγονός που συμβάλλει στην καλύτερη ποιότητα του καυσίμου. Αντίθετα, το δείγμα TK7 περιέχει την υψηλότερη συγκέντρωση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων τόσο ελαφρύτερων όσο και ορισμένων βαρύτερων, όπως αποδεικνύεται από τη σταθερά ισχυρή ένταση φθορισμού του. Το δείγμα TK4 έχει τη χαμηλότερη συγκέντρωση PAHs συνολικά. Πέρα από την κύρια κορυφή στα ~290nm, η ένταση φθορισμού μειώνεται για όλα τα δείγματα.

Τα δείγματα αεροπορικού καυσίμου δεν παρουσιάζουν σχεδόν καμία πρόσθετη κορυφή, ενώ το TK7 εμφανίζει μικρότερες κορυφές κυρίως στην περιοχή 310-470nm. Αυτές οι δευτερεύουσες κορυφές σχετίζονται πιθανώς με PAHs 3^{ης} και 4^{ης} τάξης, όπως τα παράγωγα ναφθαλίνης. Οι παρατηρήσεις αυτές αναδεικνύουν τις χημικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων, ιδίως την υψηλότερη πολυπλοκότητα και αρωματική περιεκτικότητα του TK7 σε σύγκριση με την απλούστερη σύνθεση των καυσίμων JET-A1.

Δείγματα Ντίζελ



Διάγραμμα 4.4 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων ντίζελ

Η ανάλυση μεταξύ των δειγμάτων ντίζελ δείχνουν σαφείς διαφορές στην αρωματική σύνθεση, οι οποίες συσχετίζονται με την υποκατηγορία του δείγματος, τις εφαρμογές τους, καθώς και τις διεργασίες διύλισης που έχουν υποστεί.

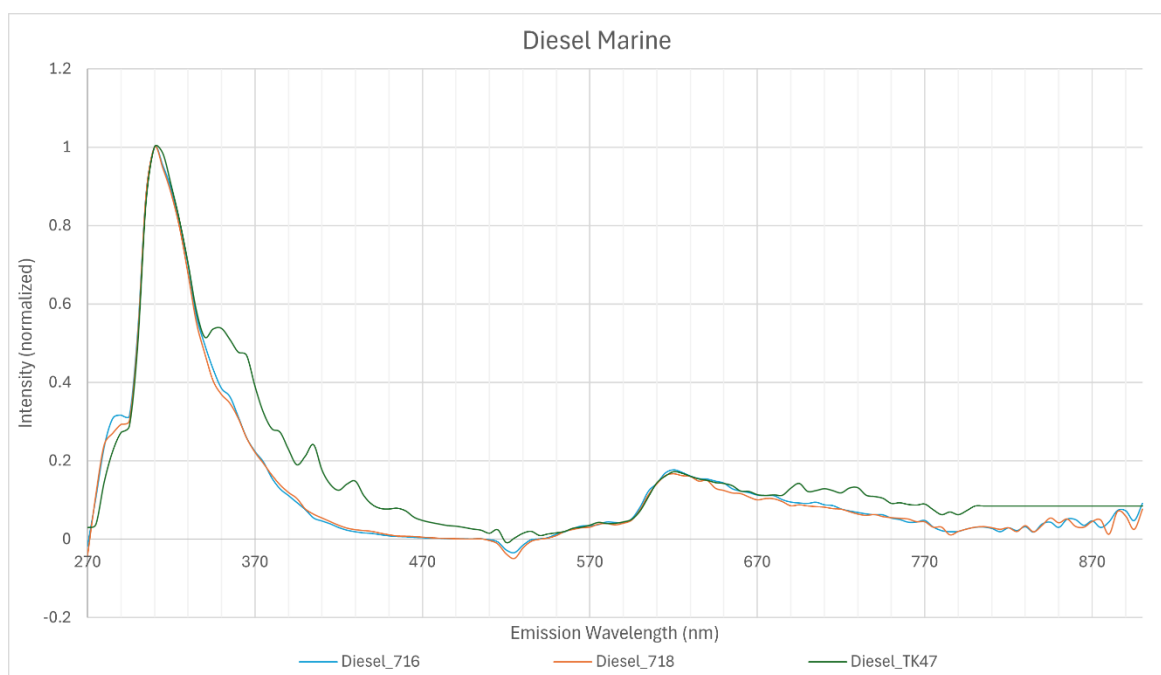
Για όλα τα δείγματα, η εντονότερη δραστηριότητα παρατηρείται στις αρχικές τιμές του μήκους κύματος, δίνοντας την μέγιστη κορυφή τους στα 290nm, κορυφή χαρακτηριστική των αρωματικών υδρογονανθράκων με έναν δεσμό. Τα δείγματα ναυτιλιακού ντίζελ (716, 718 και TK47) παρουσιάζουν υψηλότερες εντάσεις

φθορισμού στην αρχική περιοχή του μήκους κύματος (~270-300nm), υποδεικνύοντας μεγαλύτερη συγκέντρωση ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Το TK47 παρουσιάζει επίσης αξιοσημείωτη απόκριση στην περιοχή μεγαλύτερου μήκους κύματος (~570-870nm), υποδηλώνοντας την παρουσία βαρύτερων αρωματικών ενώσεων ή ίχνη ασφατενίων. Αντίθετα, το ναυτικό ντίζελ TK30 επιδεικνύει σημαντικά χαμηλότερο φθορισμό σε όλες τις περιοχές του φάσματος, ιδίως στην περιοχή 270-500nm.

Τέλος, το ντίζελ αυτοκινήτων TK51 εμφανίζει πιο ισορροπημένη αλλά χαμηλότερη συνολική ένταση φθορισμού. Αυτό υποδηλώνει μέτρια επίπεδα συγκέντρωσης τόσο ελαφρών όσο και μεσαίου μεγέθους αρωματικών ουσιών.

Δείγματα Diesel Marine



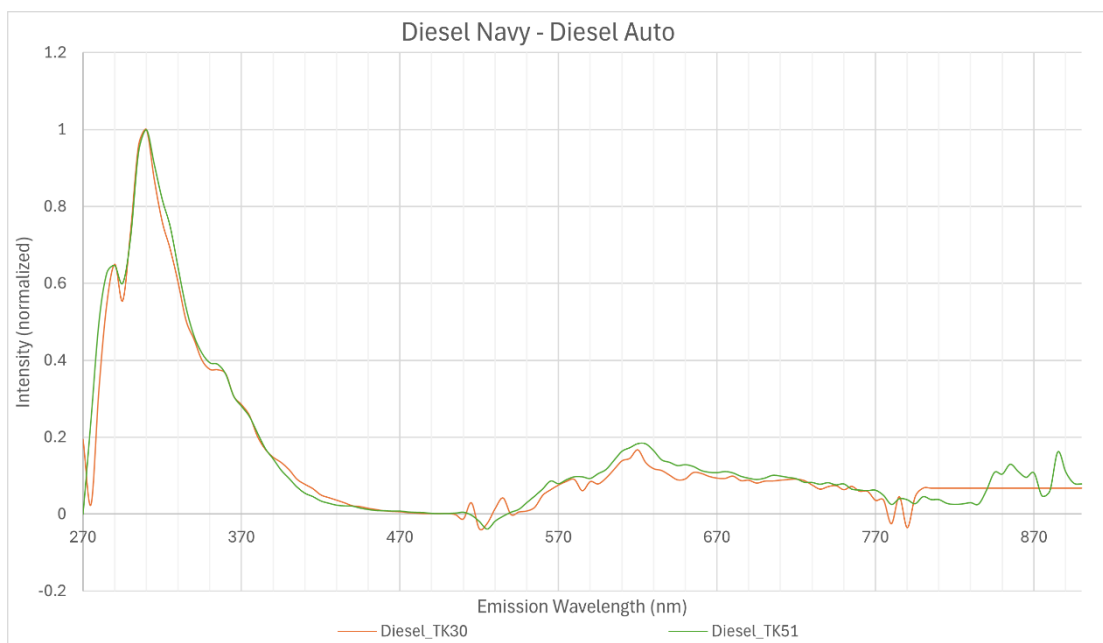
Διάγραμμα 4.5 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel marine

Τα φάσματα φθορισμού των ναυτιλιακών δειγμάτων ντίζελ παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες αλλά και ορισμένες σημαντικές διαφορές. Και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μια κυρίαρχη κορυφή γύρω από τα 310 nm, η οποία είναι χαρακτηριστική των απλών αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως το βενζόλιο, το

τολουόλιο. Τα δείγματα 716 και 718 έχουν σχεδόν όμοιες εντάσεις κορυφής σε αυτό το μήκος κύματος, υποδεικνύοντας συγκρίσιμη συγκέντρωση των απλούστερων αρωματικών ενώσεων. Ωστόσο, το Diesel TK47 παρουσιάζει μια ευρύτερη και ελαφρώς μετατοπισμένη κορυφή γύρω από τα 310 nm, η οποία υποδηλώνει την παρουσία ενός πιο σύνθετου αρωματικού προφίλ.

Στην περιοχή 350-400 nm, το TK47 παρουσιάζει ελαφρώς ισχυρότερα σήματα σε σύγκριση με τα άλλα δύο. Αυτές οι εκπομπές στην περιοχή μεγαλύτερων μηκών κύματος συχνά αντιστοιχούν σε πιο συζευγμένα συστήματα ή ετεροαρωματικές ενώσεις, γεγονός που υποδηλώνει περαιτέρω ότι το TK47 περιέχει ένα πιο ποικιλόμορφο μείγμα αρωματικών ειδών. Ενώ όλα τα δείγματα μοιράζονται ένα παρόμοιο μοτίβο φθορισμού στο οποίο κυριαρχούν απλούστερες αρωματικές δομές, οι μικρές διαφορές στην ένταση των κορυφών αναδεικνύουν ότι το TK47 έχει μια πιο σύνθετη και ενδεχομένως υψηλότερη συγκέντρωση βαρύτερων αρωματικών ενώσεων.

Diesel Auto & Navy

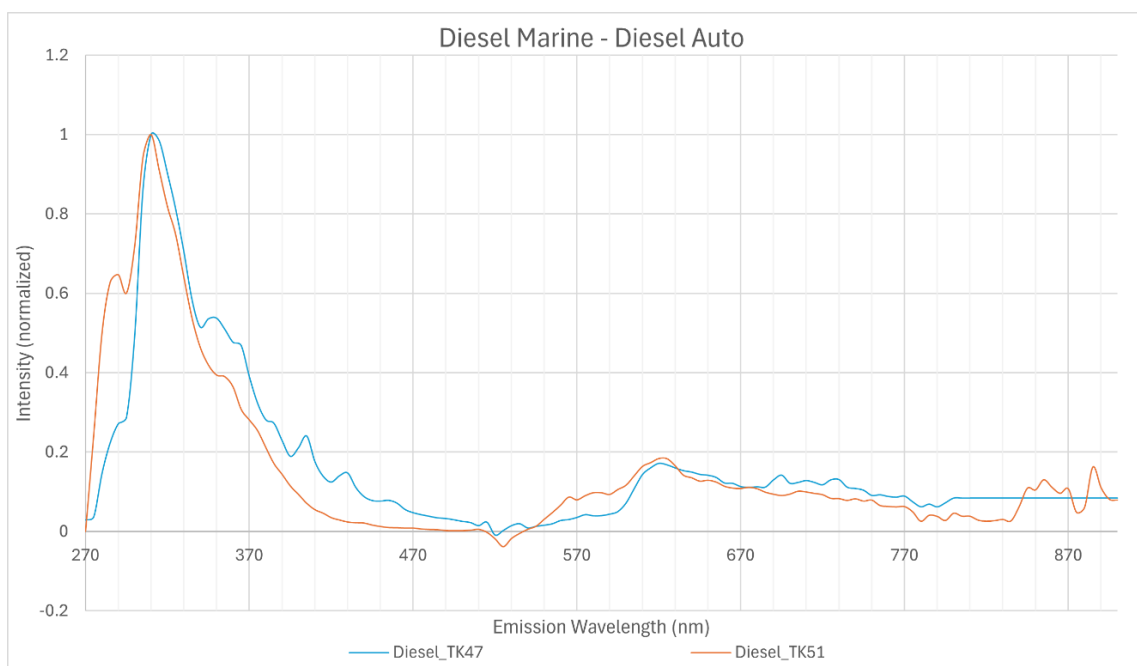


Διάγραμμα 4. 6 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel navy και auto

Η ανάλυση των φασμάτων φθορισμού για το ναυτικό ντίζελ (TK30) και το ντίζελ αυτοκινήτων (TK51) αποκαλύπτει διαφορές στις χημικές τους συνθέσεις και στις διεργασίες εξευγενισμού τους, ιδίως σε διαφορετικές περιοχές μήκους κύματος. Στην περιοχή του αρχικού μήκους κύματος (270-370nm), το TK51 παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερη ένταση φθορισμού σε σύγκριση με το TK30, γεγονός που υποδηλώνει ότι το diesel αυτοκίνησης μπορεί να περιέχει οριακά υψηλότερη συγκέντρωση ελαφρών αρωματικών ουσιών.

Στη μεσαία περιοχή του μήκους κύματος (370-570nm), και τα δύο καύσιμα παρουσιάζουν απότομη πτώση της έντασης φθορισμού και τα προφίλ τους είναι πολύ παρόμοια. Συνεπώς και τα δύο καύσιμα έχουν υποστεί παρόμοιες διεργασίες διύλισης που απομακρύνουν αποτελεσματικά τα μεσαίου μεγέθους αρωματικά και τους PAHs. Στην περιοχή με μήκος κύματος 570-870nm, το TK51 ξεχωρίζει με κορυφές μεταξύ 770-870nm, οι οποίες πιθανότατα υποδεικνύουν την παρουσία βαρύτερων αρωματικών υδρογονανθράκων ή ασφατενίων. Από την άλλη πλευρά, το TK30 παρουσιάζει ομαλότερη απόκριση φθορισμού σε αυτή την περιοχή.

Diesel Marine & Auto

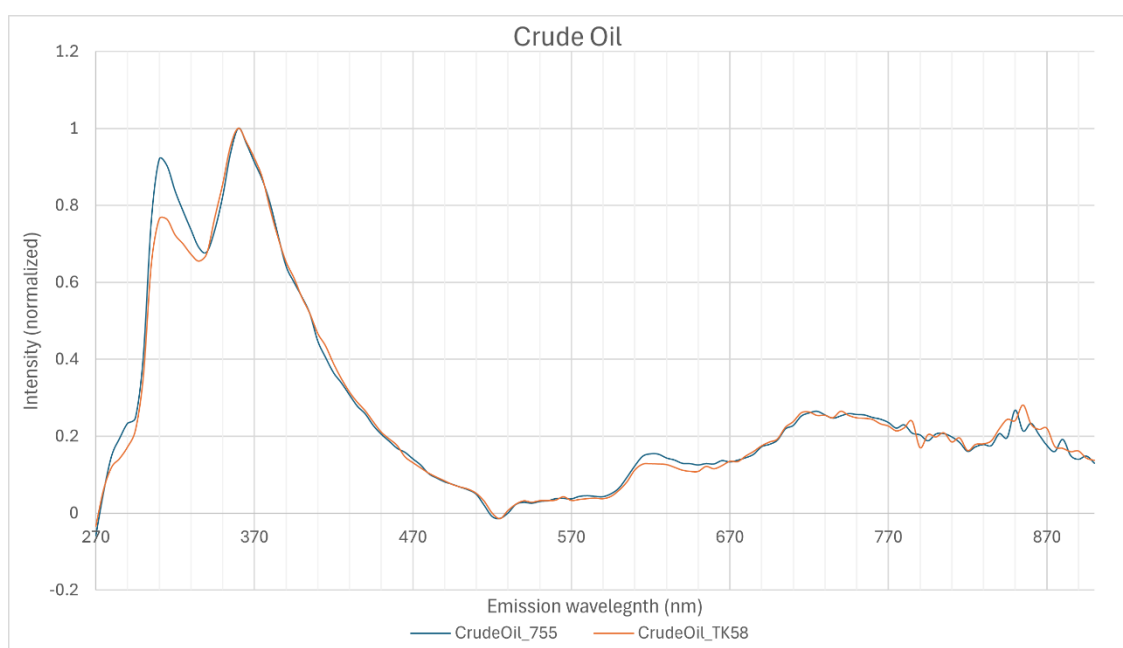


Διάγραμμα 4.7 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων diesel marine και auto

Η σύγκριση του φθορισμού μεταξύ του Diesel Marine (TK47) και του Diesel Auto (TK51) αναδεικνύει σαφείς διαφορές στο προφίλ των αρωματικών υδρογονανθράκων τους. Στην περιοχή χαμηλού μήκους κύματος (270-370 nm), το TK47 παρουσιάζει σταθερά υψηλότερη ένταση φθορισμού από το TK51. Αυτό υποδηλώνει ότι το ναυτιλιακό ντίζελ περιέχει περισσότερους ελαφρούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Μεταβαίνοντας στην περιοχή του μήκους κύματος 370-570 nm, οι διαφορές είναι λιγότερο έντονες αλλά εξακολουθούν να είναι εμφανείς, με το TK47 να υπερέχει ελαφρώς έναντι του TK51.

Στην περιοχή μεγάλου μήκους κύματος 570-870 nm, το TK51 εμφανίζει υψηλότερο φθορισμό, ιδίως στην περιοχή 770-870 nm, γεγονός που υποδηλώνει υψηλότερη συγκέντρωση βαρύτερων αρωματικών υδρογονανθράκων ή υπολειμμάτων στο ντίζελ αυτοκινήτων. Συνολικά, το TK47 ξεχωρίζει με τον ισχυρότερο φθορισμό του στα μικρά και μεσαία μήκη κύματος, που αντανακλά υψηλότερη συγκέντρωση ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων. Αντιθέτως, το TK51 έχει ασθενέστερο φθορισμό στα μικρότερα μήκη κύματος, υποδεικνύοντας λιγότερους ελαφρούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλλά υψηλότερες κορυφές στα μεγαλύτερα μήκη κύματος, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη παρουσία βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Δείγματα Crude Oil



Διάγραμμα 4.8 Φασματογράφημα φθορισμού δειγμάτων αργού πετρελαίου

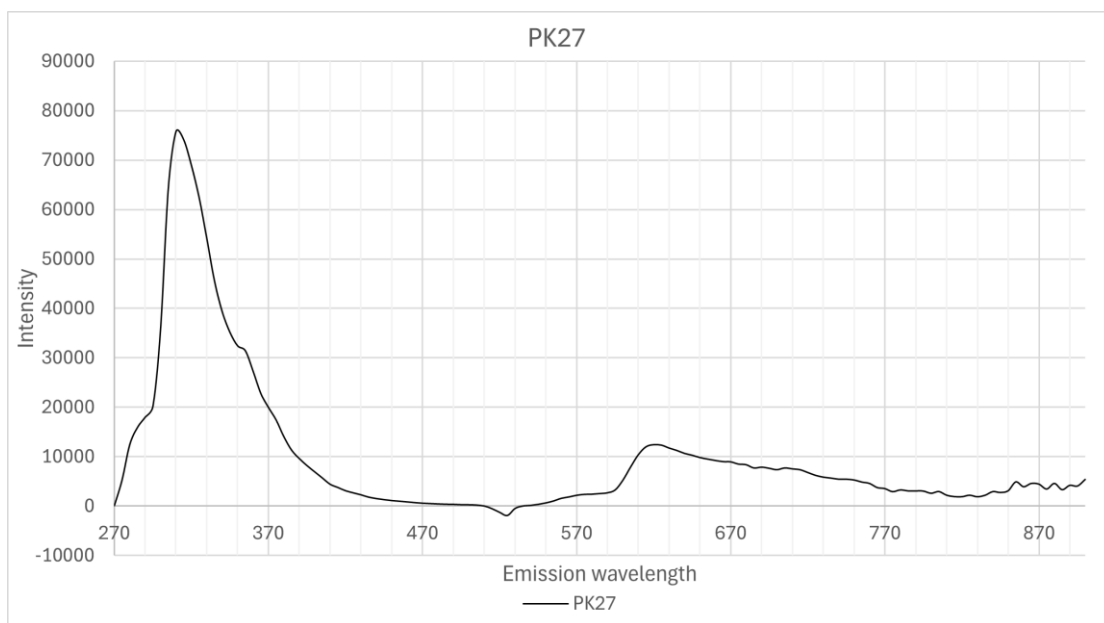
Τα φάσματα φθορισμού που αφορούν τα δείγματα του αργού πετρελαίου, φαίνεται να ακολουθούν παρόμοιο μοτίβο, με συγκρίσιμες απεικονίσεις και καμπύλες, αν και είναι εμφανείς κάποιες διαφοροποιήσεις σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Το δείγμα 755 παρουσιάζει υψηλότερες κορυφές και υποδηλώνει μεγαλύτερη συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων. Και για τα δύο δείγματα υπάρχουν μικρές διακυμάνσεις που είναι αισθητές σε όλο σχεδόν το εύρος του μήκους κύματος της ανάλυσης.

Η υψηλότερη κορυφή αυτών παρατηρείται στα ~360nm και είναι πανομοιότυπη σε ένταση, ενώ η δεύτερη πιο χαρακτηριστική κορυφή είναι στα ~310nm και παρουσιάζει υψηλότερη ένταση στο 755 σε σύγκριση με το TK58. Η πιο έντονη δραστηριότητα παρατηρείται στην περιοχή 300-500nm, ενδεικτική της παρουσίας ελαφρύτερων PAHs. Πέραν αυτής της περιοχής, στην περιοχή 570-870 nm, η ένταση του φθορισμού εξασθενεί σημαντικά και για τα δύο δείγματα με μόνο 2-3 μικρές κορυφές να είναι ορατές, μεταξύ 610-630nm, και με πρόσθετες διαφορές στην εκπομπή κοντά στα 870 nm.

Η περιοχή αυτή, στην οποία κυριαρχούν οι βαρύτεροι PAHs και τα ασφαλένια, χαρακτηρίζεται από ασθενή φθορισμό, με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής έντασης. Το δείγμα 755 παρουσιάζει μεγαλύτερη ένταση φθορισμού σε όλο το εύρος μήκους κύματος, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη παρουσία ελαφρύτερων και βαρύτερων αρωματικών ενώσεων, καθώς και πιθανή συνεισφορά των ασφαλενίων. Αντίθετα, το δείγμα TK58 παρουσιάζει σταθερά χαμηλότερη ένταση φθορισμού, γεγονός που αντανακλά μειωμένη συγκέντρωση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Ενώ ο φθορισμός του κοντά στα 870nm είναι οριακά παρόμοιος με τον 755nm, παραμένει χαμηλότερης έντασης, υποδηλώνοντας λιγότερα βαρύτερα αρωματικά είδη σε αυτό το δείγμα.

4.3.2 Οπτική εξέταση αγνώστων δειγμάτων

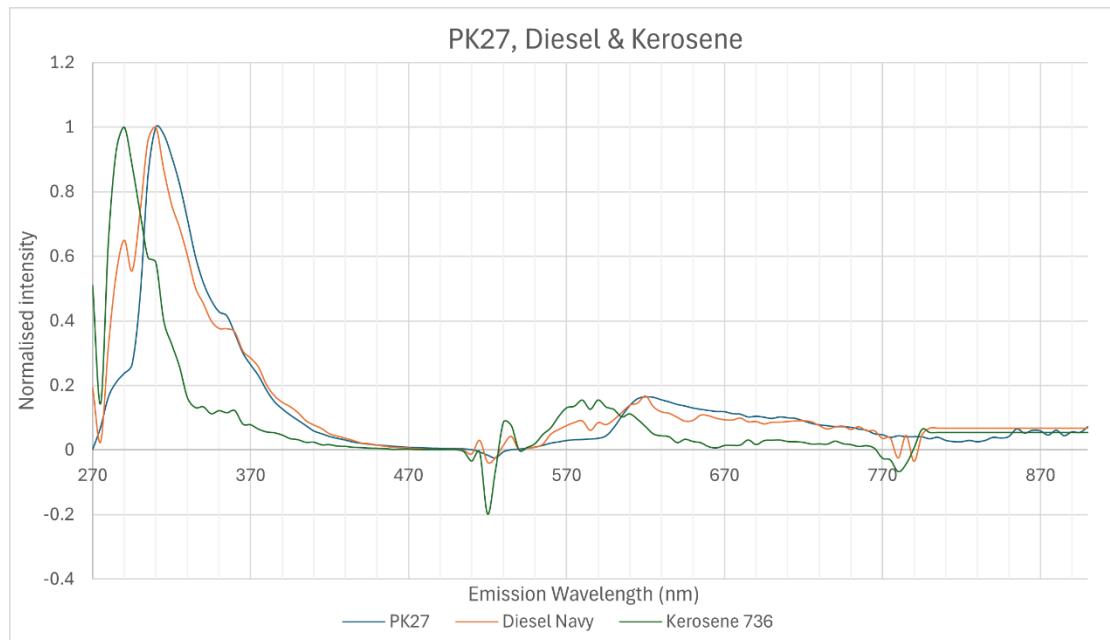
Δείγμα PK27



Διάγραμμα 4. 9 Φασματογράφημα δείγματος PK27

Το φάσμα φθορισμού του δείγματος PK27 φαίνεται να περιλαμβάνει ένα εύρος αρωματικών τόσο ελαφρύτερων όσο και βαρύτερων συστατικών. Όπως και τα περισσότερα δείγματα που αναλύθηκαν, παρουσιάζει την χαρακτηριστική κορυφή στα 310nm με ένταση ~75000 η οποία αντιστοιχεί σε ελαφριά αρωματικά πρώτης τάξης όπως τολουόλιο ή ξυλένια.

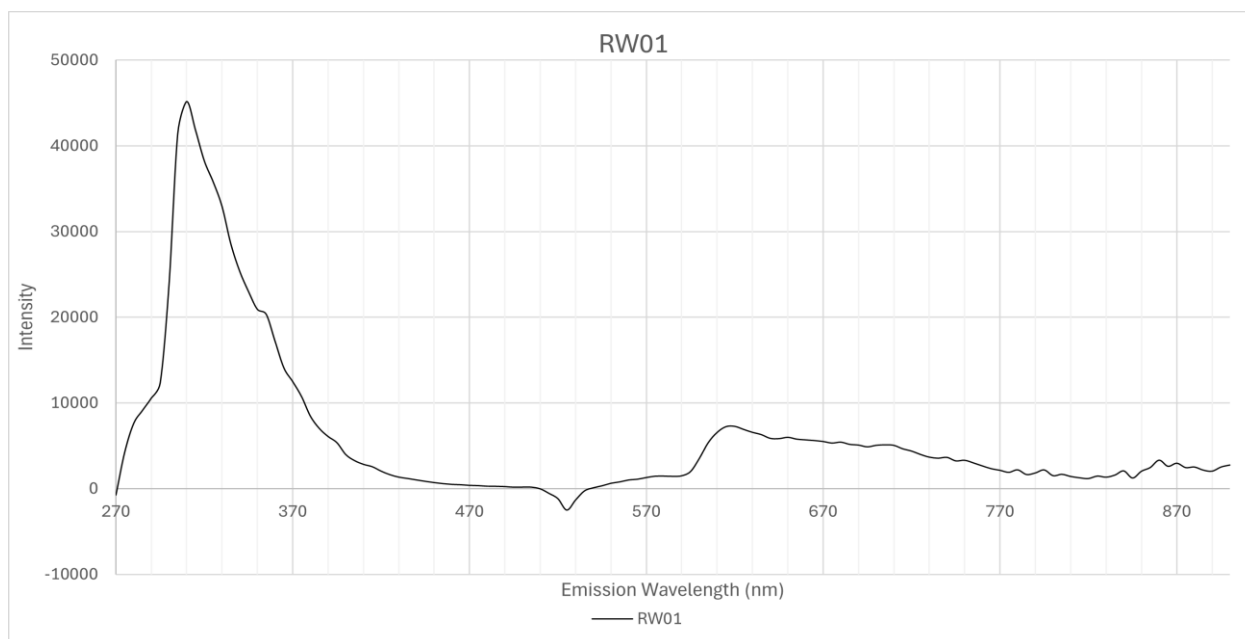
Η ένταση μειώνεται δραματικά και μέχρι και τα 600 όπου εμφανίζεται μια επιμέρους κορυφή, δηλώνοντας την ύπαρξη και βαρύτερων αρωματικών στοιχείων. Η ύπαρξη αυτών προέρχεται από την χημική σύσταση του δείγματος ντίζελ, ενώ η συνεισφορά του μεσαίου κλάσματος είναι ελάχιστη ως προς την αρωματική του σύνθεση.



Διάγραμμα 4.10 Σύγκριση φασματογραφήματος φθορισμού PK27, Diesel και Κηροζίνης

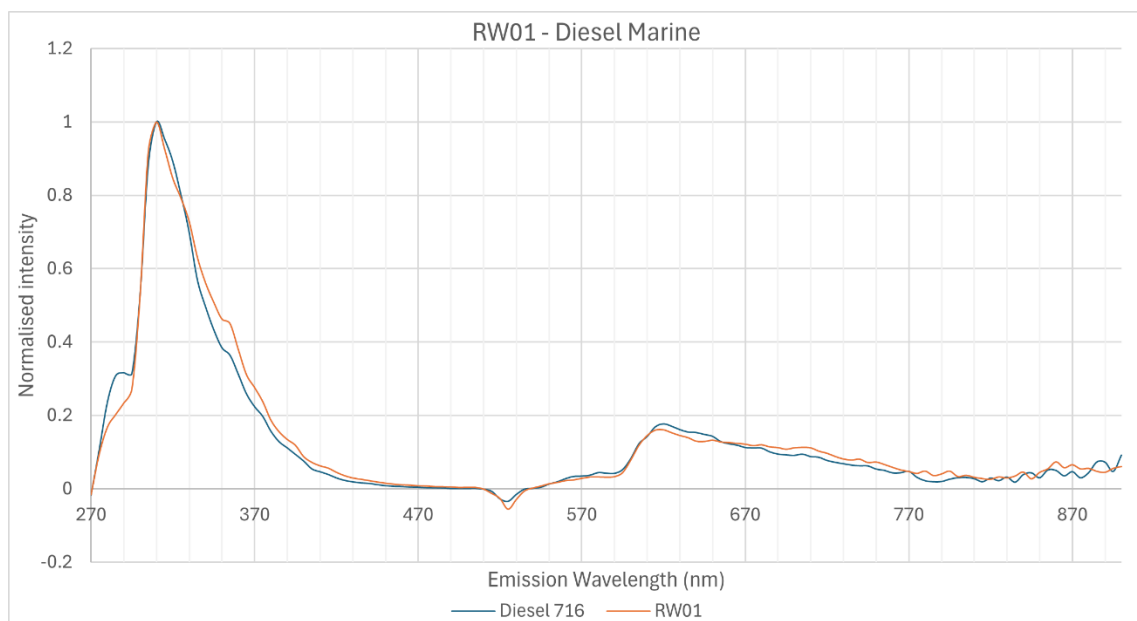
Λαμβάνοντας υπόψιν και τα χρωματογραφήματα από το GC-MS, το δείγμα πιθανόν αποτελείται από κλάσμα ντίζελ τύπου navy και κηροζίνης τύπου αεροπορικών καυσίμων, όπως η 736. Συγκρίνοντας το φάσμα του δείγματος με αυτά των επιμέρους κλασμάτων που το αποτελούν, εκδηλώνει μεγαλύτερη ομοιότητα με το diesel navy, ιδίως όσο αφορά τις τάσεις της έντασης και τα φασματικά χαρακτηριστικά της. Παρότι υπάρχει συνεισφορά δύο κλασμάτων, η επιρροή του ντίζελ είναι αρκετά εμφανής εκτοπίζοντας έτσι αυτή της κηροζίνης και κάνοντας την να φαίνεται μηδαμινή, αφού οριακά τα προφίλ του δείγματος και του ντίζελ ταυτίζονται.

Δείγμα RW01



Διάγραμμα 4.11 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW01

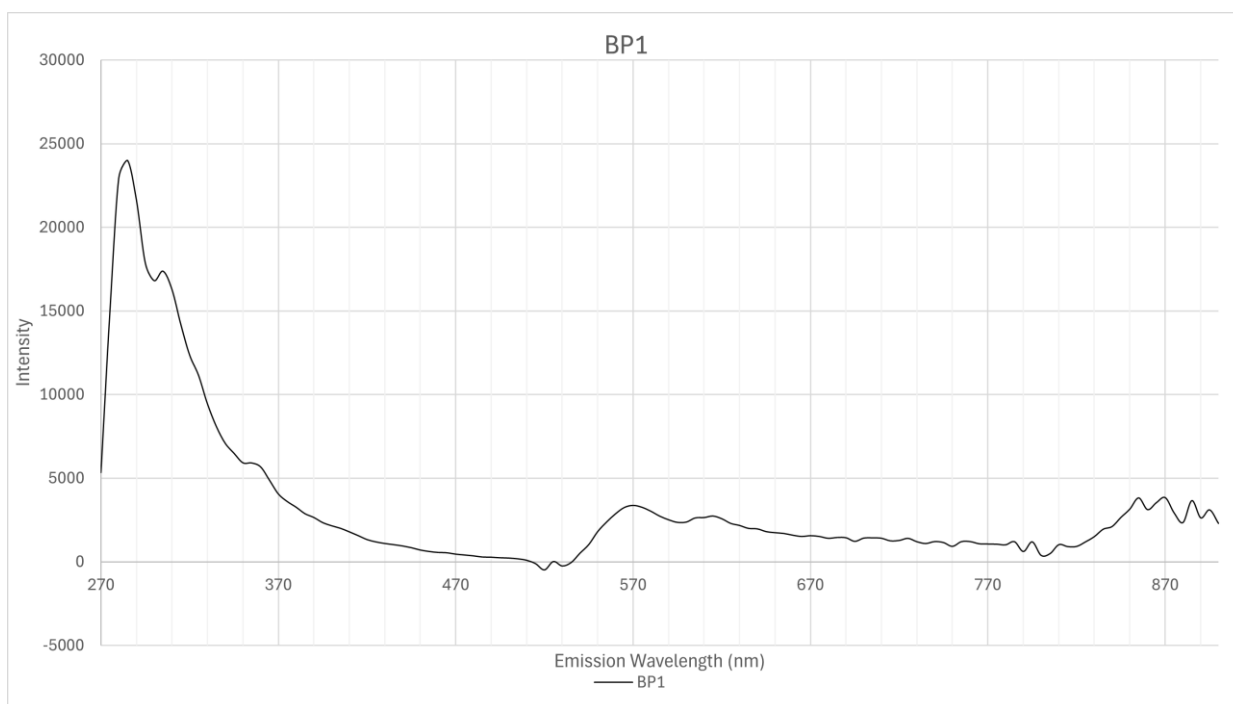
Η απεικόνιση του φθορισμού του δείγματος RW01 στο διάγραμμα 4.11, φαίνεται ήπιας μορφής με περιορισμένες κορυφές που αντιπροσωπεύουν αρωματικά συστατικά. Το δείγμα παρουσιάζει μια έντονη κορυφή περίπου στα 300-310nm με τιμή έντασης ~6000, η οποία είναι και η μέγιστη αυτού, ενώ στη συνέχεια η ένταση μειώνεται συνεχώς και οριακά μηδενίζεται. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως τολουόλιο ή βενζόλιο. Παρατηρείται επίσης και μια μικρότερη κορυφή στα ~610-630nm, που πιθανόν αντιστοιχεί σε βαρύτερους PAHs, η ύπαρξη αυτών οφείλεται στο γεγονός ότι το ένα κλάσμα που αποτελείται είναι ντίζελ. Γενικά το δείγμα φαίνεται να έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαφρών πολυαρωματικών. Το φάσμα αυτό είναι παρόμοιο με τα φάσματα των δειγμάτων diesel marine, και πιο συγκεκριμένα των 716 και 718, δείχνοντας έτσι ότι το κλάσμα ντίζελ υπερτερεί συγκριτικά με αυτό της κηροζίνης.



Διάγραμμα 4. 12 Σύγκριση φάσματος diesel και δείγματος RW01

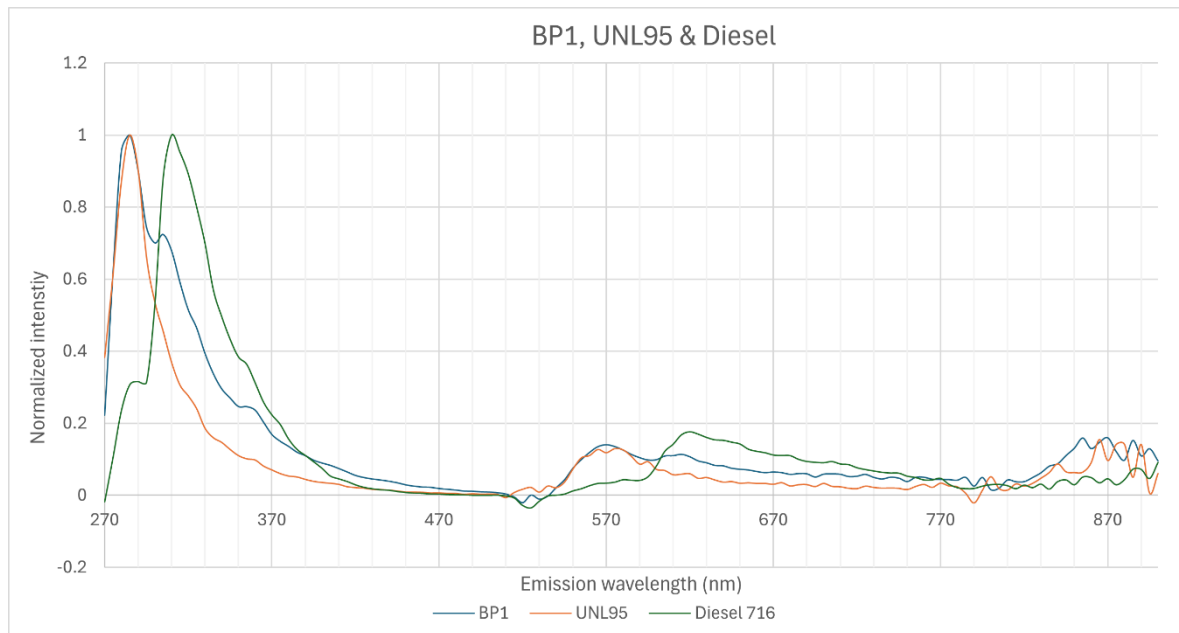
Αν και το δείγμα πιθανόν είναι μείγμα κηροζίνης και ντίζελ, βάση του χρωματογραφήματος (εικόνα 4.12) επικρατεί η σύσταση του ντίζελ έναντι της κηροζίνης, συνεπώς η σύγκριση πραγματοποιείται μόνο με το ντίζελ. Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, είναι εμφανές ότι τα φάσματα τους είναι παρόμοια με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις κυρίως στην αρχικό διάστημα του φάσματος, 270-470nm. Το ντίζελ εμφανίζει μια κορυφή στα 290nm, η οποία για το RW1 δεν είναι τόσο έντονη, ενώ και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν μέγιστο στα 310nm. Στο υπόλοιπο φάσμα του διαστήματος αυτού, το RW1 υπερτερεί σε ένταση φθορισμού ενώ μετά τα 470nm παρουσιάζουν όμοιες διακυμάνσεις χαμηλής έντασης. Συνολικά, οι φασματικές ομοιότητες υποδηλώνουν ότι και τα δύο δείγματα μοιράζονται παρόμοιο κύριο αρωματικό προφίλ, όμως οι λεπτές δευτερεύουσες διαφορές στην ένταση δηλώνουν διαφορές στις συγκεντρώσεις των ενώσεων.

Δείγμα BP1



Διάγραμμα 4.13 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος BP1

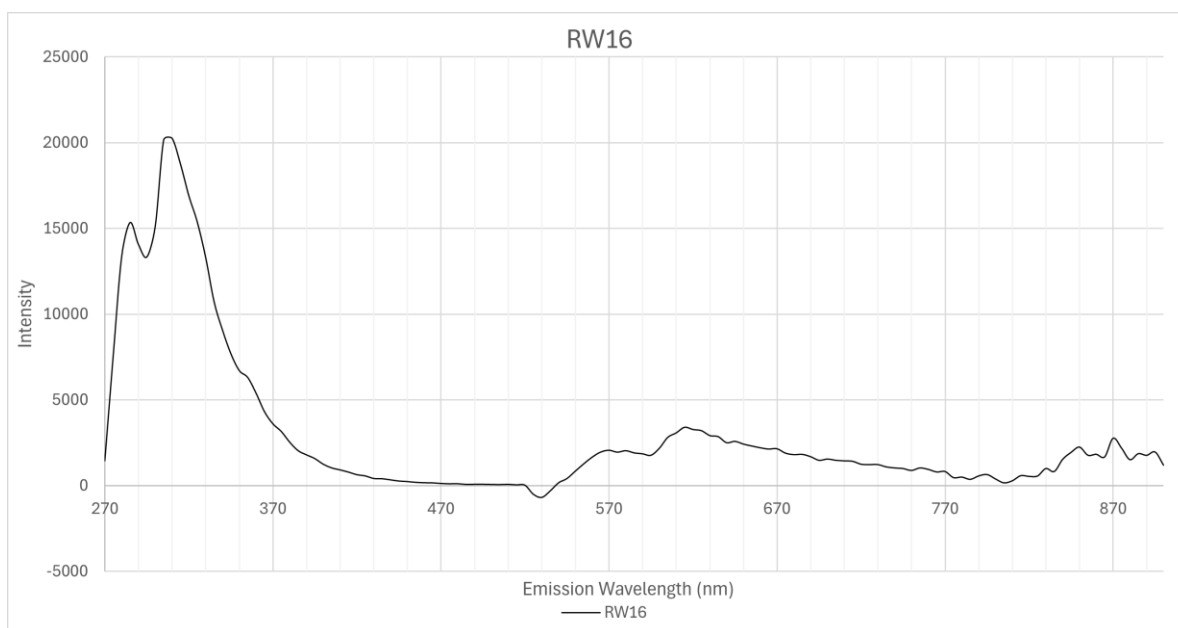
Το δείγμα BP1, το οποίο είναι μείγμα ενός δείγματος βενζίνης και ενός ντίζελ παρουσιάζει μέγιστη κορυφή στα 290nm με τιμή έντασης περίπου 24000 ενώ παρατηρείται επίσης μια δεύτερη κορυφή στο διάστημα ~300-310nm. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες πρώτης τάξης. Από τα 320 nm και έπειτα η ένταση του φθορισμού αρχίζει να μειώνεται μέχρι τα 500nm. Ταυτόχρονα εμφανίζεται και μια κορυφή στα 570nm η οποία μπορεί να οφείλεται σε βαρύτερους PAHs ή οξυγονούχα συστατικά λόγω της βενζίνης. Σύμφωνα και με το χρωματογράφημα από το GC-MS φαίνεται να επικρατεί η χημική σύνθεση της βενζίνης έναντι του ντίζελ στο δείγμα και αυτό επιβεβαιώνεται κιόλας από την σύγκριση των τριών φασμάτων στο σχήμα τάδε.



Διάγραμμα 4.14 Σύγκριση φασμάτων BP1, βενζίνης και Diesel

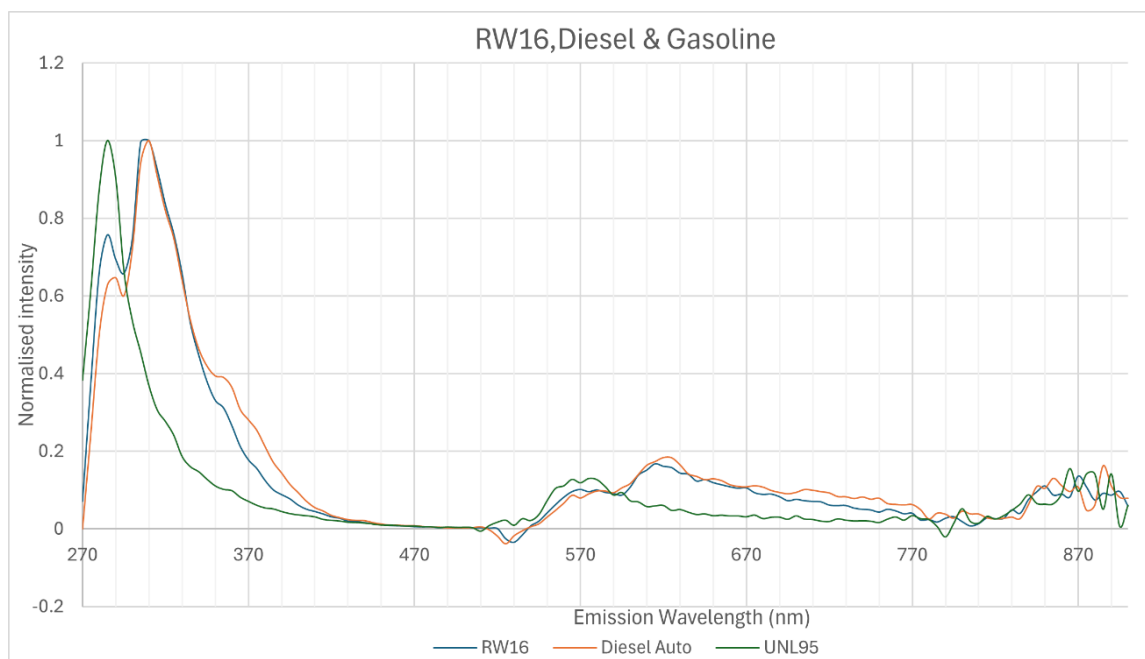
Το BP1 είναι παρόμοιο με αυτό της βενζίνης όχι όμως ίδιο, δείχνοντας ότι έχει και βαρύτερα αρωματικά από το δείγμα αυτής. Το μοτίβο που ακολουθεί το δείγμα BP1 είναι παρεμφερές και των δύο δειγμάτων, ως προς τις κορυφές, τις εντάσεις αυτών αλλά και τα διαστήματα όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη δραστηριότητα. Το προφίλ του δείγματος, βρίσκεται ανάμεσα από τα δύο αυτά δείγματα δηλώνοντας ότι είναι μείγμα και των δύο. Συγκριτικά με αυτά, είναι μετατοπισμένο κατά ~20nm, δείχνοντας έτσι ότι το άγνωστο δείγμα έχει ελαφρύτερη σύσταση από το ντίζελ αλλά λίγο βαρύτερη σύσταση από την βενζίνη.

Δείγμα RW16



Διάγραμμα 4.15 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW16

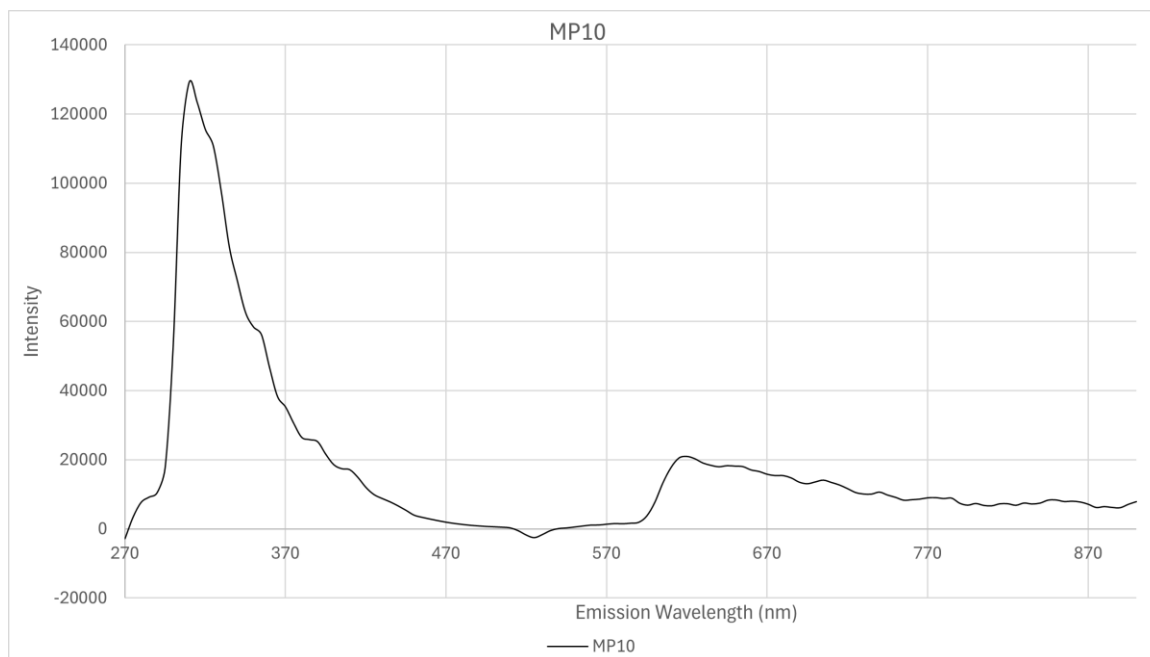
Το φάσμα φθορισμού όπως απεικονίζεται στο σχήμα τάδε, αποτελεί ένα σχετικά ήπιο φασματογράφημα με ελάχιστες κορυφές αρωματικών. Στην περιοχή 270 με 370nm όπου παρατηρείται και η σημαντικότερη δραστηριότητα του δείγματος, εμφανίζονται δύο κορυφές για μήκη κύματος ~280-310nm με τιμές έντασης 15000 και 2000 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας την παρουσία μονο-αρωματικών και δι-αρωματικών υδρογονανθράκων. Με την αύξηση του μήκους εκπομπής, η ένταση μειώνεται αρκετά, με μόνο κάποιες μικρότερες κορυφές να κάνουν την εμφάνισή τους γύρω από τα 570nm και 670 nm, υποδεικνύοντας την ύπαρξη βαρύτερων αρωματικών αλλά σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από ότι τα ελαφρύτερα.



Διάγραμμα 4.16 Σύγκριση φασμάτων RW16, βενζίνης και Diesel

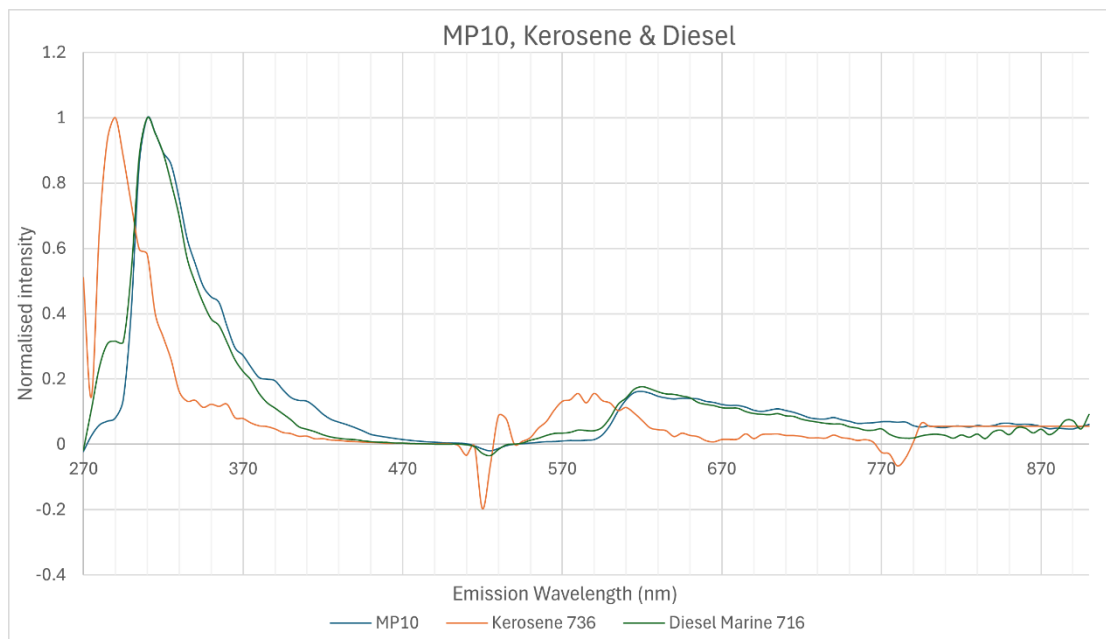
Το δείγμα RW16 όντας μείγμα ενός δείγματος βενζίνης και ενός βαρύτερου κλάσματος τύπου ντίζελ, παρουσιάζει χαρακτηριστικά και των δύο κλασμάτων στο φάσμα του. Συγκρίνοντας τα οπτικά, φαίνεται ότι μοιράζονται κάποια από αυτά και παρόμοιες κορυφές, όμως τα χαρακτηριστικά και η αρωματική ποικιλομορφία του RW16 εμπίπτει περισσότερο με αυτό του δείγματος ντίζελ, και ειδικότερα του ντίζελ αυτοκίνησης, παρά με αυτό της βενζίνης. Η φασματική συμβολή του UNL95 γίνεται πιο εμφανής στην περιοχή μικρότερων μηκών κύματος, ~270-300nm, όπου η ένταση του RW16 πλησιάζει την ένταση του UNL95 αλλά δεν την υπερβαίνει. Στην περιοχή μετά τα 300nm το RW16 μοιάζει περισσότερο με το Diesel Auto, αναδεικνύοντας το κυρίαρχο κλάσμα ντίζελ.

Δείγμα MP10



Διάγραμμα 4.17 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος MP10

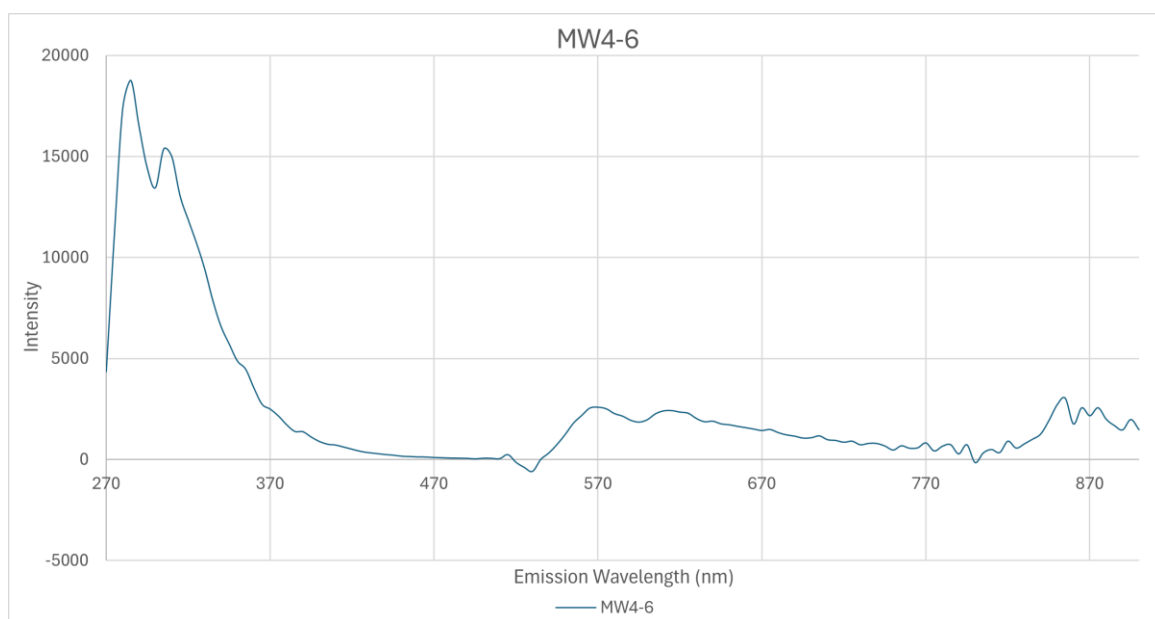
Το φάσμα φθορισμού του δείγματος MP10, το οποίο είναι αποδομημένο και είναι πιθανότατα μείγμα κηροζίνης και ντίζελ, παρουσιάζει μια κύρια κορυφή στα 310nm, με μέγιστη ένταση που ξεπερνά τις 120000 μονάδες, ενδεικτική των ελαφριών αρωματικών υδρογονανθράκων. Η ένταση μειώνεται απότομα μετά την κορυφή, ακολουθούμενη από μικρότερα δευτερογενή χαρακτηριστικά γύρω στα 570-670 nm, που υποδηλώνουν την παρουσία βαρύτερων αρωματικών υδρογονανθράκων ή άλλων φθοριζουσών ενώσεων. Η μείωση της έντασης προς τα υψηλότερα μήκη κύματος αντανακλά τη σταδιακή μείωση της παρουσίας ενώσεων με χαμηλότερη ενέργεια. Αυτό το φασματικό προφίλ ευθυγραμμίζεται με την αναμενόμενη συμπεριφορά φθορισμού μιγμάτων που περιέχουν κηροζίνη και ντίζελ, με διακριτές συνεισφορές από ελαφρύτερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πιο σύνθετα, βαρύτερα συστατικά.



Διάγραμμα 4.18 Σύγκριση φασμάτων MP10, Diesel και Κηροζίνης

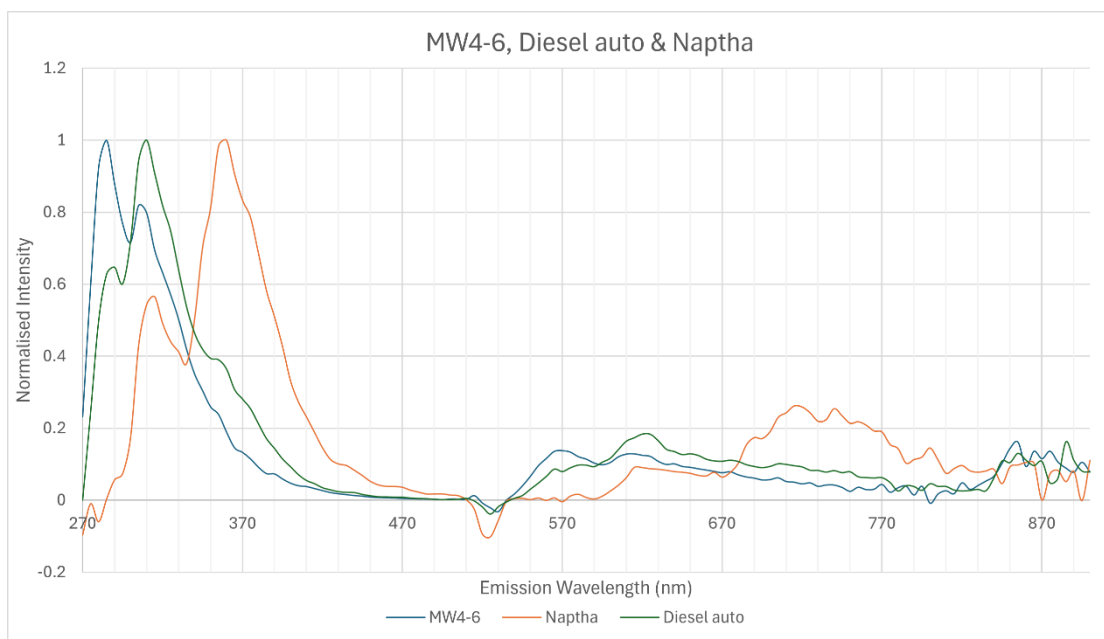
Συγκρίνοντας το φάσμα φθορισμού του MP10, με αυτά των δειγμάτων κηροζίνης και του diesel Marine, παρατηρούνται ομοιότητες που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κι των δύο αλλά ταυτόχρονα και μικρό διαφοροποιήσεις. Το φάσμα του MP10 ευθυγραμμίζεται στενά με την κηροζίνη στα αρχικά μήκη κύματος (270-350nm), όπου και οι δύο παρουσιάζουν ισχυρές κορυφές χαρακτηριστικές των ελαφρύτερων αρωματικών υδρογονανθράκων. Ωστόσο, το MP10 παρουσιάζει επίσης χαρακτηριστικά που επικαλύπτονται με το ντίζελ στην περιοχή μεγαλύτερου μήκους κύματος (450-700nm), ενδεικτικά βαρύτερων αρωματικών ενώσεων και πολύπλοκων δομών υδρογονανθράκων. Οι ενδιάμεσες τιμές έντασης του MP10, ιδίως στην περιοχή 350-700nm, επιβεβαιώνουν περαιτέρω ότι πρόκειται για μείγμα, με συνεισφορές τόσο από κηροζίνη όσο και από ντίζελ. Οι διαφορές στις δευτερεύουσες κορυφές, όπως αυτές γύρω από τα 570-670nm, αντανakλούν συγκεκριμένες αναλογικές διαφορές στη σύνθεση του δείγματος σε σύγκριση με τα καθαρά καύσιμα.

Δείγμα MW4-6



Διάγραμμα 4.19 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος MW4-6

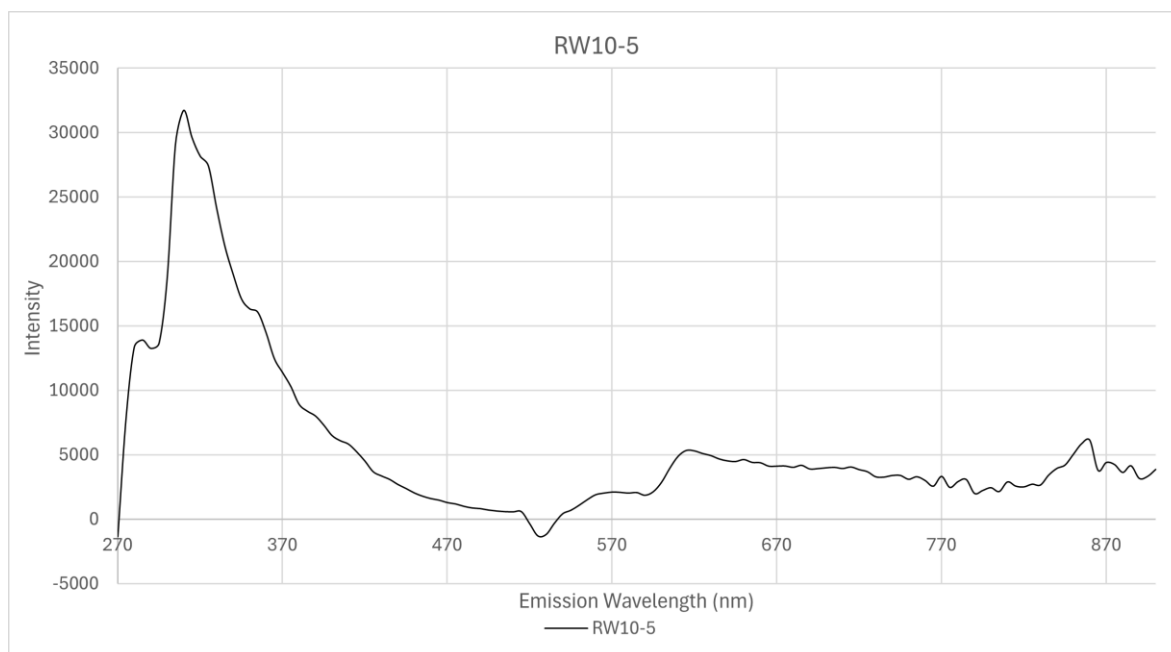
Το φασματογράφημα του δείγματος υποδηλώνει ότι το MW4-6 πιθανόν αποτελείται από ένα μείγμα με μεγάλες ποσότητες αποδομημένων υδρογονανθράκων, όπου κυριαρχούν τα ελαφρύτερα αρωματικά συστατικά που αυτό υποδεικνύεται από τις ισχυρές κορυφές στα μικρότερη μήκη κύματος. Η μικρότερη αλλά υπάρχουσα δραστηριότητα στα μεγαλύτερα μήκη κύματος, υποδηλώνει την ύπαρξη και βαρύτερων αρωματικών υδρογονανθράκων, δείχνοντας έτσι ένα βαθμό ποικιλομορφίας στη σύνθεση του. Όπως προαναφέρθηκε, η μεγαλύτερη δραστηριότητα παρατηρείται στην αρχική φάση του φάσματος με την εμφάνιση της μέγιστης κορυφής στα ~280nm, ενώ η δεύτερη στα ~310nm. Στη περιοχή του φάσματος μετά τα 470nm υπάρχουν αρκετές μικρές διακυμάνσεις που φανερώνουν την παρουσία μεσαίων και μεγαλύτερων αρωματικών στοιχείων.



Διάγραμμα 4.20 Σύγκριση φασμάτων MW4-6, Diesel και Νάφθας

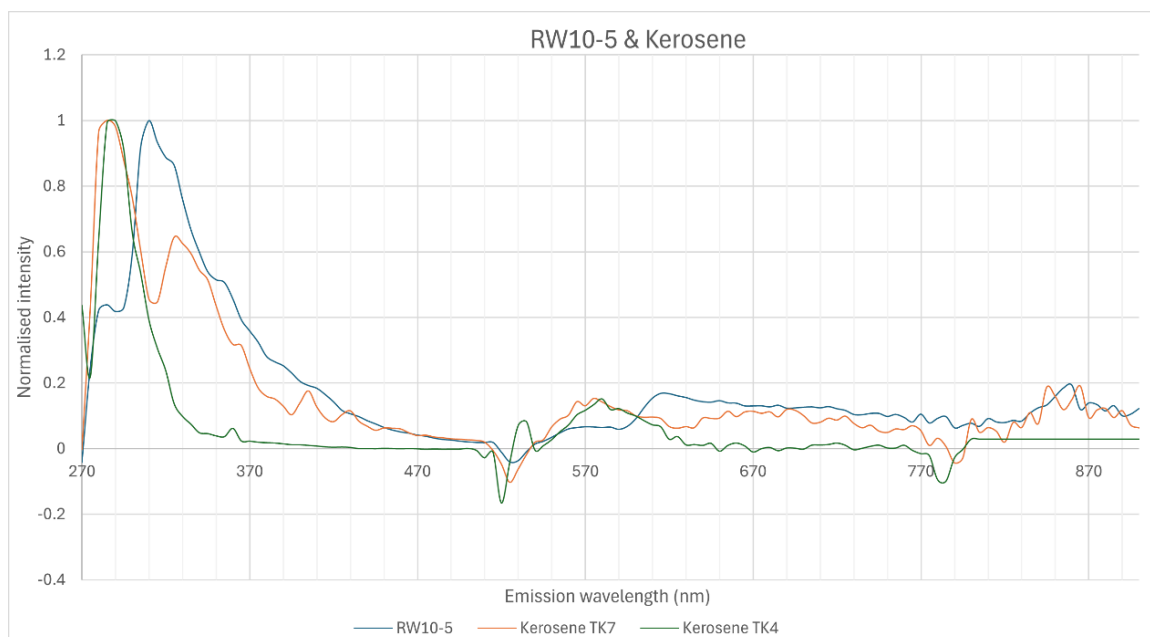
Από τις αναλύσεις του GC-MS, επιβεβαιώθηκε ότι το δείγμα πιθανόν προέρχεται από μίξη ενός κλάσματος τύπου νάφθας και βιο-ντίζελ. Βάση των φασμάτων αλλά και την κατανομή των αλκανίων, τα καθαρά δείγματα με τα οποία μπορεί να συγκριθεί είναι αυτό της νάφθας και αυτό του ντίζελ αυτοκίνησης και ιδίως στις περιοχές που αλληλεπικαλύπτονται. Η κορυφή στα 270nm, η οποία είναι κυρίαρχη για το MW4-6, εκδηλώνεται επίσης έντονα τόσο στη νάφθα όσο και στο ντίζελ, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων κοινών και στα δύο καύσιμα. Πέρα από την αρχική κορυφή, η ένταση του MW4-6 ευθυγραμμίζεται περισσότερο με το δείγμα ντίζελ στη μεσαία περιοχή (370-570nm), υποδεικνύοντας την πιθανή συμβολή βαρύτερων ενώσεων υδρογονανθράκων που είναι χαρακτηριστικές του ντίζελ. Ωστόσο, το φάσμα του δείγματος παρουσιάζει επίσης μέτρια ομοιότητα με τη νάφθα στην περιοχή υψηλότερων μηκών κύματος (570-770nm), όπου το προφίλ του αποκλίνει ελαφρώς από το ντίζελ, αλλά δεν φθάνει στην ευδιάκριτη πτώση που παρατηρείται για την καθαρή νάφθα.

Δείγμα RW10-5



Διάγραμμα 4. 21 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος RW10-5

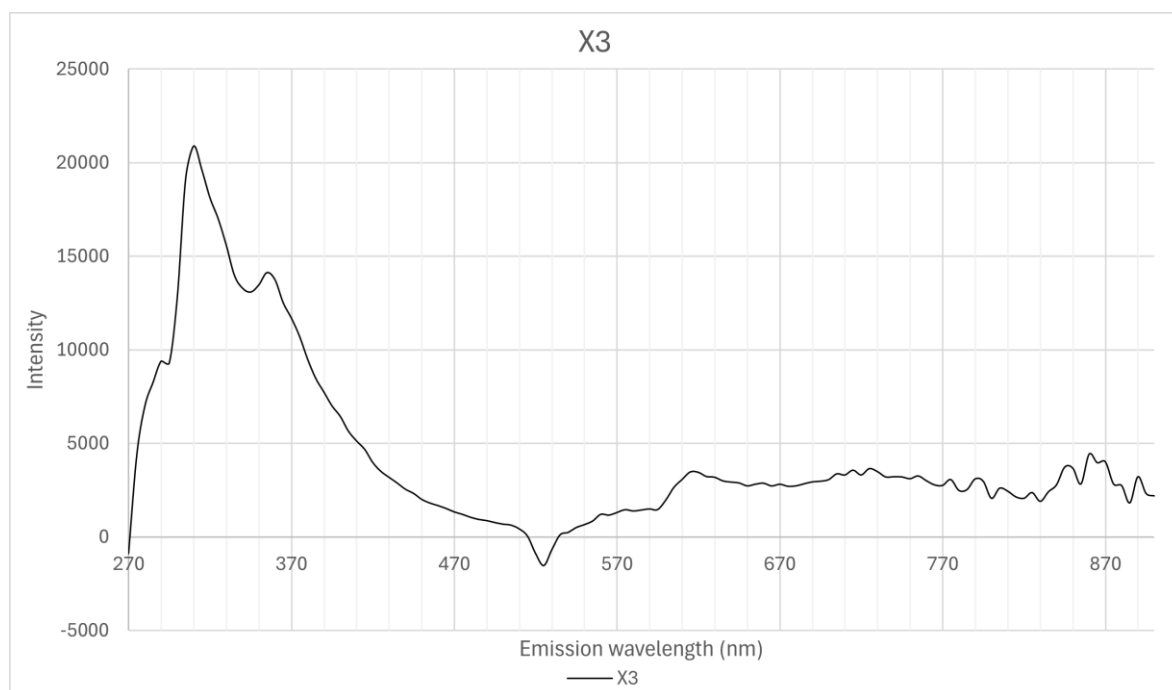
Η φασματική απεικόνιση του RW10-5 υποδηλώνει ότι το δείγμα είναι ένα σύνθετο μείγμα που περιλαμβάνει τόσο πτητικά όσο και μη πτητικά συστατικά, με αυτό να παρομοιάζεται με κηροζίνη. Η απεικόνιση του χαρακτηρίζεται από κορυφές σε διάφορα σημεία του μήκους κύματος, με τις υψηλότερες αυτού να παρατηρούνται από 270 έως 370nm. Η μέγιστη κορυφή παρατηρείται στα 310nm με τιμή έντασης περίπου 32000 ενώ μια δεύτερη χαμηλότερης έντασης κορυφή είναι εμφανής στα 290nm. Η ένταση μέχρι τα 570nm μειώνεται σταθερά μέχρι ~600nm όπου παρουσιάζεται μια ελαφριά κορυφή που πιθανόν οφείλεται σε βαρύτερα αρωματικά συστατικά. Συνολικά, στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να υπερισχύουν τα ελαφρύτερα αρωματικά συστατικά.



Διάγραμμα 4.22 Σύγκριση φασμάτων RW10-5 και κηροζίνης

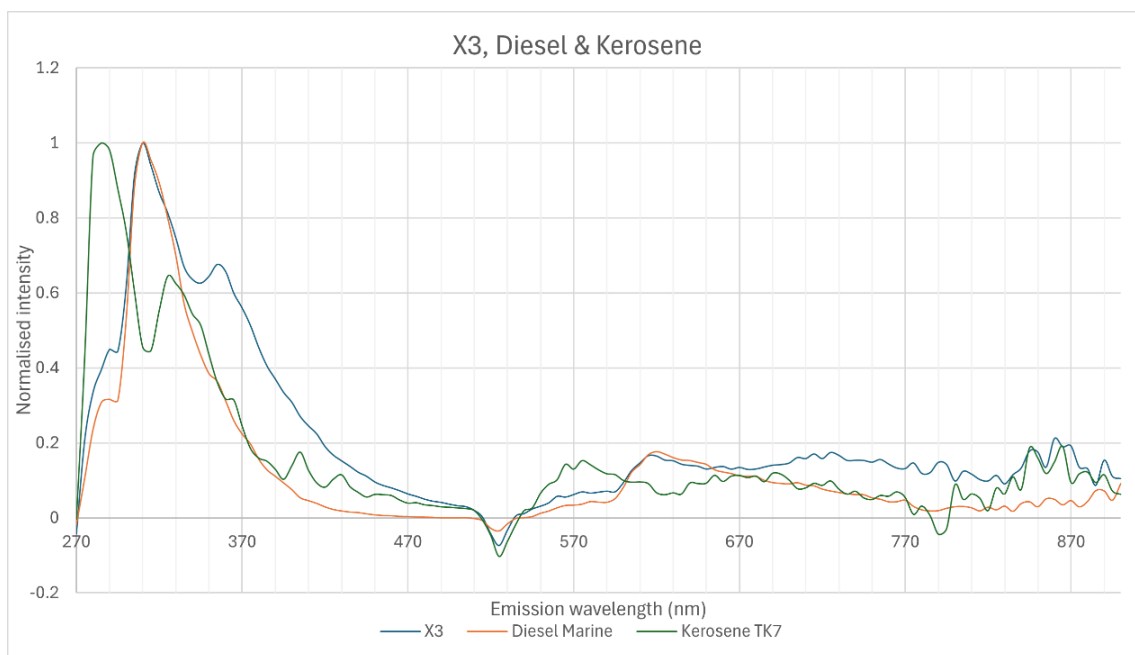
Γνωρίζοντας ότι το δείγμα είναι συνδυασμός δυο κλασμάτων κηροζίνης, επιλέγονται δύο δείγματα κηροζίνης τα οποία το αντιπροσωπεύουν καλύτερα με βάση την ανάλυση GC-MS και το εύρος και την κατανομή των αλκανίων. Η ανάλυση φθορισμού δείχνει ότι το RW10-5 έχει σημαντικές ομοιότητες με την Κηροζίνη TK7, ιδίως στην περιοχή μήκους κύματος εκπομπής 270-370nm, όπου οι εντάσεις και οι κορυφές τους είναι στενά εναρμονισμένες. Επιπλέον, το RW10-5 παρουσιάζει κάποια ομοιότητα με την Κηροζίνη TK4, ιδίως στην περιοχή μεγαλύτερου μήκους κύματος (570-870nm), όπου τα σχήματα της έντασης εκπομπής είναι παρόμοια αλλά με μικρές διαφοροποιήσεις. Αυτές οι ομοιότητες με την TK4 μπορεί να υποδηλώνουν ότι η RW10-5 είναι ένα μείγμα ή περιέχει συνεισφορές από ένα παλαιωμένο δείγμα όπως αυτό της TK4. Συνολικά, το RW10-5 φαίνεται να σχετίζεται στενότερα με κάποιο κλάσμα όπως η TK7, με πιθανές δευτερεύουσες επιρροές από δείγμα τύπου TK4, υποστηρίζοντας την υπόθεση της μίξης ή της περιβαλλοντικής τροποποίησης αυτών των δειγμάτων κηροζίνης.

Δείγμα X03



Διάγραμμα 4.23 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος X03

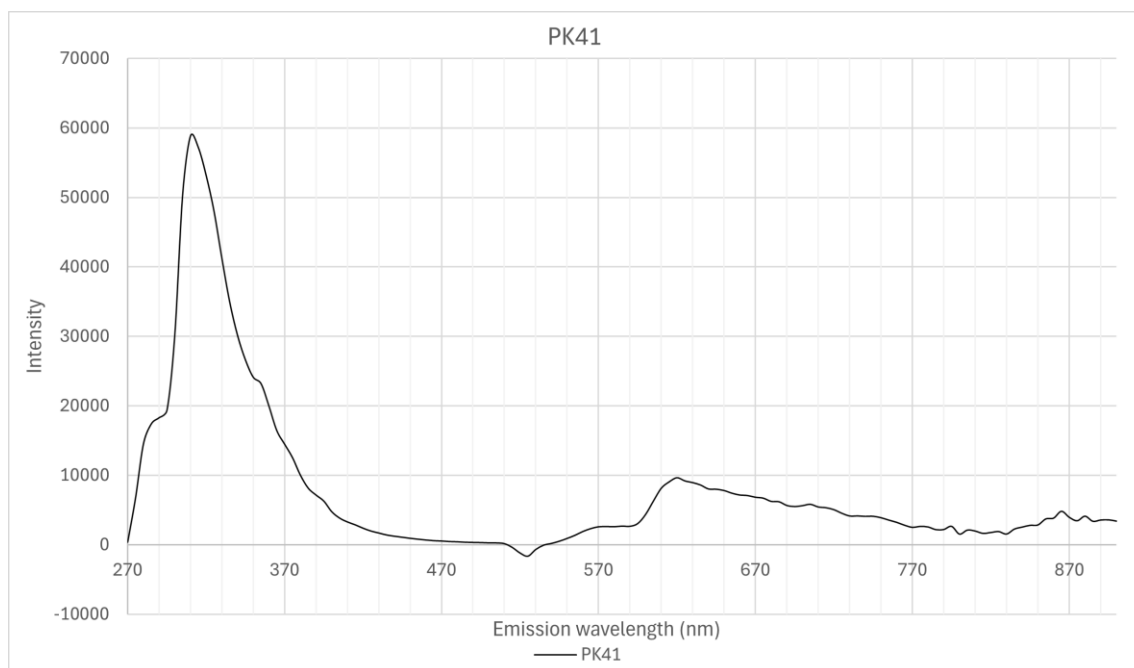
Από την απεικόνιση του φθορισμού συμπεραίνεται ότι το δείγμα παρουσιάζει χαρακτηριστικά που συσχετίζονται με μείγματα υδρογονανθράκων με μεγάλη περιεκτικότητα σε ελαφριά και μεσαία αρωματικά συστατικά. Με την εντονότερη δραστηριότητα να παρατηρείται για μήκη κύματος από 270 έως 400nm και τις εμφανείς κορυφές του δείγματος στα 290, 300 και 350nm φανερώνεται η κυριαρχία των μικρότερων αρωματικών υδρογονανθράκων στο δείγμα. Στην περιοχή με μεγαλύτερα μήκη κύματος, η ένταση των κορυφών μειώνεται κατά πολύ, με κάποιες μικρές διακυμάνσεις να εμφανίζονται από τα 600nm και έπειτα. Οι κορυφές αυτές πιθανόν αντιστοιχούν σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες, που συσχετίζονται με τη χημική σύνθεση του ντίζελ στο δείγμα.



Διάγραμμα 4.24 Σύγκριση φασμάτων X3, Diesel και Κηροζίνης

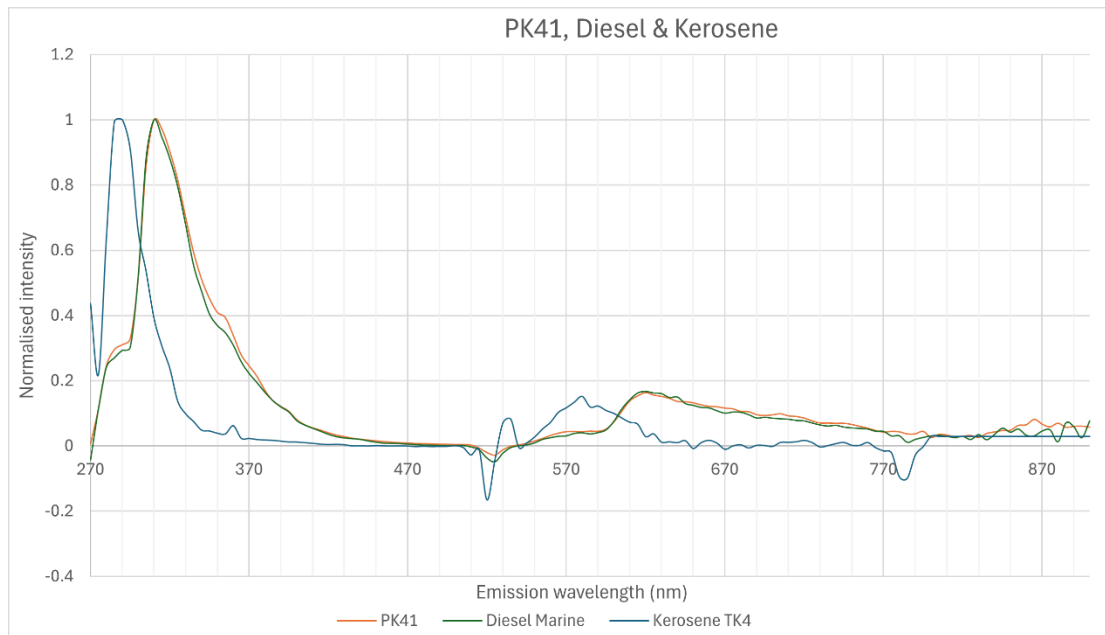
Γνωρίζοντας ότι το δείγμα αποτελείται από ένα ελαφρύ κλάσμα ντίζελ και ένα κλάσμα κηροζίνης, επιλέγονται τα δείγματα diesel marine 716 και kerosene TK7 καθώς τα χαρακτηριστικά τους αντιπροσωπεύουν καλύτερα τη χημική σύσταση του μείγματος, όπως αυτό εξάγεται από το GC-MS. Το δείγμα X3 ευθυγραμμίζεται με τα χαρακτηριστικά των άλλων δύο στο μεγαλύτερο εύρος του μήκους κύματος, υποδεικνύοντας έτσι ότι πιθανόν είναι μείγμα δύο τέτοιων κλασμάτων. Στην περιοχή μήκους κύματος 270-370nm, το X3 παρουσιάζει μια κορυφή έντασης παρόμοια με την κηροζίνη, αλλά ελαφρώς μετατοπισμένη, επιτρέποντας της έτσι να ταυτίζεται με αυτήν του ντίζελ. Πέρα από τα 370nm, η ένταση του X3 αντικατοπτρίζει ένα μείγμα των φασμάτων ντίζελ και κηροζίνης, με συνεισφορές και από τα δύο να παρατηρούνται στη μεσαία περιοχή και στα μεγαλύτερα μήκη κύματος (470-870nm). Παρόλο που το X3 δεν αναπαράγει τέλεια ούτε το Diesel Marine ούτε την Κηροζίνη TK7, η συνολική φασματική μορφή υποστηρίζει την υπόθεση ότι πρόκειται για μείγμα των δύο, με τις τιμές έντασης να αντιπροσωπεύουν έναν αναλογικό συνδυασμό των αντίστοιχων συνεισφορών τους.

Δείγμα PK41



Διάγραμμα 4.25 Φασματογράφημα φθορισμού

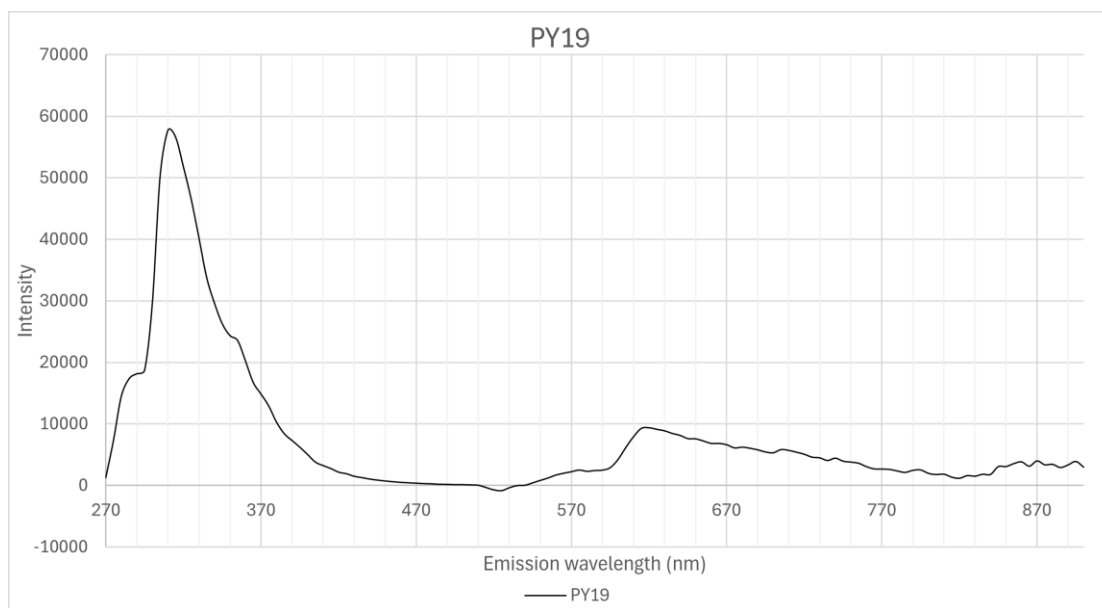
Το φάσμα φθορισμού του PK41 αποκαλύπτει μια ισχυρή αρχική κορυφή γύρω στα 280-300nm και έντασης που σχεδόν αγγίζει τις 60000 και χαρακτηρίζει την υψηλή περιεκτικότητα σε ελαφριές αρωματικές ενώσεις. Η κυρίαρχη αυτή κορυφή σηματοδοτεί ότι το δείγμα έχει σημαντικά κλάσματα αρωματικών υδρογονανθράκων με χαμηλό μοριακό βάρος. Η επακόλουθη πτώση της έντασης δηλώνει μειωμένη ύπαρξη μεσαίων αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ η δευτερεύουσα κορυφή μεταξύ 570 και 670 nm συσχετίζεται με βαρύτερα αρωματικά συστατικά. Τέλος, το μοτίβο που ακολουθείται μετά τα 670nm θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς βαρύτερων ή αλειφατικών υδρογονανθράκων.



Διάγραμμα 4.26 Σύγκριση φασμάτων PK41, Diesel και Κηροζίνης

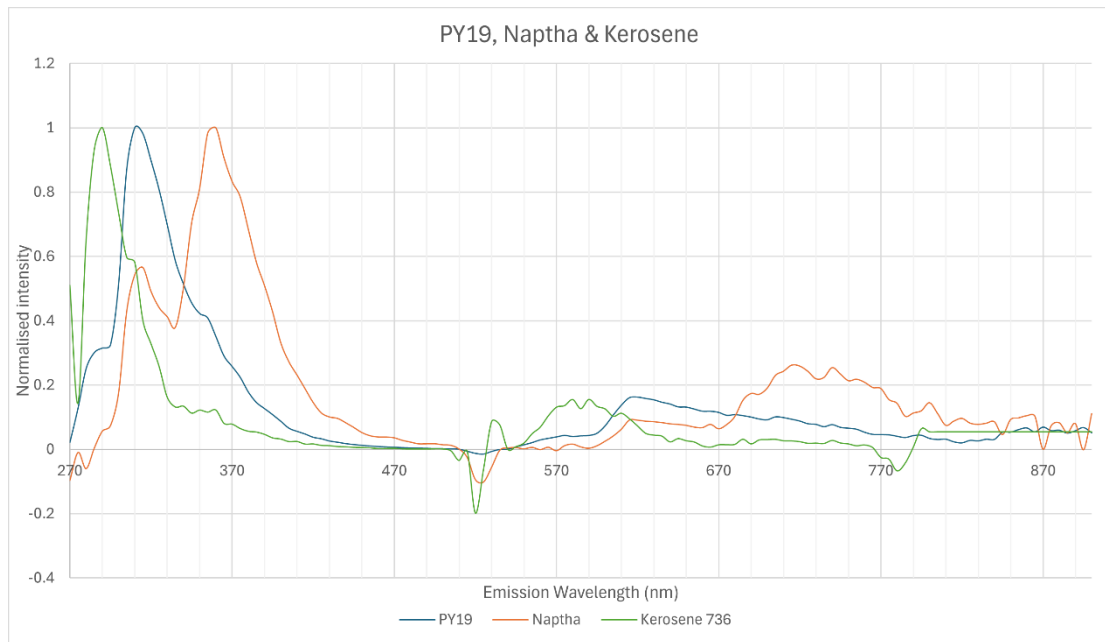
Από τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας το συγκεκριμένο δείγμα χαρακτηρίζεται ως μείγμα ενός μεσαίου κλάσματος (κηροζίνη) και ενός κλάσματος ντίζελ, το οποίο με βάση την κατανομή των αλκανίων πιθανόν κατατάσσεται σε diesel marine. Από φάσμα φθορισμού του PK41 φαίνεται ότι στο δείγμα κυριαρχεί αρωματική σύνθεση του ντίζελ, υποδηλώνοντας έτσι ότι τη χημική σύστασή του, αποτελείται σε τεράστιο ποσοστό από το βαρύτερο κλάσμα, με την συμβολή του μεσαίου κλάσματος να είναι σχεδόν μηδαμινή. Το φάσμα του ντίζελ αλλά και του δείγματος είναι παρεμφερή, οριακά ταυτίζονται, με πολύ μικρές διαφοροποιήσεις στις εντάσεις κάποιων κορυφών.

Δείγμα PY19



Διάγραμμα 4.27 Φασματογράφημα φθορισμού δείγματος PY19

Το φάσμα του PY19 δηλώνει την έντονη παρουσία ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων, το οποίο επιβεβαιώνεται και από το χρωματογράφημα του όπου τις κυρίαρχες κορυφές κατέχουν ελαφριά αρωματικά συστατικά. Η απεικόνιση του PY19 αποκαλύπτει μια χαρακτηριστική κορυφή στην περιοχή μήκους κύματος εκπομπής 270-370nm με τιμή έντασης περίπου 58000, υποδεικνύοντας την παρουσία ελαφρύτερων ενώσεων υδρογονανθράκων, που πιθανώς σχετίζονται με συστατικά που μοιάζουν με νάφθα. Η ένταση μειώνεται σημαντικά πέραν αυτής της περιοχής, αλλά παρουσιάζει μια μικρή αύξηση γύρω από τα 570nm, γεγονός που υποδηλώνει συνεισφορά βαρύτερων υδρογονανθράκων, όπως κηροζίνη ή παρόμοιες ουσίες. Το φάσμα εξασθενεί σταδιακά στην περιοχή υψηλότερων μηκών κύματος, που αποτελεί ένδειξη μείγματος τόσο ελαφρών όσο και ενδιάμεσων προϊόντων πετρελαίου.



Διάγραμμα 4. 28 Σύγκριση φασμάτων PY19, Νάφθα και Κηροζίνης

Από την ανάλυση φθορισμού, το PY19 παρουσιάζει φασματικά χαρακτηριστικά που υποδηλώνουν ότι πιθανόν πρόκειται για μείγμα ελαφριών κλασμάτων τύπου νάφθας και κηροζίνης JET-A1. Η ισχυρή κορυφή στην περιοχή 270-370nm ευθυγραμμίζεται στενά με το φάσμα της νάφθας, υποδεικνύοντας την παρουσία ελαφρών αρωματικών υδρογονανθράκων ή αλειφατικών ενώσεων που συνήθως απαντώνται στη νάφθα. Στη μεσαία περιοχή μήκους κύματος (370-570nm), το προφίλ της PY19 μοιάζει με αυτό της κηροζίνης, υποδηλώνοντας την προσθήκη ελαφρώς βαρύτερων υδρογονανθράκων που χαρακτηρίζουν τα κλάσματα κηροζίνης. Ενώ υπάρχουν ομοιότητες που παραπέμπουν στο φάσμα της βενζίνης UNL100 (διάγραμμα 4.2) για χαμηλότερα μήκη κύματος, η κατανομή του UNL100 στα μεσαία και μεγάλα μήκη κύματος (570-870nm) δεν ταιριάζει με την PY19, καθιστώντας την λιγότερο πιθανή ως πρωταρχικό παράγοντα. Ως εκ τούτου, η ανάλυση φθορισμού δείχνει ότι η PY19 είναι πιθανότατα ένας συνδυασμός κλασμάτων τύπου νάφθας και κηροζίνης.

4.4 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα οπτικού χαρακτηρισμού

- i. Ακόμα και εάν δύο δείγματα ανήκουν στο ίδιο κλάσμα (π.χ. ντίζελ), υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση μεταξύ των δύο.
- ii. Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους της διαρροή είναι σχετικά δύσκολος να πραγματοποιηθεί με ακρίβεια και δεν είναι πάντα αξιόπιστος καθώς τα δείγματα διαφοροποιούνται.
- iii. Η διαφοροποίηση των δειγμάτων μόνο από τα οπτικά χαρακτηριστικά και τις χημικές συνθέσεις τους, αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία καθώς επιδρούν διάφοροι εξωγενείς παράγοντες που μπορεί να αλλοιώσουν το εκάστοτε δείγμα.
- iv. Η προέλευση του πετρελαίου αλλά και η παραγωγή του κάθε κλάσματος μπορεί να διαφέρει μεταξύ των ίδιων κλασμάτων, καθώς τα συστατικά τους είναι διαφορετικά, λόγω προέλευσης, και έτσι μπορούν να διαφέρουν μεταξύ τους.
- v. Διεργασίες όπως η οξείδωση καθώς και ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο περιβάλλον επηρεάζουν τη χημική σύσταση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό των δειγμάτων βενζίνης, όπου βρέθηκαν ποσότητες οξυγονούχων.
- vi. Όσο σύνθετο και να είναι το δείγμα (π.χ. Crude Oil), σχεδόν πάντα τις υψηλότερες εντάσεις φθορισμού θα τις δίνουν τα ελαφρύτερα αρωματικά συστατικά. Αυτό συμβαίνει διότι οι βαρύτεροι αρωματικοί υδρογονάνθρακες φθορίζουν λιγότερο.
- vii. Η φασματοσκοπία φθορισμού δεν μπορεί να αντικαταστήσει την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας GC-MS, αλλά να λειτουργήσει συμπληρωματικά με αυτήν.
- viii. Τα περισσότερα δείγματα, αν και από διαφορετικές γεωτρήσεις ελέγχου (monitoring wells), και με διαφορετικές χρωματογραφικές απεικονίσεις, είχαν παρόμοια αρωματικά προφίλ και απεικονίσεις φθορισμού, κάνοντας έτσι δυσκολότερη τη διάκριση και κατηγοριοποίηση τους. Επίσης, τα περισσότερα άγνωστα δείγματα φαίνεται να είναι μείγματα μεσαίων κλασμάτων (ντίζελ και κηροζίνη). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι η παραγωγή αυτών είναι περισσότερη. Γι' αυτό τον λόγο, χρειάζεται περαιτέρω μελέτη και ανάλυση με στατιστικές και παραμετρικές μεθόδους, όπως η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA), η ιεραρχική συσταδοποίηση κτλ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΝΙΣΤΩΣΩΝ – PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA)

5.1 Ανάλυση κύριων συνιστωσών

Η ανάλυση κύριων συνιστωσών ή Principal Component Analysis (PCA), κατατάσσεται στις στατιστικές πολυμεταβλητές μεθόδους και χρησιμοποιείται για τη συμπίεση των διαστάσεων μεγάλων συνόλων δεδομένων. Η μέθοδος δρα μετατρέποντας ένα μεγάλο σύνολο μεταβλητών σε ένα μικρότερο, διατηρώντας όμως όσο δυνατό περισσότερες πληροφορίες που ευρίσκονταν στο αρχικό σύνολο. Οι νέες μεταβλητές που δημιουργούνται ονομάζονται κύριες συνιστώσες της ανάλυσης.

5.2 Κύριες συνιστώσες

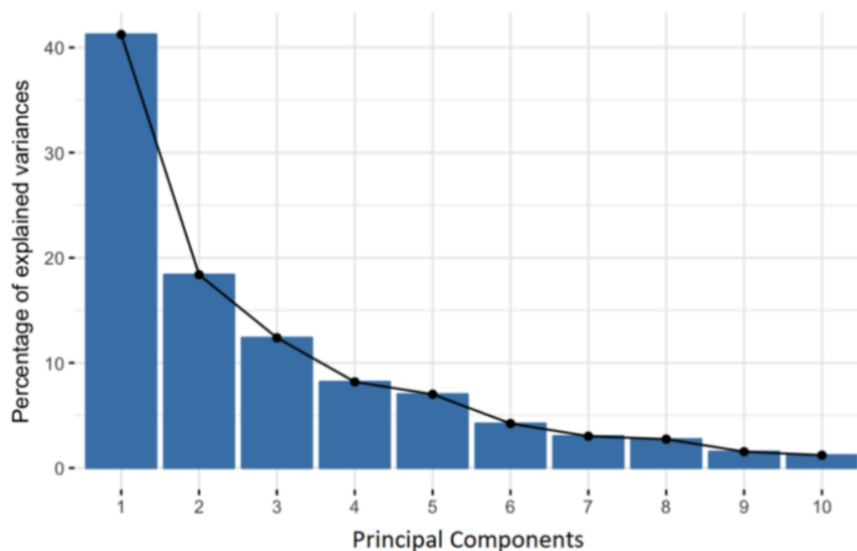
Οι κύριες συνιστώσες είναι οι νέες μεταβλητές που δημιουργούνται μετά την συμπίεση των δεδομένων και αποτελούν γραμμικό συνδυασμό ή μείγμα των αρχικών μεταβλητών. Ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε οι νέες μεταβλητές να είναι λιγότερες σε αριθμό, ασυσχέτιστες μεταξύ τους αλλά και να περιλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της πληροφορίας, που προέρχεται από τις αρχικές μεταβλητές, συμπιεσμένο στις πρώτες συνιστώσες.

Γεωμετρικά, οι κύριες συνιστώσες αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις των δεδομένων που εξηγούν το μέγιστο ποσοστό διακύμανσης (variance), αυτές που απορροφούν τις περισσότερες πληροφορίες των δεδομένων. Η σχέση μεταξύ διακύμανσης και πληροφορίας στηρίζεται στο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διακύμανση που φέρει μια γραμμή, τόσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά των σημείων δεδομένων κατά μήκος, και όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά τόσο περισσότερη πληροφορία έχει.

5.3 Υπολογισμός πρώτων συνιστωσών

Η πρώτη κύρια συνιστώσα (PC1) περιλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της πληροφορίας των δεδομένων, διότι εξηγεί την μεγαλύτερη διακύμανση (variance) που υπάρχει μεταξύ των αρχικών δειγμάτων. Η δεύτερη κύρια συνιστώσα (PC2) υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο, με την προϋπόθεση ότι είναι ασυσχέτιστη με την πρώτη (δηλαδή κάθετη σε αυτήν) και ότι αντιπροσωπεύει την αμέσως μεγαλύτερη διακύμανση, η οποία είναι μικρότερη από αυτή της πρώτης.

Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι να υπολογιστούν συνολικά p κύριες συνιστώσες, όπου ο αριθμός των συνιστωσών είναι ίσος με τον αριθμό των αρχικών μεταβλητών.



Εικόνα 5.1 Αναπαράσταση διακύμανσης των κύριων συνιστωσών

5.3.1 Διαδικασία υπολογισμού κύριων συνιστωσών

Η δημιουργία των συνιστωσών βασίζεται στην επίλυση του παρακάτω συστήματος γραμμικών εξισώσεων:

$$Z_1 = \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \dots + \alpha_{1p}X_p$$

$$Z_2 = \alpha_{21}X_1 + \alpha_{22}X_2 + \dots + \alpha_{2p}X_p$$

\vdots

$$Z_p = \alpha_{p1}X_1 + \alpha_{p2}X_2 + \dots + \alpha_{pp}X_p$$

όπου Z_1, Z_2, \dots, Z_p είναι οι κύριες συνιστώσες (Principal Components), X_1, X_2, \dots, X_p είναι οι αρχικές μεταβλητές και οι συντελεστές α_{ij} καθορίζουν τη συμβολή κάθε μεταβλητής στη διαμόρφωση των κύριων συνιστωσών.

Οι κύριες συνιστώσες εξάγονται υπό τις εξής συνθήκες:

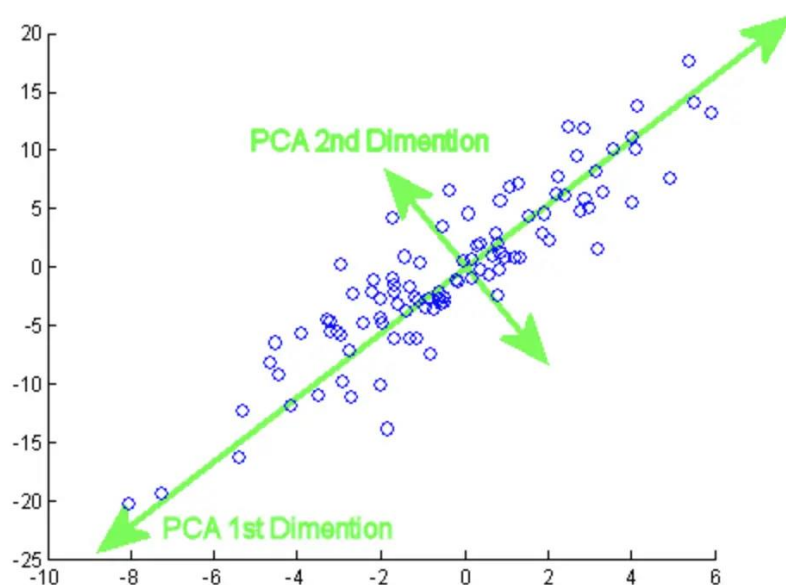
- Η πρώτη κύρια συνιστώσα Z_1 πρέπει να αποτυπώνει τη μέγιστη δυνατή διακύμανση των δεδομένων. Η δεύτερη συνιστώσα Z_2 πρέπει να περιλαμβάνει τη μέγιστη διακύμανση που δεν εξηγείται από την πρώτη, κ.ο.κ.
- Για κάθε εξίσωση ισχύει η σχέση:

$$\alpha_{i1}^2 + \alpha_{i2}^2 + \dots + \alpha_{ip}^2 = 1, \text{ με } i = 1, \dots, p$$

- Οι κύριες συνιστώσες είναι ασυσχέτιστες μεταξύ τους, δηλαδή:

$$\alpha_{i1}\alpha_{j1} + \alpha_{i2}\alpha_{j2} + \dots + \alpha_{ip}\alpha_{jp} = 0, \quad \forall i \neq j$$

Γεωμετρικά, αυτό σημαίνει ότι οι νέοι άξονες του συστήματος συντεταγμένων είναι κάθετοι μεταξύ τους.



Εικόνα 5.2 Γεωμετρική αναπαράσταση κύριων συνιστωσών

Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία p κύριων συνιστωσών, όσες είναι και οι αρχικές μεταβλητές. Η ανάλυση ξεκινά με την κατασκευή ενός πίνακα δεδομένων, όπου οι στήλες αντιπροσωπεύουν τις μεταβλητές και οι σειρές τα υπό εξέταση δείγματα. Κάθε στοιχείο του πίνακα αντιπροσωπεύει τη θέση ενός δείγματος σε σχέση με μία μεταβλητή.

Για να διασφαλιστεί ότι καμία μεταβλητή δεν επηρεάζει δυσανάλογα τη διαδικασία, εφαρμόζεται τυποποίηση (Standardization), ώστε όλες οι μεταβλητές να αποκτήσουν μηδενικό μέσο όρο και διακύμανση ίση με τη μονάδα. Ο τυποποιημένος τύπος είναι ο εξής:

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{s_i}$$

όπου x_{ij} είναι η αρχική τιμή, \bar{x}_i ο μέσος όρος της μεταβλητής, s_i η τυπική απόκλιση και y_i η τυποποιημένη τιμή.

Η συνδιακύμανση των τυποποιημένων μεταβλητών κυμαίνεται από -1 έως 1 και δείχνει τον βαθμό συσχέτισης μεταξύ δύο μεταβλητών. Αν είναι μηδέν, τότε οι μεταβλητές είναι ανεξάρτητες, ενώ τιμές κοντά στο -1 ή το 1 υποδεικνύουν ισχυρή αρνητική ή θετική συσχέτιση αντίστοιχα.

Οι συντελεστές a_{ij} υπολογίζονται από τον πίνακα συνδιακύμανσης C των αρχικών μεταβλητών, με βάση την εύρεση των ιδιοτιμών (λ - Eigenvalues). Ο πίνακας συνδιακύμανσης έχει την ακόλουθη μορφή:

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1p} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{p1} & c_{p2} & \cdots & c_{pp} \end{bmatrix}$$

Τα στοιχεία της κύριας διαγωνίου ($c_{11}, c_{22}, \dots, c_{pp}$) αναπαριστούν τις διακυμάνσεις των μεταβλητών X_1, X_2, \dots, X_p , ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία δείχνουν τις μεταξύ τους συνδιακυμάνσεις. Με την τυποποίηση, ο πίνακας αυτός μετατρέπεται σε πίνακα συσχετίσεων (R), όπου κάθε στοιχείο r_{ij} αντιπροσωπεύει τον συντελεστή συσχέτισης μεταξύ των X_i και X_j .

$$C = R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & 1 & \dots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών X_i και X_j εκφράζεται ως $r_{ij} = r_{ji}$, ενώ για κάθε μεταβλητή ισχύει ότι $r_{ii} = 1$. Η ανάλυση των κύριων συνιστωσών βασίζεται στον πίνακα συσχετίσεων R . Σε αυτήν την περίπτωση, το άθροισμα των στοιχείων της κύριας διαγωνίου του πίνακα R , καθώς και το άθροισμα των ιδιοτιμών του, ισούται με το πλήθος των αρχικών μεταβλητών p .

Οι ιδιοτιμές του πίνακα C αντιστοιχούν στις διακυμάνσεις των κύριων συνιστωσών και ταξινομούνται φθίνουσα: $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$. Το άθροισμά τους ισούται με το σύνολο των διακυμάνσεων των αρχικών μεταβλητών:

$$\lambda_{11} + \lambda_{22} + \dots + \lambda_p = c_{11} + c_{22} + \dots + c_{pp}$$

Δεδομένου ότι λ_i είναι η διακύμανση της συνιστώσας Z_i , προκύπτει ότι η συνολική διακύμανση των κύριων συνιστωσών ισούται με τη συνολική διακύμανση των αρχικών μεταβλητών, διατηρώντας έτσι την πληροφορία των δεδομένων.

Οι ιδιοτιμές υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης:

$$(C - \lambda I)X = 0$$

όπου C είναι ο συμμετρικός πίνακας συνδιακύμανσης ή συσχέτισης, λ η ιδιοτιμή, I ο μοναδιαίος πίνακας και X το ιδιοδιάνυσμα (eigenvector).

Κάθε ιδιοτιμή αντιστοιχεί σε ένα ιδιοδιάνυσμα, το οποίο καθορίζει τους συντελεστές του συστήματος των γραμμικών εξισώσεων.

Τέλος, με την αναπαράσταση των δειγμάτων στο νέο σύστημα συντεταγμένων των κύριων συνιστωσών, γίνεται επιλογή εκείνων που διατηρούν το μεγαλύτερο ποσοστό της πληροφορίας. Σκοπός είναι η μείωση της διάστασης των δεδομένων, επιλέγοντας λιγότερες κύριες συνιστώσες από τις αρχικές μεταβλητές, χωρίς σημαντική απώλεια πληροφορίας.

5.4 Διαγράμματα PCA – Αποτελέσματα αναλύσεων

Ένα διάγραμμα ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA plot) δείχνει τις ομοιότητες μεταξύ δειγμάτων σε ένα σύνολο δεδομένων. Κάθε σημείο στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει τη θέση ενός δείγματος στο επίπεδο που ορίζουν οι πρώτες δύο συνιστώσες, PC_1 και PC_2 .

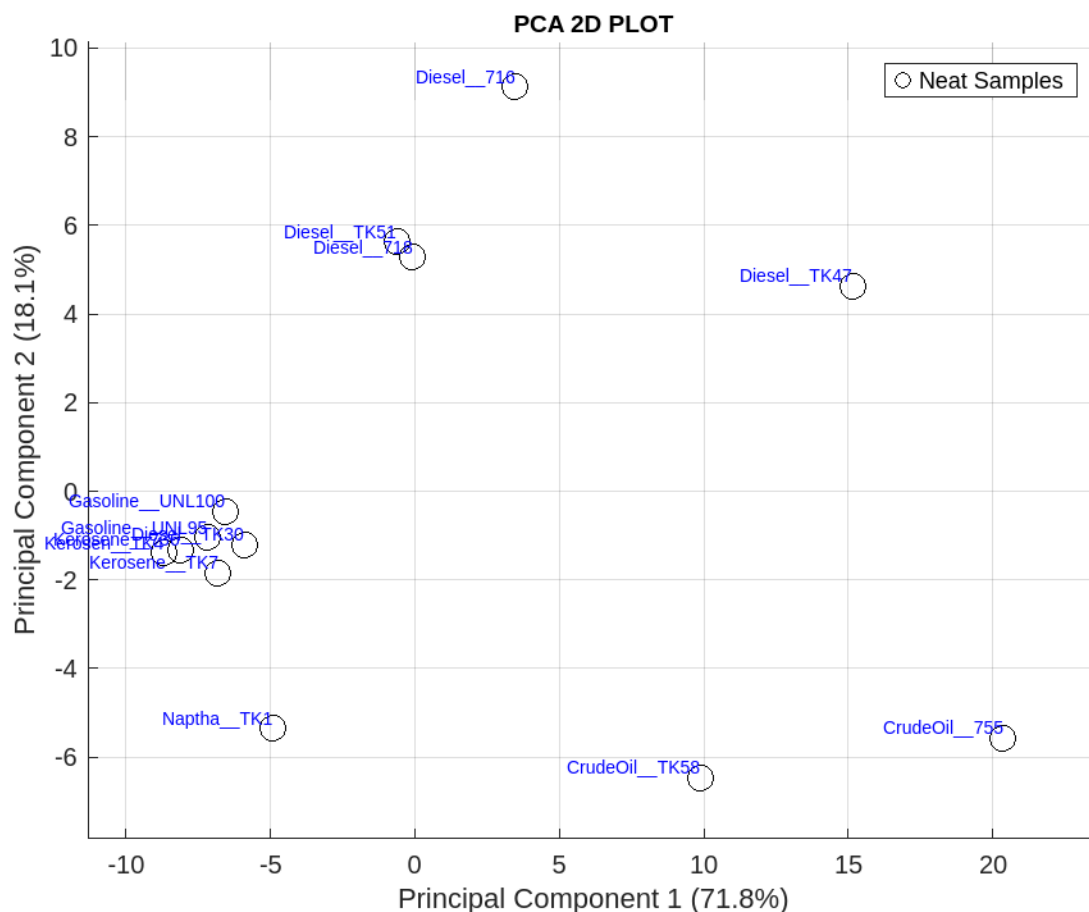
Κατά την επεξεργασία των δεδομένων της εργασίας, κατασκευάστηκε ένα διάγραμμα όπου προβάλλονται στις δύο κύριες συνιστώσες τα καθαρά πετρελαϊκά προϊόντα και στη συνέχεια τα άγνωστα δείγματα προβλήθηκαν στον χώρο αυτών των δύο κύριων συνιστωσών. Σκοπός του διαγράμματος αυτού ήταν να συσχετιστούν τα άγνωστα δείγματα, με βάση το φθορισμό των αρωματικών συστατικών, με τα καθαρά δείγματα. Η ανάπτυξη των διαγραμμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού MATLAB.

5.5 Αποτελέσματα ανάλυσης PCA για τα δεδομένα της φασματοσκοπίας φθορισμού.

Αρχικά κατασκευάστηκε το διάγραμμα με βάση μόνο τα δεδομένα των καθαρών δειγμάτων, έτσι ώστε να επισημανθούν οι υπάρχουσες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων, να εξεταστεί η θέση τους πάνω στις δύο κύριες συνιστώσες αλλά και να ομαδοποιηθούν με βάση τα χαρακτηριστικά του φθορισμού τους

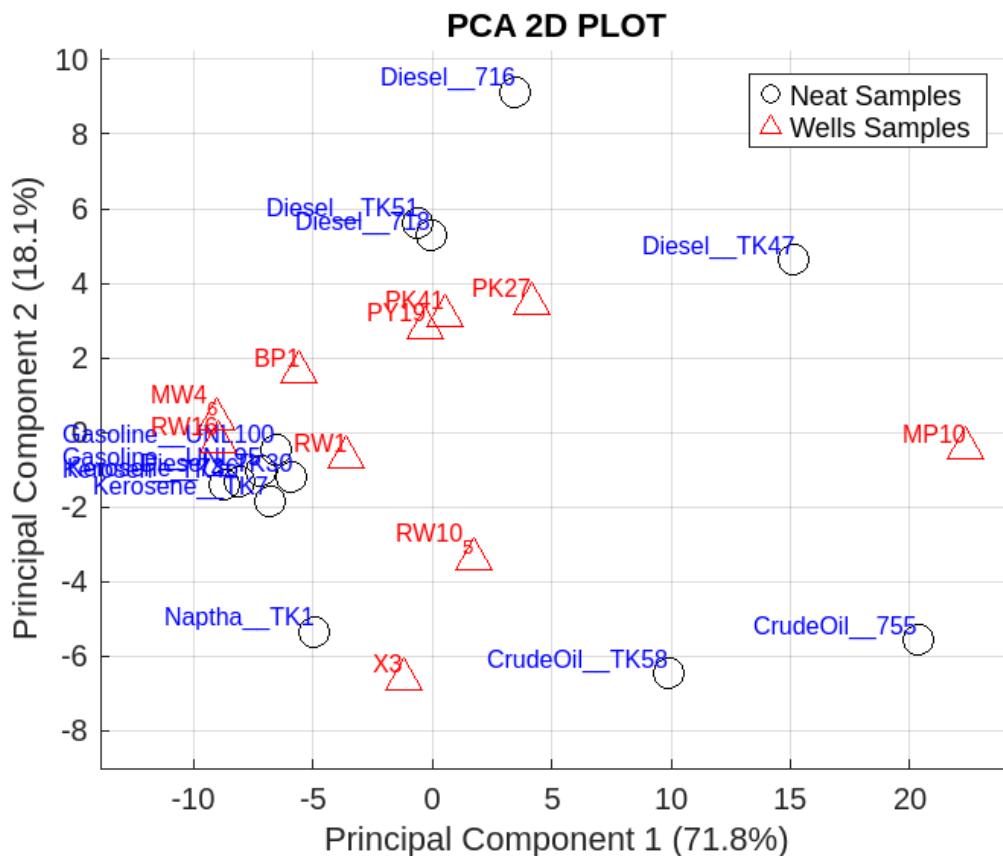
Τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν αφορούν τα δεδομένα των καθαρών δειγμάτων για μήκος διέγερσης (excitation wavelength) $\lambda_{exc} = 260\text{nm}$ και για μήκος εκπομπής (emission wavelength) $\lambda_{emi} = 270 - 900\text{nm}$.

Οι πρώτες δύο συνιστώσες της PCA αποτυπώνουν το 89.9% της αρχικής πληροφορίας, όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5.1 και 5.2



Διάγραμμα 5.1 Ανάλυση PCA καθαρών δειγμάτων

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.1, στη δεξιά πλευρά του διαγράμματος βρίσκονται κυρίως τα δείγματα βενζίνης και κηροζίνης καθώς και ένα δείγμα ντίζελ (diesel TK30), τα οποία συγκεντρώνονται όλα μαζί σε μία περιοχή των συνιστωσών, δηλώνοντας έτσι παρόμοιες φθοριζουσες ιδιότητες. Τα δείγματα ντίζελ καταλαμβάνουν το πάνω μέρος, βρισκόμενα σε αποστάσεις μεταξύ τους. Τέλος στο κάτω μέρος του διαγράμματος προβάλλονται τα δείγματα αργού πετρελαίου στα δεξιά και η νάφθα στα αριστερά. Λόγω των θέσεων τους, είναι ξεκάθαρη η ομαδοποίηση των κλασμάτων ενώ μέσω των αποστάσεων που προκύπτουν μεταξύ τους, είναι εμφανές ποια δείγματα έχουν κοινά χαρακτηριστικά.

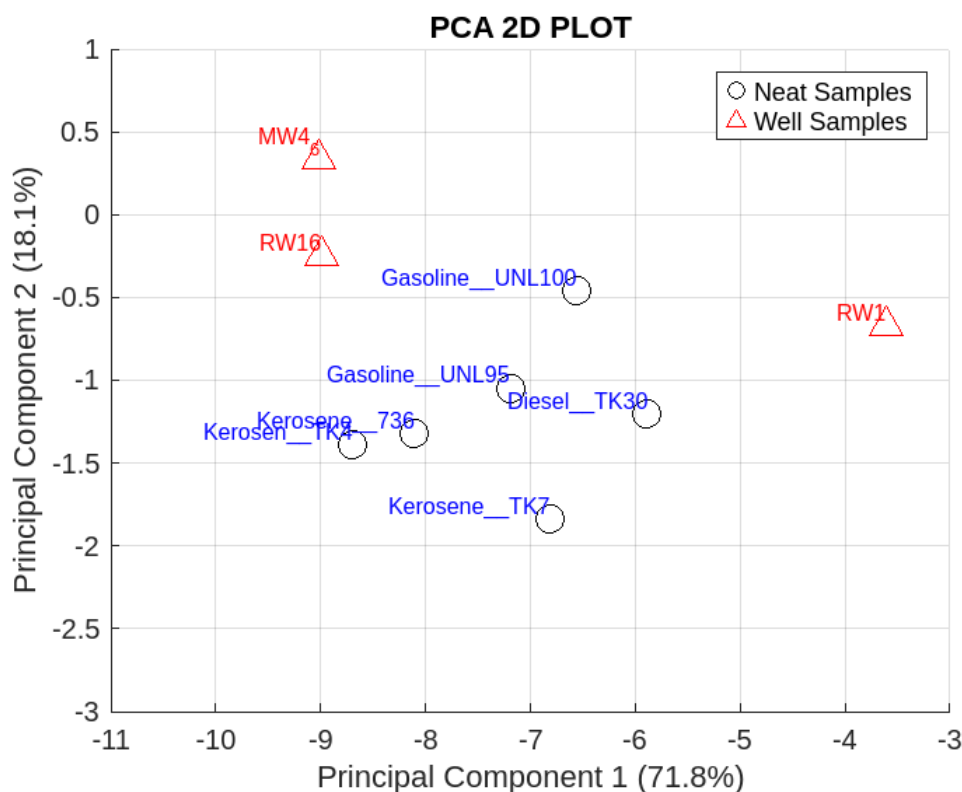


Διάγραμμα 5. 2 Ανάλυση PCA καθαρών και άγνωστων δειγμάτων

Προβάλλοντας τα άγνωστα δείγματα πάνω στο ίδιο επίπεδο με τα καθαρά, λαμβάνονται πληροφορίες για το είδος των κλασμάτων που τα απαρτίζουν και την ομάδα όπου κατατάσσονται. Τα περισσότερα δείγματα συγκεντρώνονται ανάμεσα στα δείγματα των ελαφρών και στα μεσαίων κλασμάτων, το οποίο επιβεβαιώνει και την οπτική εξέταση των μειγμάτων αφού τα περισσότερα χαρακτηρίστηκαν ως μείγματα αυτών των δύο κλασμάτων.

Τα δείγματα RW16, MW4-6, RW1 και BP1 βρίσκονται κοντά στα δείγματα κηροζίνης και βενζίνης, υποδεικνύοντας πιθανές ομοιότητες στην σύνθεση τους. Τα δείγματα PY19, PK27 και PK41 τοποθετούνται ενδιάμεσα των ντίζελ και των δειγμάτων κηροζίνης, εκτιμώντας έτσι ότι τα δείγματα αυτά μπορεί να αποτελούν μείγματα αυτών των δύο. Από την θέση των RW10 και X3 στο διάγραμμα, φαίνεται ότι πιθανόν σχετίζονται περισσότερο με χαρακτηριστικά αργού πετρελαίου και νάφθας.

Τέλος, το δείγμα MP10 είναι απομονωμένο, χωρίς να υποδηλώνει κάποια συγκεκριμένη κλίση προς συγκεκριμένη ομάδα. Η δυσκολία στην αντιστοίχιση του πιθανόν επηρεάζεται από την αποδόμηση που έχει υποστεί το συγκεκριμένο δείγμα.



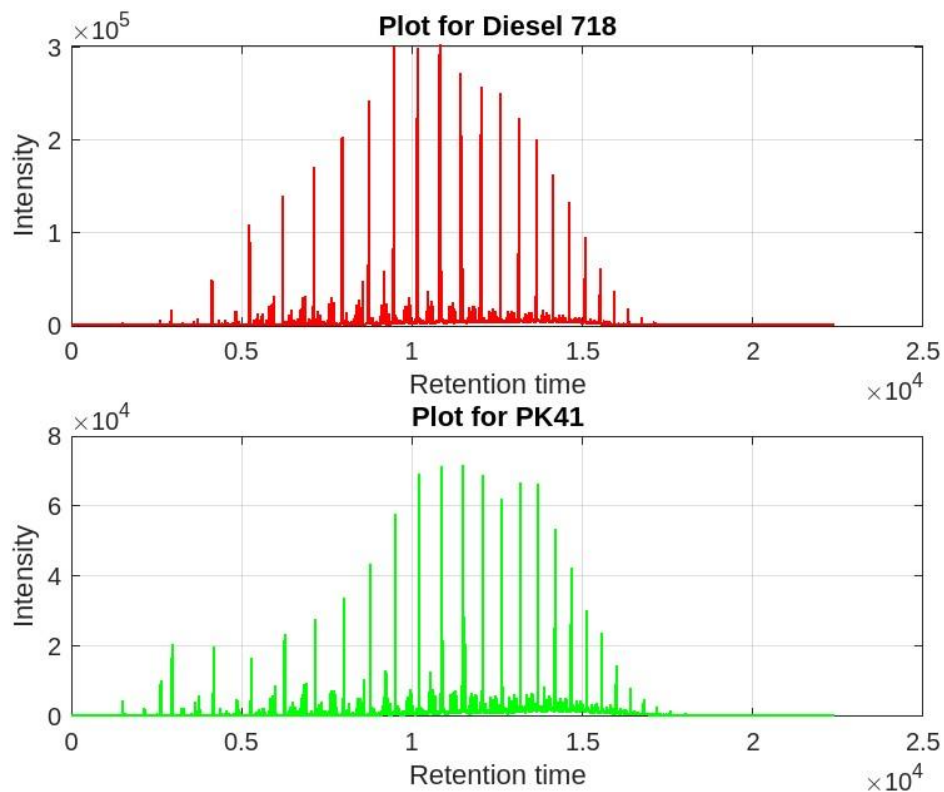
Διάγραμμα 5.3 Μεγέθυνση διαγράμματος στην περιοχή των ελαφρών κλασμάτων

5.6 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα δεδομένα του GC-MS

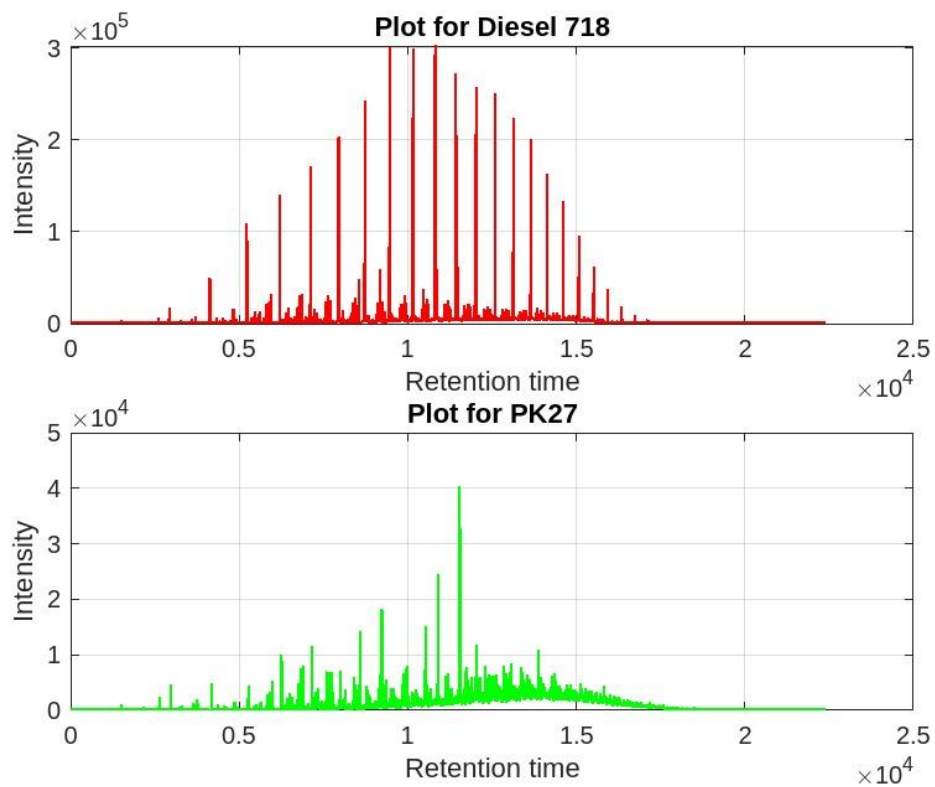
Για την επιβεβαίωση και τη σύγκριση των δύο τεχνικών, πραγματοποιείται προβολή των χρωματογραφημάτων των αγνώστων, συγκριτικά με τα κοντινά σε απόσταση δείγματα καθαρών. Η σύγκριση που λαμβάνει χώρα, έχει ως στόχο την αξιολόγηση της θέσης των αγνώστων πάνω στο διάγραμμα, αναδεικνύοντας τις ομοιότητες στη χημική σύσταση και στην κατανομή των αλκανίων.

Πρόκειται για μείγματα αλλά και για αποδομημένα δείγματα που βρέθηκαν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον, συνεπώς δεν θα έχουν πανομοιότυπα χρωματογραφήματα με τα καθαρά αλλά θα εμφανίζουν όμοιες περιοχές με αυτά.

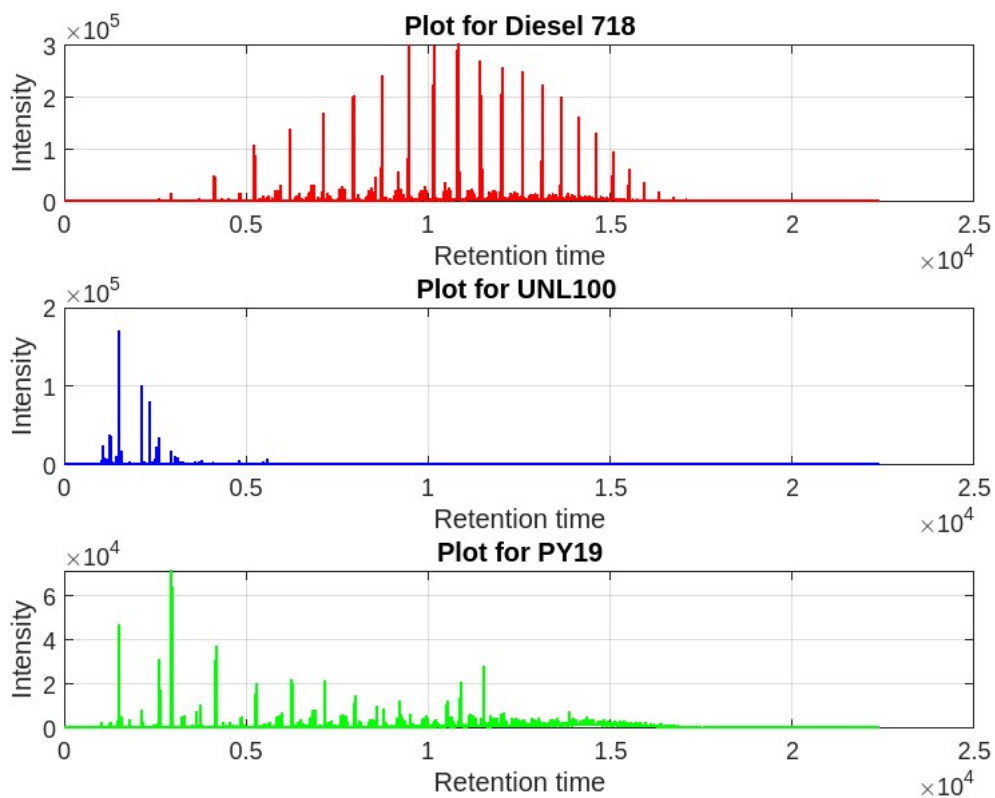
Ενδεικτικά παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκρίσεις για τα δείγματα PK41, PK27, PY19 και BP1 με τα κοντινά τους καθαρά κλάσματα.



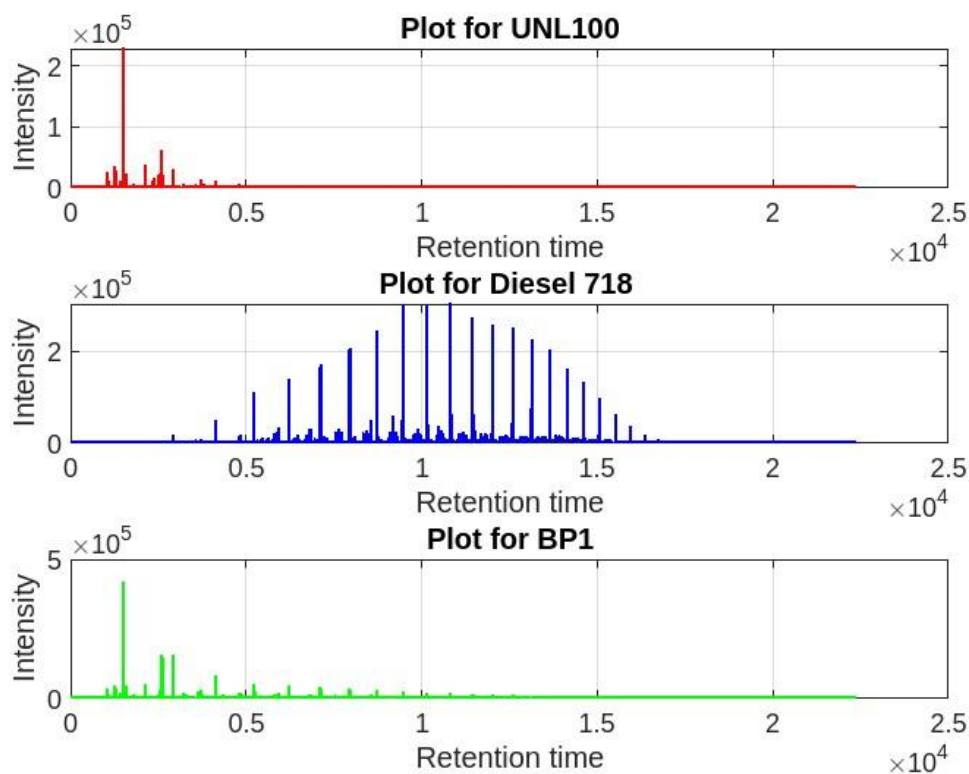
Εικόνα 5.3 Σύγκριση χρωματογραφημάτων Diesel 718 και PK41



Εικόνα 5.4 Σύγκριση χρωματογραφημάτων Diesel 718 και PK27



Εικόνα 5.5 Σύγκριση Χρωματογραφημάτων Diesel 718, UNL100, PY19



Εικόνα 5.6 Σύγκριση χρωματογραφημάτων UNL100, Diesel 718 και BP1

Οι συγκρίσεις αυτές επιβεβαιώνουν τις θέσεις των αγνώστων, καθώς παρουσιάζουν χαρακτηριστικά από τα κοντινά τους καθαρά δείγματα. Η επικρατέστερη σύνθεση των μειγμάτων, είναι και αυτή που εμφανίζεται εντονότερα στην σύνθεση των αγνώστων. Παράλληλα, είναι εφικτή η ταξινόμηση τους σε κάποιο από της κατηγορίες δειγμάτων (diesel, κηροζίνη κτλ.), αλλά όχι η περαιτέρω κατηγοριοποίηση τους σε ειδικότερες υποκατηγορίες καυσίμων (πχ diesel marine, diesel auto JET-A1 κτλ.).

Η PCA τοποθετεί τα δείγματα PK41, PK27 και PY19 κοντά στα ντίζελ, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται επίσης και μέσω του GC-MS. Τα δείγματα PK41 και PK27 έχουν έντονα χαρακτηριστικά ντίζελ, που τεκμηριώνουν την θέση τους πάνω στο διάγραμμα. Όσο αφορά το PY19, παρατηρούνται επίσης και ελαφρύτερα συστατικά που παραπέμπουν σε κλάσματα βενζίνης, υποδεικνύοντας έτσι ότι πρόκειται για μείγμα ελαφρών και μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων. Αντίστοιχα, το δείγμα BP1, το οποίο τοποθετείται μεταξύ των βενζινών και των ντίζελ, παρουσιάζει χαρακτηριστικά και από τα δύο κλάσματα που το απαρτίζουν, με την δομή της βενζίνης να υπερισχύει.

5.7 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις αναλύσεων

- Η ανάλυση PCA που πραγματοποιήθηκε, επιβεβαιώνει την οπτική εξέταση των δειγμάτων και τη συνοχή των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο GC-MS. Οι δύο αναλυτικές μέθοδοι συμβαδίζουν στα αποτελέσματα που δίνουν, χαρακτηρίζοντας έτσι τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας ως επιτυχείς και αξιόπιστες.
- Με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού αλλά και μιας παραμετρικής μεθόδου, όπως η PCA μπορεί να γίνει μια πρώτη ταξινόμηση αγνώστων δειγμάτων, με δείγματα αναφοράς διάφορα προϊόντα πετρελαίου, χωρίς να χρειάζεται η εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας GC-MS, που αποτελεί μια χρονοβόρα μέθοδο συγκριτικά με την φασματοσκοπία.
- Μπορεί να επιτευχθεί η κατηγοριοποίηση δειγμάτων ή μειγμάτων στις ομάδες κλασμάτων κυρίως από τη θέση τους πάνω στο διάγραμμα αλλά και συγκρίνοντας οπτικά τα φάσματα, καθώς δείγματα που ανήκουν στην ίδια κατηγορία κλασμάτων εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά στο φάσμα φθορισμού τους. Ωστόσο, η περαιτέρω υποκατηγοριοποίηση τους, π.χ. μεταξύ διαφορετικών τύπων ντίζελ, είναι λιγότερο ακριβής, λόγω της φυσικής πολυπλοκότητας των μειγμάτων και των φθορών που έχουν υποστεί κάποια από αυτά.
- Η ταξινόμηση των αγνώστων δειγμάτων στις κύριες κατηγορίες προϊόντων ήταν επιτυχείς, καθώς οι συγκρίσεις των χρωματογραφημάτων έδειξαν ότι οι θέσεις στο διάγραμμα PCA ευθυγραμμίζονται με τις αντίστοιχες χημικές τους συνθέσεις. Παρατηρήθηκε ότι η επικρατέστερη σύσταση κάθε μείγματος αποτυπώνεται εντονότερα τόσο στο χρωματογράφημα όσο και στη θέση του δείγματος στο PCA.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα περιλαμβάνεται ο κώδικας MATLAB που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση PCA.

Κώδικας MATLAB

```
% Clear workspace and command window
clear;
clc;

% Specify the Excel file names and sheet names
filename1 = 'RF_Data_260.xlsx'; % Neat Samples
filename2 = 'RF_260_Samples.xlsx'; % Well Samples
sheet = 'Sheet1'; % Sheet name for both files

% Read the data from the first Excel file
data1 = readtable(filename1, 'Sheet', sheet);

% Extract the intensity values (all columns except the first one)
intensityValues1 = data1{:, 2:end}; % Rows are wavelengths, columns are
samples

% Transpose the data so that rows are samples and columns are features
(wavelengths)
intensityValues1 = intensityValues1';

% Standardize the data (mean-centering and scaling to unit variance)
intensityValues1 = zscore(intensityValues1);

% Perform PCA on the first dataset
[coeff1, score1, ~, ~, explained1] = pca(intensityValues1);

% Read the data from the second Excel file, the wells one
data2 = readtable(filename2, 'Sheet', sheet);

% Extract the intensity values (all columns except the first one)
intensityValues2 = data2{:, 2:end}; % Rows are wavelengths, columns are
samples

% Transpose the data so that rows are samples and columns are features
(wavelengths)
intensityValues2 = intensityValues2';

% Standardize the data (mean-centering and scaling to unit variance)
intensityValues2 = zscore(intensityValues2);

% Perform PCA on the second dataset using the same PCA coefficients (coeff1)
score2 = intensityValues2 * coeff1;

% Create the scatter plot for the first dataset (black circles)
```

```

figure;
scatter(score1(:, 1), score1(:, 2), 100, 'k', 'o'); % Black, unfilled circles
hold on; % Hold the plot to add more data

% Add labels to each point in the first dataset
sampleNames1 = data1.Properties.VariableNames(2:end); % Sample names are
column headers
text(score1(:, 1), score1(:, 2), sampleNames1, ...
    'VerticalAlignment', 'bottom', ... % Align text below the point
    'HorizontalAlignment', 'right', ... % Align text to the right of the
point
    'FontSize', 8, ...
    'Color', 'blue');

% Create the scatter plot for the second dataset (red triangles)
scatter(score2(:, 1), score2(:, 2), 100, 'r', '^'); % Red, unfilled triangles

% Add labels to each point in the second dataset
sampleNames2 = data2.Properties.VariableNames(2:end); % Sample names are
column headers
text(score2(:, 1), score2(:, 2), sampleNames2, ...
    'VerticalAlignment', 'bottom', ... % Align text below the point
    'HorizontalAlignment', 'right', ... % Align text to the right of the
point
    'FontSize', 8, ...
    'Color', 'red');

% Add variance percentages to the axis labels
xlabel(['Principal Component 1 (', num2str(explained1(1), '%.1f'), '%)']);
ylabel(['Principal Component 2 (', num2str(explained1(2), '%.1f'), '%)']);

% Add title and grid
title('PCA 2D PLOT');
grid on;

% Automatically scale the axis limits based on the combined data
xlim([min([score1(:, 1); score2(:, 1)]) - 0.1, max([score1(:, 1); score2(:,
1)]) + 0.1]); % Add a small buffer
ylim([min([score1(:, 2); score2(:, 2)]) - 0.1, max([score1(:, 2); score2(:,
2)]) + 0.1]); % Add a small buffer

% Display the percentage of variance explained by the first two components
disp('Percentage of variance explained by the first two principal
components:');
disp(explained1(1:2));

%Legend
legend('Location', 'northeast');

```

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αγιουτάντης Ζ.Γ., Μερτίκας Σ. (2003), *Ένας πρακτικός οδηγός για την συγγραφή τεχνικών εκθέσεων*, Εκδόσεις ΙΩΝ.

Πασαδάκης Ν. (2015), *Γεωχημεία Πετρελαίου*, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.

Καρούσου Μαριάννα (2019), *Αναλυτικός προσδιορισμός μεσαίων κλασμάτων πετρελαίου με φασματοσκοπικές μεθόδους*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ζουμαδάκη Μαρία – Ελένη (2021), *Τεχνικές χημικού αποτυπώματος στην ταυτοποίηση πετρελαιοικών ρύπων στο περιβάλλον*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κανελλοπούλου Γεωργία (2004), *Προσδιορισμός και αξιολόγηση ρύπανσης υπεδάφους σε διωλιστήριο πετρελαίου με χρήση τεχνικών fingerprinting και πολυπαραμετρικής ανάλυσης*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Λαζάρου Ιωάννης (2023), *Ανάπτυξη μεθόδου πρόβλεψης σταθερότητας και συμβατότητας βαρέων πετρελαϊκών κλασμάτων*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τριάντος Αντώνης – Σταύρος (2017), *Ανάπτυξη χημειομετρικού αλγορίθμου πρόβλεψης ιδιοτήτων πετρελαιοειδών από δεδομένων υπέρυθρης φασματοσκοπίας*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Schmidt, Richard W. Hurst and Gene W. (2005), *Age significance of nC17/Pr ratios in forensics investigations of refined product and crude oil releases*, Environmental Geosciences, V. 12, No.3

Candice C. Chu^{aa}, Pamela Brunswicka, Honoria Kwoka, Jeffrey Yana, Daniel Cuthbertson^b, Graham van Aggelena, Caren C. Helbingc, Dayue Shang (2020), *Enhanced analysis of weathered crude oils by gas chromatography-flame ionization detection, as chromatography-mass spectrometry diagnostic ratios, and multivariate statistics*, Journal of Chromatography, A 1634.

Juliana Steffens, Eduardo Landulfo, Lilia Coronato Courrol, Roberto Guardani (2010), *Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum*, Journal of Fluorescence.

L.M. Middelburga, G. de Graafa, M. Ghaderia, A. Bosschea, J. Bastemeijera, J.H. Visserb, R.E. Soltisb, R.F. Wolffenbuttela (2016), *Optical Spectroscopy for Biofuel Composition Sensing*, 30th Eurosensors Conference.

Nian Liu, Nansheng Qiu, Jian Chang, Fangyu Shen, Xuefeng Ma, Chunli Liu, Qianqian Feng (2017), *Quantitative fluorescence techniques for investigating hydrocarbon charge history in carbonate reservoir*, Energy Exploration & Exploitation.

Yongchao Hou, Ying Li, Guannan Li, Mingfei Xu, Yunpeng Jia (2021), *Species Identification and Effects of Aromatic Hydrocarbons on the Fluorescence Spectra of Different Oil Samples in Seawater*, Hindawi Journal of Spectroscopy.

Iwanski Philippe, Montanari Luciano, Ryder, Alan G (2004), *Fluorescence emission from petroleum; a valuable information source for petroleum analysis*, Upstream.

Moh'd Alostaz, Kevin Biggar, Robert Donahue, Gregory Hall (2008), *Petroleum contamination characterization and quantification using fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC)*, Environmental Engineering Journal.

Fatemeh S. Mirnaghi, Nicholas Soucy, Bruce P. Hollebone, Carl E. Brown (2018), *Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis*, Chemosphere.

Nicolas Ferretto, Marc Tedetti, Catherine Guigue, Stéphane Mounier, Roland Redon, Madeleine Goutx (2013), *Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation–emission matrices and parallel factor analysis*, Chemosphere.

S.M. Holland (2008), *Principal Components analysis (PCA)*, Department of Geology, University of Georgia, Athens, GA.

Jan H. Christensen, Giorgio Tomasi, Asger B. Hansen (2004), *Chemical Fingerprinting of Petroleum Biomarkers using time warping and PCA*, Environmental Science Technology.

Peiyan Sun, Mutai Bao, Fujuan Li, Lixin Cao, Xinping Wang, Qing Zhou, Guangmei Li, Hongxia Tang (2015), *Sensitivity and Identification Indexes for Fuel Oils and Crude Oils Based on the Hydrocarbon Components and Diagnostic Ratios Using Principal Component Analysis (PCA) Biplots*, Energy & Fuels.

Zhendi Wang, Merv F. Fingas (2003), *Development of Oil hydrocarbons fingerprinting and identification techniques*, Marine Pollution Bulletin.

Takio Kurita (2020), *Principal Component Analysis (PCA)*, Hiroshima University.

PerkinElmer Inc. (2000), *An introduction to Fluorescence Spectroscopy*.

Shimadzu, *Separation Analysis by Synchronous Fluorescence Spectroscopy*, Application News No. A500, 2016

<https://www.mathworks.com/help/stats/principal-component-analysis-pca.html>