

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΕ ΣΕ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ
ΑΠΟ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥΣ (Κ.Ε.Λ) , ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ
S.P.M.E ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΜΕ GC/MS**

ΘΑΝΑΣΗΣ Β. ΑΝΔΡΙΤΣΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ (επιβλέπων)
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ
ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΨΥΛΑΚΗ**

**ΧΑΝΙΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ 2003**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής είναι ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων σε επεξεργασμένο νερό από Κ.Ε.Λ(βιολογικούς), χρησιμοποιώντας την τεχνική SPME σε συνδυασμό με GC-MS.

Οι φθαλικοί όξινοι διεστέρες, γνωστοί και ως φθαλικά, παράγονται σε όλο τον κόσμο σε μεγάλες ποσότητες και είναι μια ομάδα οργανικών χημικών με μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών χρήσεων. Χρησιμοποιούνται κυρίως σαν πλαστικοποιητές σε πλαστικά. Η απελευθέρωση των φθαλικών στο περιβάλλον, μπορεί να γίνει είτε κατά την παραγωγή και τη διανομή αυτών των ενώσεων είτε από την αποτέφρωση και μετανάστευση των πλαστικοποιητών από τα υλικά που τα περιέχουν.

Οι φθαλικές ενώσεις αποτελούν σοβαρό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα εφ' όσον είναι ισχυρά τοξικές και παρουσιάζουν καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Εξαιτίας αυτού, αυτές οι ενώσεις διορίστηκαν ανάμεσα στους πιο κοινούς οργανικούς ρυπαντές και η παρουσία τους σε περιβαλλοντικά δείγματα θα πρέπει να ελέγχεται.

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήσαμε για τον διαχωρισμό και τον προσδιορισμό των φθαλικών ενώσεων περιλαμβάνει την μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid-Phase Microextraction - SPME) σε συνδυασμό με την αέρια χρωματογραφία (Gas – Chromatography - GC).

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME), είναι μια δημοφιλής μέθοδο προετοιμασίας του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε. Είναι μια πρωτοποριακή μέθοδο συγκέντρωσης οργανικών κυρίως ενώσεων και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πολλών περιβαλλοντικών δειγμάτων. Η σύζευξη της με την αέρια χρωματογραφία ολοκληρώνει την διαδικασία ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού οργανικών ενώσεων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Φθαλικές Ενώσεις(PAE's)

1.1 Εισαγωγή.....	
1.2 Πολυμερή Πλαστικά υλικά.....	
1.2.1 Πολυπροπυλένιο(PP).....	
1.2.2 Πολυαιθυλένιο(PE,DEHP).....	
1.2.3 Πολυβινυλοχλωρίδιο(PVC).....	
1.2.4 Πολυστηρόλιο(PS).....	
1.2.5 Πολυτερεφθαλικός Αιθυλεστέρας(PET).....	
1.2.6 Βιοπολυμερή.....	
1.3 Προσθετικά Πολυμερών.....	
1.3.1 Πλαστικοποιητές.....	
1.4 Φθαλικές Ενώσεις ή Εστέρες Φθαλικού Οξέος.....	
1.5 Εφαρμογές Φθαλικών Ενώσεων.....	
1.6 Απελευθέρωση Φθαλικών στο Περιβάλλον.....	
1.6.1 Επιπτώσεις Χρησιμοποίησης Πολυμερών Πλαστικών σε Δίκτυα Ύδρευσης και Αποχέτευσης.....	
1.6.2 Επιπτώσεις Χρησιμοποίησης Πολυμερών Πλαστικών σε Νοικοκυριά.....	
1.6.3 Ρύπανση του Εδάφους και των Υπόγειων Υδάτων.....	
1.6.4 Ρύπανση Επιφανειακών Νερών.....	
1.6.5 Τοξικότητα και Βιοσυσώρευση.....	
1.7 Επιπτώσεις Φθαλικών Ενώσεων στην Ανθρώπινη Υγεία.....	
1.8 Διεθνή Επιτρεπτά Όρια.....	
1.9 Βιοαποικοδόμηση Φθαλικών Ενώσεων.....	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης(SPME)

2.1 Εισαγωγή.....	
2.2 Μέθοδοι Εκχύλισης Χωρίς τη Χρήση Διαλυτών.....	
2.3 Σύγκριση της SPME με τις Κλασικές Μεθόδους.....	
2.4 Περιγραφή της Τεχνικής SPME.....	
2.5 Ανάπτυξη της Θεωρείας της Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης.....	
2.5.1 Κινητική.....	
2.5.1.1 Εκχύλιση.....	
2.5.1.2 Εκρόφηση.....	
2.5.2 Θερμοδυναμική.....	
2.5.3 Ποσοτικός Προσδιορισμός.....	
2.5.3.1 LTPRI για Αέρα και Νερό.....	2.6
Τεχνικές Εκχύλισης με SPME.....	
2.6.1 Δειγματοληψία Βύθησης.....	
2.6.2 Δειγματοληψία Υπερκείμενου Χώρου.....	
2.7 Επικαλήψεις Ίνας για SPME.....	
2.8 Βελτιστοποίηση Συνθηκών της Τεχνικής SPME.....	
2.8.1 Εισαγωγή.....	
2.8.2 Εξεταζόμενοι Παράμετροι Κατά τη Διάρκεια της Εκχύλισης.....	
2.8.2.1 Ανάδευση.....	

2.8.2.2	Επικαλυπτικά Στρώματα.....
2.8.2.3	Βελτιστοποίηση των Συνθηκών Εκχύλισης.....
	Α. Θερμοκρασία.....
	Β. Προσθήκη Άλατος.....
	Γ. Αλλαγή του pH.....
	Δ. Όγκος Διαλύματος.....
2.9	Τεχνικές Εκρόφησης.....
2.9.1	Θερμική Εκρόφηση σε Αέριο Χρωματογράφο.....
2.9.2	Εκρόφηση με Διαλύτη στην Υψηλής Απόδοσης Υγρή Χρωματογραφία.....

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αέρια Χρωματογραφία (GC)

3.1	Εισαγωγή.....
3.2	Θεωρία Αέρια Χρωματογραφίας.....
3.2.1	Διαχωριστική Ικανότητα ή Εκλεκτικότητα.....
3.2.2	Μοριακές Δυνάμεις.....
3.2.3	Ιδανική Χρωματογραφία.....
3.2.4	Μη Ιδανική Χρωματογραφία.....
3.2.5	Θεωρία των Πλακών.....
3.3	Η Βασική Συσκευή GC.....
3.3.1	Φέρον Αέριο.....
3.3.1.1	Ρύθμιση Ροής Φέροντος Αερίου.....
3.3.2	Φούρνος Αερίου Χρωματογράφου.....
3.3.2.1	Θερμοκρασία Φούρνου.....
3.3.3	Χρωματογραφικές Στήλες.....
3.3.3.1	Τριχοειδής Στήλη Αερίου Χρωματογράφου.....
3.3.3.2	Προετοιμασία Στηλών.....
3.3.3.3	Απόδοση Στήλης.....
3.3.4	Εισαγωγέας Δείγματος.....
3.3.4.1	Θάλαμος Εισαγωγής Δείγματος.....
3.4	Μόλυνση Αερίου Χρωματογράφου.....
3.5	Εφαρμογές Αέριας Χρωματογραφίας.....
3.6.1	Αέρια Καύσιμα.....
3.6.2	Καυσαέρια Αυτοκινήτων.....
3.6.3	Μέταλλα Μεγάλης Καθαρότητας.....
3.6.4	Ταυτοποίηση Φυσικών Προϊόντων.....
3.6.5	Παρασκευαστική Κλίμακα.....
3.6.6	Έλεγχος Διεργασιών.....
3.6.7	Βιοϊατρικές Εφαρμογές.....
3.6	Ανιχνευτές Αέριας Χρωματογραφίας.....
3.6.1	Αξιολόγησή του Ανιχνευτή.....
3.6.2	Είδη Ανιχνευτών.....

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Μαζική Φασματομετρία(MS)

4.1	Εισαγωγή.....
4.2	Θεωρία του Μαζικού Φασματομέτρου.....
4.3	Μέθοδοι Παραγωγής Ηλεκτρονίων.....
4.3.1	Ιονισμός με Ηλεκτρόνια(ΕΙ).....
4.4	Διαχωριστές Ιόντων.....
4.4.1	Τετραπολικά Φίλτρα Μάζας.....
4.5	Συλλογή Ιόντων και Καταγραφή.....
4.6	Ανάλυση Μειγμάτων.....
4.7	Φασματομετρία Μάζας με Υπολογιστή.....
4.7.1	Επεξεργασία των Δεδομένων.....
4.7.2	Αναγνώριση Ενώσεων.....
4.7.3	Έλεγχος του Φασματομέτρου Μάζας.....
4.8	Πλεονεκτήματα Φασματομετρίας Μάζας.....

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Δειγματοληψία και Εργαστηριακή Ανάλυση

5.1	Εισαγωγή.....
5.2	Δειγματοληψία.....
5.2.1	Εισαγωγή.....
5.2.2	Βιολογικός Καθαρισμός Χανίων.....
5.2.3	Τρόπος Συλλογής και Διατήρηση Δειγμάτων.....
5.2.4	Σημεία και Συνθήκες Δειγματοληψίας.....
5.3	Προετοιμασία και Ανάλυση Δειγμάτων.....
5.3.1	Μικροεκχύλιση Στερεάς Φάσης.....
5.3.2	Ανάλυση GC-MS.....
5.3.3	Επεξεργασία Δεδομένων.....
5.4	Ελαχιστοποίηση Πιθανότητας Μόλυνσης Δειγμάτων με φθαλικές Ενώσεις στο Εργαστήριο.....

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Αποτελέσματα, Συμπεράσματα και Προτάσεις

6.1	Εισαγωγή.....
6.2	Αποτελέσματα.....
6.2.1	Έξοδος Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων(όχι από βρύση).....
6.2.2	Έξοδος Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων(Από βρύση).....
6.3	Συμπεράσματα.....
6.4	Προτάσεις.....

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Τα φθαλικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του πλαστικών όπως είναι το πολυβινυλχλωρίδιο PVC, το πολυαιθυλένιο (HDPE) κ.α για πάνω από 50 χρόνια, για εφαρμογές από την επικάλυψη του δαπέδου ως τη μόνωση των καλωδίων και τις σακούλες αίματος ως τις σωλήνες στα δίκτυα ύδρευσης και αποχέτευσης. Εν τούτοις τα τελευταία 20 χρόνια έχει δοθεί σημαντική προσοχή στα φθαλικά, από νομοθετικής και περιβαλλοντικής πλευράς, κυρίως στην Ευρώπη [33].

Συγκεκριμένα, οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές εξαιτίας των ιδιοτήτων τους. Εξαιτίας αυτού, αυτές οι ενώσεις διορίστηκαν ανάμεσα στους πιο κοινούς οργανικούς ρυπαντές και η παρουσία του σε περιβαλλοντικά δείγματα θα πρέπει να ελέγχεται. Επίσης πιστεύεται ότι είναι καρκινογόνες και ότι παρεμποδίζουν ενδοκρινικές διαδικασίες στον ανθρώπινο οργανισμό και για αυτό θα πρέπει να τους αποδίδουμε ιδιαίτερη προσοχή [33].

Επίσης τα τελευταία δέκα χρόνια οι κυβερνήσεις και οι οργανισμοί διαφόρων χωρών κάνουν συνεχής προσπάθειες με στόχο τον περιορισμό στην χρήση του PVC και την απόσυρση του με σκοπό την αντικατάσταση του από εναλλακτικά πλαστικά υλικά, λιγότερα τοξικά και επικίνδυνα προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία [A].

Η πρώτη από όλες τις Ευρωπαϊκές πόλεις που ξεκίνησε τον περιορισμό στην χρήση του PVC ήταν η Γερμανία (Belfield) το 1986. Από τότε, θεσπίστηκαν πάρα πολλοί περιορισμοί και σε άλλες χώρες. Η πρώτη χώρα όμως που πρότεινε γενικούς εθνικούς περιορισμούς ήταν η Σουηδία. Στις αρχές της δεκαετίας του 90 οι τοπικές αρχές σε Αυστρία, Ολλανδία, καθώς και στις Σκανδιναβικές χώρες απαγόρευσαν την χρήση PVC κυρίως στις συσκευασίες τροφίμων και στις κατασκευές παιχνιδιών. Στο τέλος της δεκαετίας το κύμα αυτό εξαπλώνεται προς Αγγλία, Ισπανία, Ιαπωνία και Αμερική [A].

Αν και προσπάθειες για τον περιορισμό του PVC συνεχώς αυξάνονται, σε ορισμένες εφαρμογές συνεχίζει να έχει μεγάλη εξάπλωση. Μια από τις πιο σημαντικές είναι η δημιουργία σωληνώσεων από PVC για τα δίκτυα ύδρευσης και αποχέτευσης πόλεων. Το PVC έχει αντικαταστήσει τις παλιές σωληνώσεις από χάλυβα και μόλυβδο επειδή είναι πρακτικό και φθινό. Έτσι τα φθαλικά που περιέχονται μέσα σε αυτό μεταπηδούν στο νερό και στη συνέχεια από εκεί στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά και στο ευρύτερο περιβάλλον [A].

1.2 Πολυμερή Πλαστικά Υλικά

Στα πρώτα δίκτυα ύδρευσης, χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες μολύβδου και χαλκού που αργότερα αποδείχτηκε ότι είχαν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και σιγά σιγά άρχισαν να αποσύρονται. Αντικαταστάτης αυτών ήταν ο ανοξείδωτος χάλυβας

που ήταν πολύ ανθεκτικός αλλά επίσης και πολύ ακριβός. Έτσι φτάσαμε στην σημερινή εποχή που τα διάφορα πολυμερή πλαστικά έχουν πάρει τη θέση του χάλυβα. Τα συνηθέστερα που χρησιμοποιούνται στα δίκτυα ύδρευσης και αποχέτευσης είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Βέβαια στα δίκτυα αποχέτευσης, τα τελευταία χρόνια γίνεται μια προσπάθεια για την πλήρη εφαρμογή των τσιμεντένιων σωληνώσεων.

Επίσης πολυμερή πλαστικά υλικά Χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές της καθημερινής μας ζωής και βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες σε όλα τα νοικοκυριά.

Η Greenpeace έχει ταξινομήσει όλα τα πλαστικά δημιουργώντας έτσι την ‘πυραμίδα των πλαστικών’ ανάλογα με το βαθμό επικινδυνότητας του κάθε ενός. Συμβάλλει έτσι στην προώθηση καλύτερης επιλογής υλικού. Ο διαχωρισμός αυτός εστιάζεται στα τοξικά χαρακτηριστικά των ενδεχόμενων εναλλακτικών υλικών, παρέχοντας μια κατάταξη ανάλογα με την ποιότητα των υλικών, βασισμένη σε περιβαλλοντικά προβλήματα και προβλήματα υγείας που δημιουργούνται από την παραγωγή (εκπομπές), τη χρήση προσθετικών, τη διάθεση και την ανακύκλωση[A].

Στη βάση βρίσκονται τα λιγότερο ρυπογόνα βιοπολυμερή υλικά ενώ στην κορυφή της πυραμίδας βρίσκεται το PVC που είναι το πιο προβληματικό πλαστικό. Περισσότερα υλικά είναι δυνατό να προστεθούν (πρόσθετα υλικά), αλλάζοντας τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος[A].

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) είναι ένας περιβαλλοντικός ρύπος σε όλο τον κύκλο της ζωής του, αφού περιέχει τις υψηλότερες ποσότητες χλωρίου και προσθετικών. Μεγάλες ποσότητες διοξινών και άλλων παραμενόντων οργανικών ρύπων (Persistent Organic Pollutants – POP’s) ελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της παραγωγής του και της διάθεσης του. Περιέχει πολλά προσθετικά, τα οποία καθιστούν την ανακύκλωση ακριβή διαδικασία και μη πρακτική. Τα προσθετικά δεν δεσμεύονται στο πλαστικό και τελικά διαρρέουν στο περιβάλλον. Τέλος είναι σημαντικό να αναφέρουμε την καρκινογόνο ιδιότητα που έχει[A].

1.2.1 Πολυπροπυλένιο (PP)

Είναι από τα πιο εμπορεύσιμα πλαστικά. Ανήκει στην κατηγορία των απλούστερων πολυμερικών δομών που δεν χρησιμοποιεί πλαστικοποιητές. Απαιτεί όμως προσθετικά όπως, σταθεροποιητές θερμότητας και UV, αντιοξειδωτικά και επιβραδυντικά καύσης. Είναι ευπροσάρμοστο και φθινό υλικό που έχει σχεδιαστεί για την αντικατάσταση των περισσότερων εφαρμογών του PVC. Ένα κύριο πλεονέκτημα του πολυπροπυλενίου είναι η χημική του σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός έχει ανεπαρκή αντοχή [A].

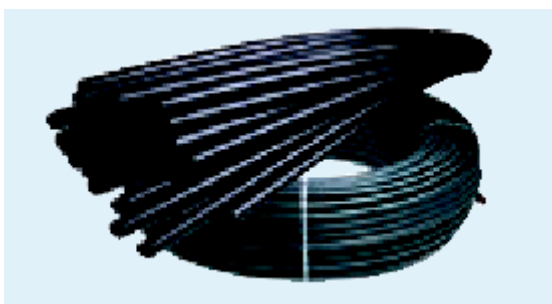
Αποτελεί λιγότερο κίνδυνο για το περιβάλλον και παρουσιάζει υψηλότερα ενδεχόμενα για μηχανική ανακύκλωση. Η χρήση του PP μειώνει επίσης τα στραγγίσματα στις χωματερές καθώς και το σχηματισμό διοξινών κατά τη διάρκεια τη αποτέφρωσης των πλαστικών. Χρησιμοποιείται σε οικιακές συσκευές, παιχνίδια, αγωγούς, σακούλας σκουπιδιών, καλαμάκια κ.α. [Ε].



Εικόνα 1 Σωλήνες Πολυπροπυλενίου

1.2.2 Πολυαιθυλένιο (PE, HDPE)

Όπως και το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο έχει πάρα πολλές εφαρμογές. Απαιτεί και αυτό όμως προσθετικά όπως, σταθεροποιητές θερμότητας και UV, αντιοξειδωτικά και επιβραδυντικά καύσης αλλά σε μικρότερη ποσότητα από ότι το πολυπροπυλένιο. Έτσι όμως μειώνονται οι αντοχές του στη θερμοκρασία αλλά και η σταθερότητα του. Για να αυξήσουμε την σταθερότητα του, αυξάνουμε τη πυκνότητα του και δημιουργείται το HDPE. Πάντως αποτελεί μικρό κίνδυνο για το περιβάλλον και ορίζεται και σαν αντικαταστάτης του PVC [Α].



Εικόνα 2 Σωλήνες Πολυαιθυλενίου

1.2.3 Πολυβινυλοχλωρίδιο ή Βινύλιο (PVC)

Περιέχει τις υψηλότερες ποσότητες χλωρίου και προσθετικών με αποτέλεσμα να είναι ένας ισχυρός περιβαλλοντικός ρύπος σε όλο τον κύκλο ζωής του. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής του και της διάθεσης του ελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες διοξινών και άλλων Παραμενόντων Οργανικών Ρύπων (Persistent Organic Pollutants - POPs). Είναι αρκετά καρκινογόνο. Δεν είναι εύκολα ανακυκλώσιμο εξαιτίας των πολλών προσθετικών που περιέχει, τα οποία καθιστούν την ανακύκλωση ακριβή διαδικασία και μη πρακτική. Τα προσθετικά δεν δεσμεύονται στο πλαστικό και τελικά διαρρέουν στο περιβάλλον (μέσω στράγγισης) [Α].



Εικόνα 3 Σωλήνες Πολυβινυλοχλωριδίου

1.2.4 Πολυστυρόλιο (PS)

Η παραγωγή του περιλαμβάνει τη χρήση βενζολίου, ιδιαίτερα τοξικής ένωσης και των ύποπτων καρκινογόνων ενώσεων στυρένιο και 1,3 - βουταδιένιο. Το στυρένιο μάλιστα είναι γνωστό για τοξικές του επιδράσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα. Το PS είναι ανακυκλώσιμο αλλά με χαμηλή εμπορική αξία [Α].

Απαιτεί πολύ λιγότερα προσθετικά απ' ότι το PVC, παρόλα αυτά κατά την καύση του ελευθερώνει τοξικές χημικές ενώσεις όπως στυρένιο και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Τέλος, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή πλαστικών κυπέλλων, παιχνιδιών, μονωτικών υλικών (αφρολέξ), αυγοθηκών, κ.α [Α]

1.2.5 Πολυτερεφθαλικός Αιθυλενεστέρας (PET)

Παράγεται από αιθυλενογλυκόλη και τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα (DMT). Συχνά περιέχει διάφορα προσθετικά όπως, σταθεροποιητές UV και θερμότητας, αντιοξειδωτικά και επιβραδυντικά καύσης. Συγκριτικά με άλλα πλαστικά παράγει μεγαλύτερης αξίας ανακυκλωμένα προϊόντα [Α],

Το PET χρησιμοποιείται για τη συσκευασία εμφιαλωμένου νερού και αναψυκτικών (πλαστικά μπουκάλια), φωτογραφικών φιλμ και υφαντών. Τα μπουκάλια PET έχουν εξαιρετική διαύγεια και είναι ανθεκτικά. Είναι πολυεστερικό πολυμερές και μεταξύ άλλων χρησιμοποιούμενο ως υπόστρωμα του μαγνητικού υλικού στις εύκαμπτες δισκέτες υπολογιστών [Α].

1.2.6 Βιοπολυμερή

Τα πολυμερή αυτά έχουν βιολογική καταγωγή. Παράγονται από τη βιομάζα (ανανεώσιμη πηγή), από βιομονομερή, μικροοργανισμούς ή και γενετικά τροποποιημένα βακτήρια. Είναι μη τοξικά υλικά και κατά την παραγωγή τους ελαχιστοποιείται η κατανάλωση ενέργειας και η δημιουργία αποβλήτων. Επίσης, επαναχρησιμοποιούνται ή διαθέτονται στο έδαφος για κομποστοποίηση [Α].

Λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση τους, εύκολα συναγωνίζονται τις φθαλικές ενώσεις. Οι ιδιότητες τους μπορούν να θεωρηθούν ισοδύναμες ή ακόμα καλύτερα να υπερτερούν έναντι των συμβατικών μη-ανανεώσιμων πλαστικών. Παρόλο που τα περισσότερα βιοπολυμερή πλαστικά είναι ακόμα υπό στάδια ανάπτυξης εφαρμόζονται για την παραγωγή υλικών πακεταρίσματος, μιας χρήσης κυρίως. Τα

βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά παράγονται από πετρέλαιο και δεν πρέπει να συγχέονται με τα βιοπολυμερή [Α].

1.3 Προσθετικά Πολυμερών

Τα προσθετικά είναι χημικές ενώσεις που προστίθενται σε πολυμερή με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Η χρήση αυτών των υλικών, αλλάζει τη θέση των πολυμερών πλαστικών στην πυραμίδα και αυξάνει σημαντικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Πολλά προσθετικά ανήκουν στην κατηγορία των PoP's. Τα προϊόντα αυτά (PoP's) είναι φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, ανθεκτικά στη φωτολυτική, χημική και βιολογική αποικοδόμηση, π.χ πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH's), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's), διοξίνες, κ.α [Α].

Δεν είναι συνδεδεμένα με το PVC, για αυτό και διαχωρίζονται από το πλαστικό. Τα προσθετικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι τα παρακάτω:

- Πλαστικοποιητές: ενώσεις που αναμιγνύονται με τα διάφορα πολυμερή υλικά για την παραγωγή ενός εύκαμπτου και μαλακού προϊόντος.
- Αντιοξειδωτικά: ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την μείωση της οξειδωτικής αποικοδόμησης που σημαίνει πρόληψη του αποχρωματισμού.
- Επιβραδυντικά καύσης: προλαμβάνουν την ανάφλεξη και μειώνουν το ρυθμό καύσης.
- Σταθεροποιητές θερμότητας: ενισχύουν την δέσμευση του χλωρίου και εκμηδενίζουν την γρήγορη ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες.
- UV Σταθεροποιητές: χρησιμοποιούνται στα περισσότερα πολυμερή (PVC, PE, PP, PS) για την πρόληψη της αποικοδόμησης με UV ακτινοβολία.

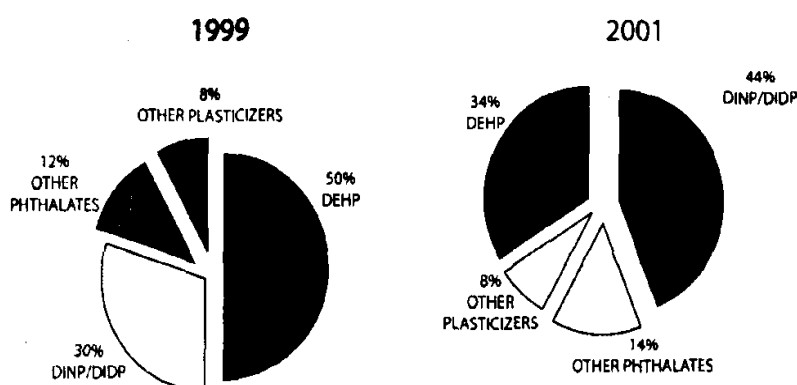
1.3.1 Πλαστικοποιητές

Σαν πλαστικοποιητές ορίζονται οι τοξικές χημικές ενώσεις που προστίθενται σε πολυμερή στην παραγωγή πλαστικών (π.χ PVC), προσδίδοντας σε αυτά ευκαμψία επεξεργασιμότητα, και αντοχή. Οι μηχανικές ιδιότητες του άκαμπτου Πολυβινιλοχλωρίδιου (PVC) αλλάζουν μετά από προσθήκη χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεων που αναμειγνύονται με την πολυμερή μήτρα του PVC. Η προσθήκη αυτών των ενώσεων, σε διάφορες ποσότητες, που καλούνται πλαστικοποιητές παράγει υλικά με σημαντικές ιδιότητες προσαρμοστικότητας με αποτέλεσμα την εκτενή χρήση του PVC σε πάρα πολλές εφαρμογές. Τα κύρια είδη των πλαστικοποιητών που χρησιμοποιούνται είναι εστέρες οργανικών οξέων, κυρίως φθαλικές ενώσεις και Αδιπικά (Adipates) οξέα [1].

1.4 Φθαλικές Ενώσεις ή Εστέρες Φθαλικού Οξέος

Οι Εστέρες Φθαλικού Οξέος, γνωστοί και ως φθαλικά, ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε μεγάλες ποσότητες

ως πλαστικοποιητές στη βιομηχανία. Παράγονται σε όλο τον κόσμο σε μεγάλες ποσότητες και είναι μια ομάδα οργανικών χημικών ενώσεων με μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών χρήσεων. Η ετήσια παραγωγή τους είναι $3-4 \cdot 10^6$ tn. Στη δυτική Ευρώπη παράγονται 10^6 tn ετησίως φθαλικών, από τα οποία $9 \cdot 10^5$ tn περίπου χρησιμοποιούνται για την πλαστικοποίηση PVC. Το 90% όλων των φθαλικών χρησιμοποιούνται στην παρασκευή του PVC, προσδίδοντας ευκαμψία σε προϊόντα από πλαστικό υλικό[2].



Εικόνα 4

Χρήση Φθαλικών σαν πλαστικοποιητές στην Ευρώπη τα έτη 1999 και 2001

Αυτές οι ενώσεις είναι σταθερές, υγρές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ αυτές με μεγάλο μοριακό βάρος έχουν χαμηλή πτητικότητα και είναι ελαφρός διαλυτές στο νερό (πίνακας 1). Τα φθαλικά χρησιμοποιούνται κυρίως σαν πλαστικοποιητές σε πλαστικά. Η απελευθέρωση των φθαλικών στο περιβάλλον, μπορεί να γίνει είτε κατά την παραγωγή και τη διανομή αυτών των ενώσεων είτε από την αποτέφρωση και μετανάστευση των πλαστικοποιητών από τα υλικά που τα περιέχουν. Αποτελούν το 20-40% του βάρους των πλαστικών, ενώ μερικές φορές πλησιάζουν και το 50% [2].

Πίνακας 1

Φυσικοχημικές ιδιότητες των έξι βασικών φθαλικών εστέρων

Όνομα	Συντομογραφία	Αλυσίδα Αλκυλίων	Μοριακή Μάζα	Διαλυτότητα στο νερό (mg l ⁻¹)
Dimethyl phthalate	DMP	1	194.2	4200
Diethyl phthalate	DEP	2	222.2	1100
Di-n-butyl phthalate	DBP	4	278.4	11.2
Butylbenzyl phthalate	BBP	4.6	312.4	2.7
Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	8	390.6	0.003
Di-n-octyl phthalate	DnOP	8	390.6	0.0005

Εξαιτίας όλων των παραπάνω, αυτές οι ενώσεις διορίστηκαν ανάμεσα στους πιο κοινούς οργανικούς ρυπαντές και η παρουσία του σε περιβαλλοντικά δείγματα θα πρέπει να ελέγχεται. Στην δεκαετία του 80, η αμερικάνικη εταιρεία προστασίας του περιβάλλοντος (ΕΠΠ) και πολλές άλλες χώρες, κατηγοριοποίησαν τα κοινά φθαλικά σαν πρωτεύοντες ρυπαντές και προτείνουν ως μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση τα 6mg/l για το δι(2-εθυλεξιλ). Καθώς τα φθαλικά έχουν μεγάλη εξάπλωση στο

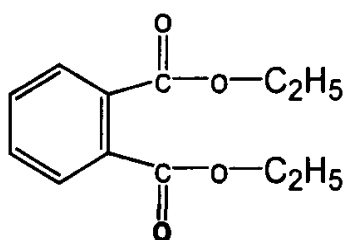
περιβάλλον, υπάρχει μια υποψία για τις οιστογενείς ιδιότητες που έχουν, από την έκθεση μερικών φθαλικών εστέρων στο περιβάλλον τα τελευταία χρόνια [5,6].

Οι πιο επικίνδυνες φθαλικές ενώσεις, όπου έχουν τεθεί σε λίστα επικινδυνότητας σε διάφορες ανά τον κόσμο χώρες είναι:

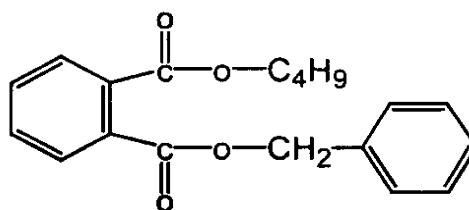
• Φθαλικός Διμεθυλεστέρας	DMP
• Φθαλικός διεθυλεστέρας	DEP
• Φθαλικός Διβουτυλεστέρας	DBP
• Φθαλικός Βουτυλβενζυλεστέρας	BBP
• Φθαλικός Διαιθυλεξυλεστέρας	DEHP
• Φθαλικός Δινιοκτυλεστέρας	DOP

Το DEHP είναι το πιο διαδεδομένο από τα φθαλικά σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA), με παγκόσμιο ετήσιο ρυθμό παραγωγής 1.1 tn. Στη δυτική Ευρώπη αποτελεί περίπου 30% όλης της χρήσης πλαστικοποιητών και υπό αυτήν τη μορφή θεωρείται σαν πρότυπο στην βιομηχανία. Οι διαδεδομένες πωλήσεις του πλαστικοποιητή DEHP είναι μια αντανάκλαση της απόδοσης του γύρω από την πλαστικοποίηση και της παροχής των ιδιοτήτων του σε πολλά προϊόντα που είναι οικονομικώς αποδοτικά και προϊόντα γενικού σκοπού. Κατέχει μια πολύ καλή αποδοτικότητα πλαστικοποίησης, ρυθμό τήξης και ιξώδες (μεγάλης σπουδαιότητας για τις εφαρμογές πλαστικών). Δεύτερο και εξίσου σημαντικό στην παραγωγή είναι το DBP το οποίο σύμφωνα με έρευνες υπάρχει σε αφθονία σε αέρα, νερό και έδαφος [7,8].

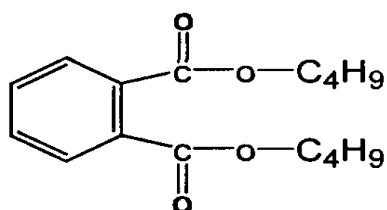
Επειδή ο εργαστηριακός εξοπλισμός συμπεριλαμβάνει πολλά αντικείμενα από πλαστικό, είναι πολύ δύσκολη και χρειάζεται μεγάλη προσοχή η ανάλυση των δειγμάτων μας.



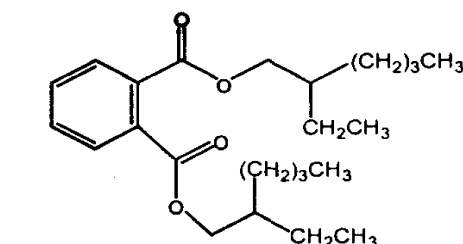
Φθαλικός διεθυλεστέρας, DEP



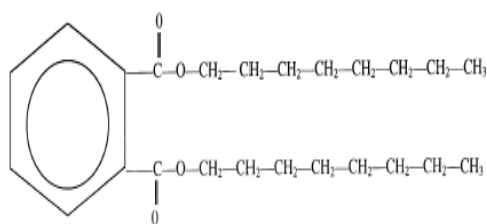
Βουτυλβενζυλεστέρας, BBP



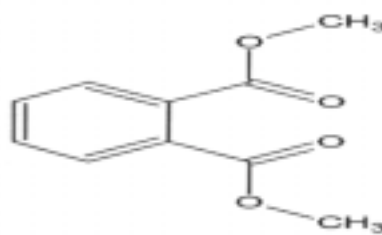
Φθαλικός Διβουτυλεστέρας, DBP



Φθαλικός Διαιθυλεξυλεστέρας, DEHP



Φθαλικός Δινιοκτυλεστέρας, DnOP



Φθαλικός Διμεθυλεστέρας, DMP

Εικόνα 5 Χημικές Δομές των 6 Φθαλικών Εστέρων

1.5 Εφαρμογές φθαλικών ενώσεων

Οι φθαλικές ενώσεις έχουν πάρα πολλές εφαρμογές από τις οποίες οι κυριότερες είναι:

- Σωληνώσεις
- Πώματα Αεροστεγών Μπουκαλιών
- Παιχνίδια
- Επικάλυψη Καλωδίων
- Ιατρικά προϊόντα
- Αρώματα
- Ταινίες Μεταφοράς και Ιμάντες
- Υλικά Ταπετσαρίας
- Μελάνια Εκτύπωσης
- Επίστρωση Κυτταρίνης σε Φιλμ
- Κάλυμμα Δίσκων και CD's
- Βερνίκια
- Σιλικόνη, Κόλλες
- Καλλυντικά ως Σταθεροποιητές
- Απορρυπαντικά
- Λάδια Γρασαρίσματος
- Βιομηχανικοί Διαλύτες
- Πλαστικά περιτυλίγματα

Όπως καταλαβαίνουμε η απελευθέρωση των φθαλικών στο περιβάλλον είναι πολύ εύκολη λόγω των πολλών εφαρμογών τους. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στις εφαρμογές των φθαλικών ενώσεων σε σωληνώσεις [9].

1.6 Απελευθέρωση Φθαλικών στο Περιβάλλον

1.6.1 Επιπτώσεις Χρησιμοποίησης Πολυμερών Πλαστικών σε Δίκτυα Ύδρευσης και Αποχέτευσης

Οι σωλήνες φτιαγμένοι από υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (*HDPE*) και πολυβινυλοχλωρίδιο (*PVC*) έχουν βρει διαδεδομένη χρήση στη διανομή πόσιμου νερού. Εντούτοις, η ποιότητα του ύδατος που περνά μέσω των σωλήνων πολυαιθυλενίου και πολυβινυλοχλωριδίου μπορεί να επηρεαστεί από τη μετανάστευση διάφορων συστατικών από το πλαστικό υλικό όπως οι πλαστικοποιητές (προϊόντα αναβάθμισης αυτού) καθώς επίσης και τα υποπροϊόντα οξείδωσης του πολυμερούς σώματος [35].

Η ποσότητα των φθαλικών που μεταβαίνει στο νερό εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες. Οι πιο σημαντικοί είναι: η ποσότητα και το είδος του πλαστικοποιητή που χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή του κάθε πολυμερούς υλικού, η επιφάνεια επαφής και η περίοδος που μένει στάσιμο το νερό μέσα στους σωλήνες.[9]

Έτσι σε περιπτώσεις που η ποσότητα του πλαστικοποιητή που έχει χρησιμοποιηθεί είναι μεγάλη, αναμένεται σημαντική μεταφορά και άρα υψηλή συγκέντρωση φθαλικών στο νερό, σε συνδυασμό βέβαια και του άλλους παράγοντες. Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι και η θερμοκρασία που βρίσκεται το υλικό που περιέχει τα φθαλικά. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερο πρόβλημα έχουμε(οι θερμοκρασίες πάνω από 18°C είναι πολύ επικίνδυνες [9]).

Τα ολικό φορτίο των φθαλικών ενώσεων σε επεξεργασμένα λύματα που διαθέτονται στο περιβάλλον, εξαρτάται κυρίως τόσο από την ποσότητα και το είδος των αποβλήτων όσο και από το βαθμό επεξεργασίας και την απόδοση της μονάδας. Ωστόσο, το φορτίο φθαλικών στο σημείο εξόδου μιας μονάδας, μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και την απόσταση από το σημείο εκβολής[10].

Η διύλιση των φαινολικών ενώσεων σχετικών με τα αντιοξειδωτικά όπως *BHT* και των διάφορων καρβονυλικών ενώσεων του πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιείται στους σωλήνες και η κοκκοποίηση του *PE* είναι τεκμηριωμένες στη λογοτεχνία. Για τους σωλήνες *PVC*, έχει αναφερθεί η μετανάστευση διάφορων χλωριωμένων και οργανικών ενώσεων. Δεν έχουν όμως βρεθεί λεπτομέρειες στη μετανάστευση των *VOC* από σωλήνες πολυαιθυλενίου διασταυρωμένης στρωμάτωσης (*PEX*), που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατο της σωλήνωσης χαλκού για τις εσωτερικές εγκαταστάσεις [35].

Η επιφανειακή ροή νερών καταιγίδας από δρόμους μπορεί επίσης να συνεισφέρει ένα μεγάλο φάσμα ρυπαντών στην περίπτωση που χρησιμοποιείται συνδυαστικό σύστημα υπονόμου. Ο Ξανθόπουλος και ο Hahn (1990) βρήκαν σημαντικές συγκεντρώσεις σε *PAH*, κυρίως αυτά που ήταν απορροφημένα σε στερεά, στην επιφανειακή ροή από καθαρά κατοικήσιμες περιοχές [34].

Εκτός από τα μόρια, η προσρόφηση των οργανικών ρύπων μπορεί να εμφανιστεί στις στερεές ή διαλυμένες χουμικές ουσίες και στα συντρίμια. Η αφαίρεση των υδροφοβικών μολυσματικών παραγόντων από το απόβλητο ύδωρ εξαρτάται έντονα από τα μεγέθη των μορίων στα οποία οι ρύποι απορροφούνται. Το μέγεθος μορίων επηρεάζει το ποσοστό ιζηματογένεσης, μαζικής μεταφοράς, προσρόφησης, διάχυσης και βιοχημικών αντιδράσεων (Levine et Al, 1985) [34].

Οι λάσπες και άλλα υποπροϊόντα από την επεξεργασία υδάτινων αποβλήτων μπορούν να περιέχουν τις υψηλές μολυσματικές συγκεντρώσεις και πρέπει να αντιμετωπιστούν περαιτέρω ή να διατεθούν τελικά κατά τρόπο προσεκτικό. Πολλοί από τους οργανικούς ρύπους, όπως οι φθαλικοί εστέρες και PAHs, στα απόβλητα ύδατα είναι υδροφοβικοί και έτσι εύκολα απορροφούνται στα στερεά υδάτινων αποβλήτων. Η προσρόφηση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, π.χ. οργανική περιεκτικότητα σε άνθρακα του μορίου και biofilm της κάλυψης του μορίου (Dobbs et Al, 1989 Fleming, 1995) [34].

Η ιζηματογένεση είναι αποτελεσματική για την αφαίρεση των μορίων μεγαλύτερων από περίπου 50 μm και των ρύπων που απορροφούνται σε τους. Τα μόρια μικρότερα από 1,0 μm βιοδιασπώνται χαρακτηριστικά σε ένα γρηγορότερο ποσοστό από τα μόρια μεγαλύτερα από 1,0 μm (Levine et Al, 1985) [34].

Κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας, η διανομή μεγέθους μορίων στο απόβλητο ύδωρ αλλάζει ως αποτέλεσμα των διάφορων διαδικασιών. Η βιοδιάσπαση των οργανικών περιοχών προσρόφησης μπορεί να καταστήσει τον απορροφημένο ρύπο πιο κινητό και βιοδιαθέσιμο. Συγχρόνως, η νέες συνθέσεις κυττάρων και η κροκύδωση μπορούν να παρέχουν τις νέες περιοχές προσρόφησης [34].

Έξι φθαλικοί εστέρες, επτά PAH ενώσεις και το 2,6-dinitrotoluene ανιχνεύτηκε στους υπονόμους και στα προϊόντα διήθησης των Χώρων Υγειονομικής Ταφής έξι πόλεων. Οι συγκεντρώσεις των ρύπων ήταν συνήθως μικρές. Σε όλα τα δείγματα λυμάτων βρέθηκαν συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων, και το DEHP εμφανίστηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση (28-122 $\mu\text{g/l}$). Όταν η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε εποχές που δεν υπήρχε μέγιστη ροή λυμάτων, οι συγκεντρώσεις των φθαλικών ήταν αυξημένες [34].

Επειδή το DEHP εμφανίστηκε σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στους υπονόμους, εμφανίζεται και στο σύνθετο κατάλογο προτεραιότητας από την ΕΕ (2001), που προτείνει ότι οι απελευθερώσεις του θα πρέπει να ελέγχονται στο μέλλον. Σημαντικά είναι τα συμπεράσματα των Jacobsen και Guildal που υποστηρίζουν ότι ένα σημαντικό μέρος του DEHP στα λύματα προέρχεται από τα διάφορα νοικοκυριά της κάθε πόλης, ενώ τα PAHs φαίνεται να προέρχονται από τις βιομηχανικές εναποθέσεις. Σε όλες τις πόλεις είχαν απομείνει αρκετές σωληνώσεις ύδρευσης από PVC, πράγμα που δικαιολογεί την ύπαρξη των φθαλικών [34].

Στους βιολογικούς καθαρισμούς κάθε πόλης απομακρύνθηκαν σχεδόν όλα τα φθαλικά εκτός του DEHP και τα περισσότερα PAH's. Η υψηλότερη συνολική αφαίρεση του DEHP στους βιολογικούς οφείλεται στη βιοδιάσπαση στην αναερόβια χώνευση της λάσπης. Περίπου το 26-61% του DEHP αφαιρείται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης της λάσπης στις μελέτες δοκιμαστικής κλίμακας [34].

Η βιολογικοί καθαρισμοί είναι αρκετά αποτελεσματικοί με στην αφαίρεση του DEHP, αλλά δημιουργούνται προβλήματα με την περαιτέρω χρησιμοποίηση ή εναπόθεση της λάσπης. Η απουσία των *PAHs* στην αναερόβια αφομοιωμένη λάσπη είναι ένα αποτέλεσμα της αναερόβιας βιοδιάσπασης, επειδή οι αφαιρέσεις των *PAH's* στους *bioslurry* αντιδραστήρες δείχνουν ότι έχουν τη δυνατότητα να βιοδιασπαστούν αναερόβια. Οι πιο υδροφοβικές ενώσεις απορροφούνται στις υπερβολικές λάσπες(excess sludges) [34].

Πίνακας 2 Συγκεντρώσεις Μολυντών σε υπονόμους, σε Εκροές Βιολογικών Καθαρισμών($\mu\text{g/l}$), Αφυδατωμένη Λάσπη (mg/Kg d.w) και σε Προϊόντα Διήθησης Χώρων Υγειονομικής Ταφής ($\mu\text{g/l}$)[34]

Site	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP	NAP	ACE	FLU	PHE	ANT	FLUA	PYR	DNT
Espoo STP	Sewage	n.d.- <1	5- 74	3-9 3	<1- 122	<1-2	n.d.- 0.34	n.d.	n.d.- 0.11	0.09- 0.14	n.d.	0.05- 0.07	0.06- 0.08	3.8- 5.9
	Effluent	n.d.- <1	n.d.- 4	n.d.- 6	n.d.- 2-8	n.d.	n.d.- 0.07	n.d.	n.d.- 0.05	<1- 0.22	n.d.	n.d.- 0.05	n.d.- 0.05	n.d.
	Combined prim. + sec. sludge	<1	2	1-4	3	203	0.25- 0.33	<0.05 0.05	0.06- 0.09	0.05- 0.35	<0.05 0.09	0.21- 0.33	0.19- 0.39	n.d.
	Anaerobically digested and dewatered sludge	n.d.	n.d.	1	<1	179	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Jyväskylä STP	Sewage	n.d.- 1	6- 11	6-8 2	3-5 32-66	n.d.-1	0.39- 0.76	n.d.	n.d.- 0.07	0.11- 0.13	n.d.	0.05- 0.11	n.d.- n.d.	4
	Effluent	n.d.	n.d.	2	n.d.	2	n.d.-1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Anaerobically digested and dewatered sludge	n.d.	n.d.	n.d.	91	n.d.	0.22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Virtat STP	Sewage	<1- 10	4-6 n.d.	3-9 n.d.	<1- 83	<1	0.08	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.08	0.08	n.d.
	Effluent	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Dewatered sludge	n.d.	n.d.	1	n.d.	108	0.18	n.d.	n.d.	0.31	n.d.	0.32	0.38	n.d.
Toivakka STP	Sewage	n.d.- <1	13- 17	4-6 n.d.	n.d.- 59-75	<0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Effluent	n.d.	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Untreated	n.d.- <1	n.d.- 9	3-4	n.d.- 41-60	<1	0.34- 0.70	0.07- 0.10	0.06- 0.07	0.10- 0.17	n.d.	n.d.- 0.09	n.d.- 0.08	n.d.- 0.6
Espoo landfill (Anniassuo)	Untreated	n.d.- <1	3	4-5	n.d.	1-6	0.29- 0.85	n.d.- 0.14	0.11- 0.12	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<0.05	n.d.
	Untreated	<1	3	4-5	n.d.	1-6	0.85	0.14	0.12	0.05	n.d.	n.d.	0.05	n.d.
	Untreated	n.d.	<1	13	n.d.	2	0.24	0.19	0.26	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<1- 0.05	n.d.
	Untreated	n.d.	5	17	n.d.	89	2.70	0.40	n.d.	0.06	0.10	0.10	0.10	n.d.
Jyväskylä landfill Tampere landfill Hyvinkää landfill Iisalmi landfill	Untreated	<1	9	1	<1	5	1.40	0.09	0.11	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<1- 0.05	n.d.
	Basins treated	<1	1	<1	<1	4	0.05	<0.05	n.d.	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<0.05	n.d.
	Untreated	n.d.	<1	<1	<1	3	<1	n.d.	<0.05	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<1- 0.05	0.4
	Treated	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lahti landfill ^a	Untreated	n.d.	<1	<1	<1	3	<1	n.d.	<0.05	<1- 0.05	n.d.	n.d.	<1- 0.05	0.4
	Treated	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

1.6.2 Επιπτώσεις χρησιμοποίησης πολυμερών πλαστικών στα νοικοκυριά

Όπως και στην περίπτωση των σωλήνων από πολυμερή υλικά, έτσι και εδώ λαμβάνει χώρα η μεταφορά των φθαλικών από το πλαστικό υλικό συσκευασίας στο περιεχόμενο

τους. Από εκεί ακολουθεί η είσοδος των φθαλικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό, και στο ευρύτερο περιβάλλον.[9]

Σημαντικά παραδείγματα είναι τα πλαστικά μπουκάλια που χρησιμοποιούνται πάρα πολύ, πλαστικά τάπερ που διατηρούμε διάφορα τρόφιμα κ.α. Το σημαντικό όμως που θα πρέπει να αναφέρουμε, είναι ότι όλες αυτές οι συσκευασίες, βοηθούν στη μεταφορά των φθαλικών ενώσεων αρχικά στα δίκτυα αποχέτευσης και στη συνέχεια στο ευρύτερο περιβάλλον. Η ποσότητα των φθαλικών που μεταφέρεται εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες που αναφέραμε για τις σωληνώσεις (θερμοκρασία, μήκος αλυσίδας κ.τ.λ.).

Οι φθαλικές ενώσεις υπάρχουν σε όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα. Το DEHP όμως, είναι το επικρατέστερο από τα φθαλικά, λόγω της τεράστιας παραγωγής του καθώς και των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα και σχετικά υψηλή K_{ow} [11].

Έχουν εντοπιστεί ποσότητες από αυτήν την φθαλική ένωση σε ιζήματα βυθού και σημεία διάθεσης επεξεργασμένων βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Όσο όμως αυξάνεται η απόσταση από το σημείο διάθεσης, τόσο μειώνονται οι συγκεντρώσεις των φθαλικών για προσροφούνται στα ιζήματα[10,11].

1.6.3 Ρύπανση του εδάφους και των Υπόγειων Υδάτων

Η απόρριψη ή διάθεση απορριμμάτων σε χωματερές ή σε χώρους υγειονομικής ταφής αντίστοιχα, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία στραγγισμάτων. Τα στραγγίσματα από τα απορρίμματα και τα απόβλητα διαπερνούν το έδαφος, ρέουν προς τις υπόγειες περιοχές και ενδεχομένως να συναντούν ένα υπόγειο υδροφόρα. Έτσι, αποτελούν σημαντικές εστίες ρύπανσης του εδάφους και κατά συνέπεια των υπόγειων υδάτων [12].

Παρόλο που κάποιες περιβαλλοντικές μελέτες παρουσιάζουν βιοαποικοδόμηση των φθαλικών υπό την επίδραση συγκεκριμένων συνθηκών, τα πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα αποδεικνύουν το αντίθετο. Έτσι, έχουν εντοπιστεί φθαλικές ενώσεις σε υδάτινα περιβαλλοντικά δείγματα, σε ιζήματα, στα ψάρια και σε άλλους υδρόβιους οργανισμούς σε σημαντικές ποσότητες της τάξης των ppm [13].

1.6.4 Ρύπανση Επιφανειακών Νερών

Έχει αποδειχτεί ότι οι υδρόβιοι οργανισμοί σε γλυκά νερά και ωκεανούς παρουσιάζουν παρόμοια ευαισθησία στις φθαλικές ενώσεις. Γενικά πάντως οι συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά είναι σε χαμηλά επίπεδα και δεν είναι ανησυχητικές για του υδρόβιους οργανισμούς. Η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων που έχουν ανιχνευθεί μέχρι σήμερα κυμαίνονται από 0.5 ως 10μg/l [12].

Σημαντικές ποσότητες φθαλικών συσσωρεύονται επίσης στην ενεργό ιλύς των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων από τα βιομηχανικά και οικιακά λύματα που συλλέγονται. Κάποιες ποσότητες απομακρύνονται μέσω της ιλύος κάποιες άλλες αναπόφευκτα καταλήγουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα μέσω του αγωγού διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων [12].

1.6.5 Τοξικότητα και Βιοσυσσώρευση

Το μήκος της αλυσίδας των αλκυλίων στις φθαλικές ενώσεις καθορίζει την τοξικότητα τους. Τη μεγαλύτερη τοξική δραστηριότητα στην αναπαραγωγή παρουσιάζουν τα DBP, BBP και DEHP σε σύγκριση με του άλλους φθαλικούς εστέρες. Αντίθετα τα DMP και DEP που είναι φθαλικά με μικρότερες αλυσίδες αλλά και το DnOP που έχει μεγαλύτερη, δεν έχουν παρουσιάσει ορμονικές διαταραχές [14,15].

Για τον έλεγχο της επίδρασης των φθαλικών στην αναπαραγωγή πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε αρουραίους και των δυο φύλων. Η διατροφή τους περιείχε δόση από DBP 0,1-1%. Η έκθεση των ζώων αυτών ήταν συνεχής από τη στιγμή της σύλληψης τους ως τη σεξουαλική ωρίμανση τους. Επιδράσεις εντοπίστηκαν στους απογόνους αρσενικού φύλου όπου είχε μειωθεί η αναπαραγωγική τους ικανότητα [14].

Εξαιτίας αυτού, τα φθαλικά είναι μεταξύ των πιο διαδεδομένων οργανικών ρύπων και η παρουσία τους σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει τεθεί υπό παρακολούθηση. Μάλιστα, αξιοσημείωτη προσοχή έχει δοθεί στην ανθρώπινη έκθεση στις ενώσεις αυτές [14].

1.7 Επιπτώσεις Φθαλικών στην Υγεία

Οι επιπτώσεις στην υγεία προέρχονται από την μεταφορά των φθαλικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό. Η εισαγωγή αυτών των ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται είτε με κατανάλωση τροφίμων ή νερού που έχει έρθει σε επαφή με πλαστικά, είτε με την απελευθέρωση τους στο περιβάλλον που μέσω της τροφικής αλυσίδας συσσωρεύονται ξανά στον άνθρωπο [13].

Επίσης, εξαιτίας της κατασκευής παιχνιδιών από PVC, άμεσο κίνδυνο έχουν τα παιδιά και κυρίως τα βρέφη που δαγκώνουν διάφορα ελαστικά παιχνίδια. Για την προστασία και την ασφάλεια των παιδιών οι κατασκευαστές παιχνιδιών στην Αμερική (TMA), έθεσαν όριο χρήσης του DEHP λιγότερο από 3% στην κατασκευή ελαστικών ειδών για παιδιά κάτω των τριών χρονών [14].

Τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχτεί επιστημονικά ότι οι ενώσεις αυτές καθώς και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους έχουν καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Οι ενδεχόμενες επιπτώσεις στην υγεία, σε περίπτωση υπέρβασης των επιτρεπόμενων ορίων, διακρίνονται σε βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) [38].

Έτσι, η γενική χρήση των πλαστικοποιητών και κυρίως του φθαλικού διαιθυλεξυλεστέρα (DEHP), προκαλούν ναυτία, εντεροϊούς και γαστρεντερίτιδες (βραχυπρόθεσμες συνέπειες), ενώ οι μακροπρόθεσμες και πιο σημαντικές είναι: βλάβες στο ήπαρ, ενδοκρινικές ή ορμονικές διαταραχές (στεριότητα, οίστρο κ.α) καθώς και άλλες ανωμαλίες στο αναπαραγωγικό σύστημα, ανάπτυξη καρκίνων στα νεφρά και το αίμα [38].

1.8 Διεθνή Επιτρεπτά Όρια

Η Περιβαλλοντική Υπηρεσία Προστασίας Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency – USEPA), στα μέσα της δεκαετίας του 70, αποφάσισε να ορίσει μέγιστα επιτρεπτά όρια χημικών ενώσεων στο πόσιμο νερό. Έτσι οι φθαλικές ενώσεις ταξινομήθηκαν στους ρύπους προτεραιότητας και ορίστηκε σαν μέγιστη συγκέντρωση του φθαλικού διαιθυλεστέρα (DEHP) στο πόσιμο νερό τα 6μg/l. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ-Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος-Ανδρέας Θανάσης

Συνιστάτε όμως η παρακολούθηση όταν έχουμε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,6μg/l [2].

Τα DEHP, DBP και BBP έχουν καταταγεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (European's Union Regulation 793/93) στην λίστα των επικίνδυνων χημικών εξαιτίας των ενδεχόμενων κινδύνων που προκαλούν στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον[1].

Υπάρχουν διαφορές από χώρα σε χώρα όσον αφορά τις ρυθμιστικές διατάξεις για χρησιμοποίηση πλαστικοποιητών στα φαγητά. Το 2001, η Υπηρεσία Αλιείας και Τροφίμων στο Ηνωμένο Βασίλειο (MAFF) έθεσε κάποια ημερήσια επιτρεπτή ποσότητα κατανάλωσης, ορισμένων φθαλικών ενώσεων. Έτσι οι ημερήσια κατανάλωση για το DEHP και το DBP δεν θα πρέπει να ξεπερνάει τα 0,05mg/kg βάρους ατόμου ενώ για το DEP τα 0,02mg/kg βάρους ατόμου. Στην Ευρώπη έχει οριστεί ως μέγιστη ημερήσια ποσότητα για όλες τις φθαλικές ενώσεις τα 0,3mg/kg βάρους ατόμου [11].

1.9 Βιοαποικοδόμηση Φθαλικών Ενώσεων

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η πορεία αποικοδόμησης των φθαλικών ορίζουν την παρουσία και την παραμονή των φθαλικών στα υδάτινα οικοσυστήματα. Στο καθαρό (pure) νερό είναι αδιάλυτες ενώ στο υδάτινο περιβάλλον διαλύονται από χουμικά οξέα ως σύμπλοκα ή / και προσροφούνται πάνω σε σωματιδιακή ύλη[10].

Η παραμονή τους στο περιβάλλον δεν θεωρείται συνεχής γιατί έχουν διάφορα μονοπάτια αποικοδόμησης. Τα βακτήρια και οι ακτινομύκητες μπορούν να τα διασπάσουν και επίσης φωτοαποικοδομούνται εύκολα στην ατμόσφαιρα[15].

Λόγο των χαμηλότερων μεταβολικών ικανοτήτων των αλγών και των μαλακίων από ότι στα ψάρια έχουμε μεγαλύτερη βιοσυσσώρευση στα πρώτα. Ο χρόνος ημιζωής τους εξαρτάται από τις διεργασίες από της οποίες αποικοδομούνται. Σε αερόβιες συνθήκες τα φθαλικά μεταβολίζονται πλήρως ή μερικός από διάφορα βακτήρια, ασπόνδυλους οργανισμούς και ψάρια [10].

Οι παράγοντες από του οποίους εξαρτάται ο χρόνος ημιζωής των ενώσεων αυτών σε γλυκά νερά είναι : η θερμοκρασία, το μήκος και διακλαδώσεις των αλυσίδων από τις οποίες αποτελούνται. Καταλαβαίνουμε λοιπόν πως όσο πιο πολύπλοκοι είναι οι δακτύλιοι τους, τόσο πιο δύσκολη είναι η βιοαποικοδόμησή τους(σταδιακή αποσύνθεση, υποβάθμιση του προϊόντος)[10].

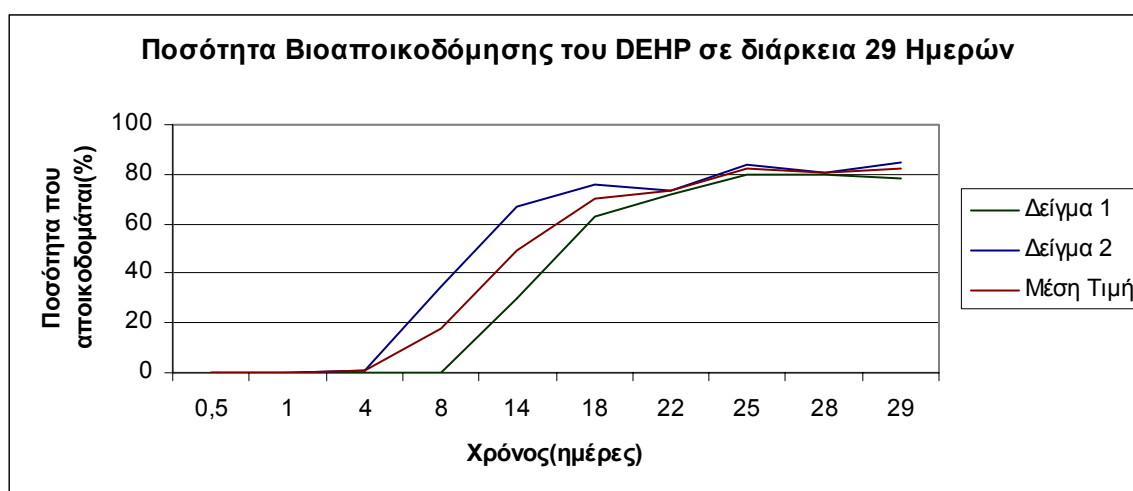
Το διεθνές αποδεκτό σύστημα ελέγχου, το οποίο είναι σχεδιασμένο ειδικά για τη μέτρηση της αποικοδόμησης των φθαλικών ενώσεων με αμυδρή υδατοδιαλυτότητα, είναι το τροποποιημένο Sturm Test (OECD,1993,EEC,1992).Με τη βοήθεια αυτού του συστήματος έχει ερευνηθεί η βιοαποικοδόμηση των δυο επικρατέστερων φθαλικών ενώσεων που είναι τα DEHP και DBP. Πραγματοποιούνται 2 δείγματα μετρήσεων της βιοαποικοδόμησης του DEHP[16].

Πίνακας 3

Ποσοστό Βιοαποικοδόμησης του Φθαλικού Διαιθυλεξυλεστέρα, DEHP, για διάστημα 29 ημερών

	Ρυθμός Βιοαποικοδόμησης (%) του DEHP για διάστημα 29 ημερών		
Χρόνος Ημέρες	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Μέση Τιμή
0,5	0	0	0
1	0	0	0
4	0	1	1
8	0	35	18
14	30	67	49
18	63	76	70
22	72	73	73
25	80	84	82
28	80	81	81
29	78	85	82

Διάγραμμα 1



Το ποσοστό βιοαποικοδόμησης που επιτυγχάνεται με την πάροδο των ημερών για το DEHP φαίνεται στον πίνακα. Το ποσοστό αυτό αυξάνεται διαρκώς μέχρι να σταθεροποιηθεί στο 82%. Επίσης όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1 ο ρυθμός σταθεροποιείται από ένα σημείο και μετά, ενώ μέσα στο 1 δεκαήμερο έχουμε την μεγαλύτερη αύξηση του ρυθμού (ρυθμός 60%). Ακόμα παρατηρούμε ότι η βιοαποικοδόμηση ξεκινάει μετά από οχτώ μέρες από τη στιγμή της έναρξης του τεστ, ενώ καταλήγουν στο ίδιο ποσοστό βιοαποικοδόμησης[16].

Επειδή ο ολικός ρυθμός αποικοδόμησης του DEHP είναι 80%, μπορούμε να το θεωρήσουμε ως σχεδόν πλήρως και εύκολα βιοαποικοδομήσιμη ένωση εάν βέβαια επικρατούν οι κατάλληλες συνθήκες [16].

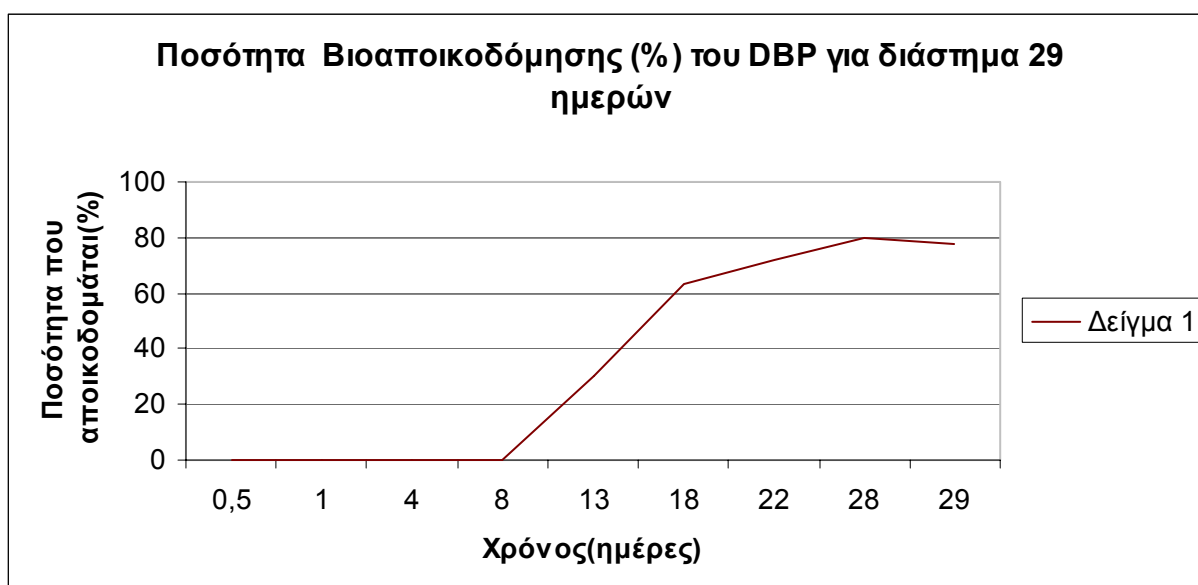
Ομοίως και στο επόμενο πίνακα έχουμε τα αποτελέσματα της βιοαποικοδόμησης του DBP. Όπως και στο DEHP το μεγαλύτερο ποσοστό αύξησης του ρυθμού γίνεται στο πρώτο δεκαήμερο και αγγίζει το 60%, ενώ ο τελικός ρυθμός κυμαίνεται από 79-85%. Έτσι μπορεί και το DBP να θεωρηθεί ότι βιοαποικοδομείται εξίσου εύκολα με το DEHP[16].

Πίνακας 4:

Ποσότητα Βιοαποικοδόμησης (%) του DBP για διάστημα 29 ημερών

	Ποσότητα Βιοαποικοδόμησης (%) του DBP για διάστημα 29 ημερών
Χρόνος (ημέρες)	Δείγμα 1
0,5	0
1	0
4	0
8	0
13	30
18	63
22	72
28	80
29	78

Διάγραμμα 2



Τέλος να αναφέρουμε ότι η αποικοδόμηση που πραγματοποιήθηκε στηρίζεται σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Έτσι δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι θα έχουμε το ίδιο αποτέλεσμα και σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα[16,17].

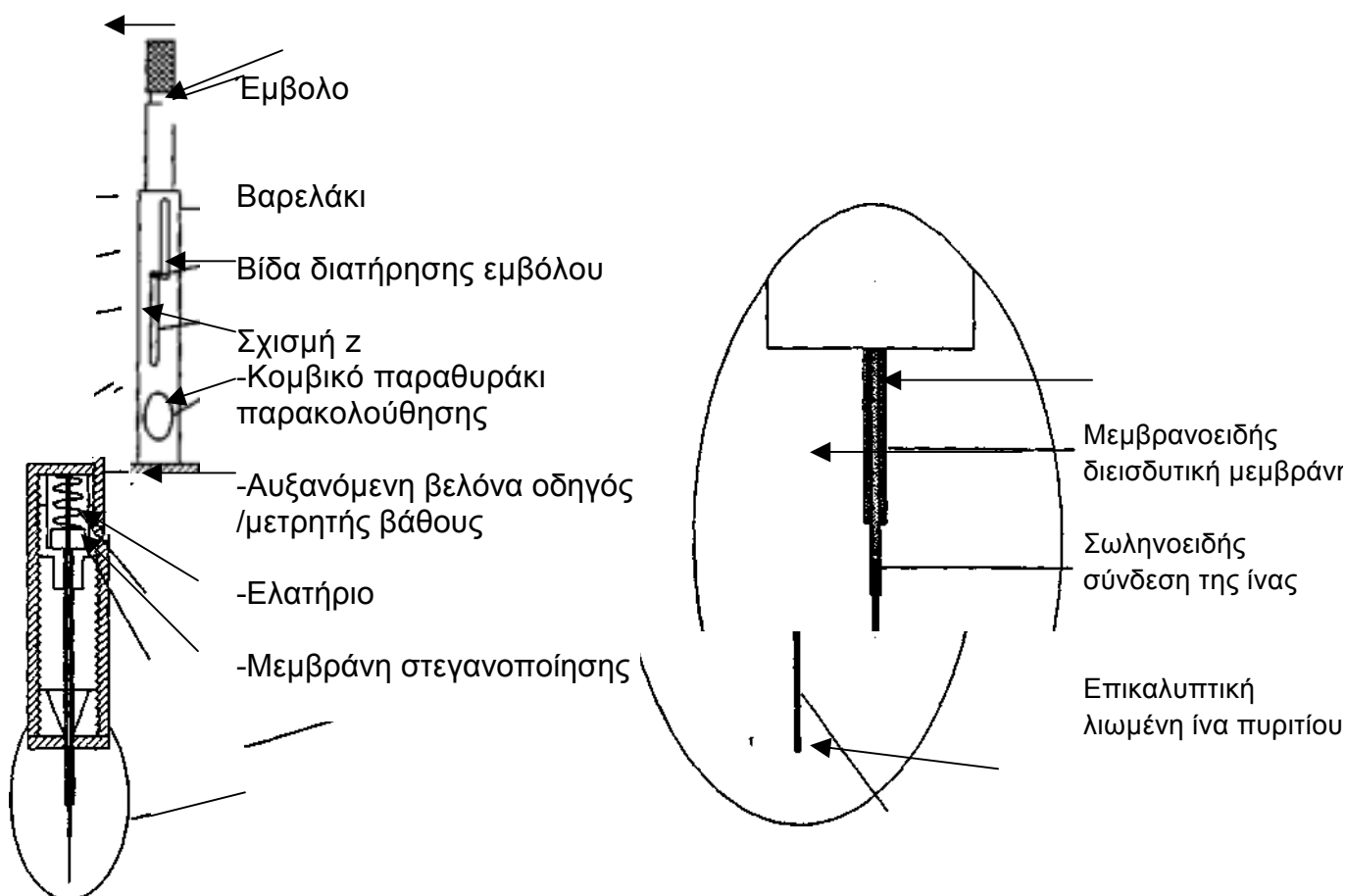
2.1 Εισαγωγή

Μέχρι σήμερα η μικροεκχύλιση στερεής φάσης έχει εφαρμοστεί σε πολλές διαφορετικές περιπτώσεις. Η αρχική σκέψη της μεθόδου αρχικά περιγράφηκε από του Belardi και Pawliszyn. Αυτή η νέα τεχνική εκχύλισης, βασίζεται στον διαχωρισμό του κατάλοιπου μεταξύ της ακινητοποιημένης φάσης εκχύλισης σε λειωμένη ίνα πυριτίου και της μήτρας του δείγματος (αέρας, νερό, κ.τ.λ). Μετά την επίτευξη της ισορροπίας ή με την πάροδο ενός καλά ορισμένου χρονικού διαστήματος, οι ενώσεις που έχουν απορροφηθεί, εκροφούνται θερμικά με την έκθεση της ίνας στην περιοχή που γίνεται η ένεση του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο ή ξαναδιαλύονται σε οργανικό διαλύτη, αντίστοιχα, εάν συνδέονται με HPLC [18,19].

Η τεχνική έγινε πρακτική, με την τοποθέτηση της ίνας σε μια σύριγγα, την οποία έβγαλε στο εμπόριο το 1993 η Supelco σαν την συσκευή της μεθόδου SPME (Εικόνα 3). Η αρχική εργασία στην μικροεκχύλιση στερεής φάσης, έγινε αποκλειστικά με την σύζευξη SPME/GC. Το 1995 έγινε περιγραφή για πρώτη φορά αυτής της σύζευξης. Μέσα στα πρώτα χρόνια από την παρουσίασης της SPME, χρησιμοποιήθηκε κυρίως για νέες αναλυτικές μεθόδους χρησιμοποιώντας την απλή και εύκολη μέθοδο της εκχύλισης. Οι πρώτες εφαρμογές περιλάμβαναν ανάλυση του αέρα, του νερού και του χώματος [19].

Εικόνα 6

Σχηματικό Διάγραμμα της ίνας SPME



Μέχρι σήμερα, η SPME χρησιμοποιείται με μια χειροκίνητη συσκευή SPME σε συνδυασμό με έναν αέριο χρωματογράφο (GC). Νέες συσκευές είναι ικανές να εκτελούν ολόκληρη την ανάλυση, συμπεριλαμβανομένου και την προετοιμασία του δείγματος, πλήρως αυτόματα πράγμα το οποίο αυξάνει σημαντικά τα αποτελέσματα της αναλυτικής μεθόδου [18,19].

Ο αυτοματισμός ολόκληρου του συστήματος SPME/GC επιτεύχθηκε με την τροποποίηση ενός εμπορικού GC. Επιπλέον, μαθηματικά μοντέλα αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν τη μεταφορά μάζας πάνω στην ίνα και τα φαινόμενα διάχυσης τα οποία καθορίζουν την κινητική της εκχύλισης. Εντούτοις, οι περισσότερες εφαρμογές της SPME ακόμα βασίζονται πάνω στην χειροκίνητη συσκευή. Η έλλειψη του ελέγχου θερμοκρασίας και η στέρση των τεχνικών αναταραχής, καθυστέρησε την αρχική απόδοση ανάπτυξης των αυτοματοποιημένων εφαρμογών της SPME/GC [19,20].

Μέσα στα τελευταία δυο χρόνια, αναπτύχθηκαν πολλές καινούριες συσκευές και συνδυασμοί τεχνικών για να ξεπεράσουν τα αρχικά προβλήματα για παράδειγμα αναταραχές της αυτοματοποιημένης συσκευής της SPME, τις φορητές συσκευές πεδίου και την ανάλυση θερμικά ασταθών οργανικών ενώσεων με επιτυχημένο αυτόματο διαχωρισμό στην HPLC και ανόργανους αναλυτές [19].

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης δεν είναι περιορισμένη σε σκοπούς διαλογής. Διαφορετικές μέθοδοι βαθμονόμησης, οδηγούν σε μεγάλη ακρίβεια σε ποσοτικές αναλύσεις. Η γρήγορη μεταφορά του δείγματος από την εκχύλιση στο διαχωρισμό και στον εντοπισμό, τονίζει την μεγάλη δυνατότητα για εφαρμογές όπου ο χρόνος

αποθήκευσης της κλασικής εκχύλισης και των τεχνικών προετοιμασίας δείγματος απότυχαν να προσδιορίσουν τη σύνθεση του δείγματος[19].

Μια νέα περιοχή, η οποία συμβαίνει σε πραγματικό χρόνο, είναι μια σημαντική άποψη για ανάλυση της γεύσης και των αρωμάτων, ανοίγει ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών για την μέθοδο SPME. Επιπλέον, ο απλός χειρισμός ολόκληρης της τεχνικής της προετοιμασίας του δείγματος, χωρίς την παρουσία διαλύτη, θα πρέπει να θεωρηθεί σαν το κυριότερο πλεονέκτημα, όταν η επιτόπου ανάλυση και η ανάλυση πεδίου είναι στο στάδιο της έρευνας. Η SPME εξασφαλίζει μοναδικά χαρακτηριστικά κατά τη δειγματοληψία και τον προσδιορισμό των ενώσεων που επιθυμούμε σε απόμακρες περιοχές και /ή όταν παίρνονται στιγμιαίες αποφάσεις (ατυχήματα) ή όταν πρόκειται για αποδεικτικά (δικανικά) στοιχεία[19].

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΧΩΡΙΣ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

Η αυξανόμενη χρήση οργανικών διαλυτών στα αναλυτικά εργαστήρια δεν είναι πλέον αποδεκτή εξαιτίας των συσχετιζόμενων με αυτούς κινδύνους για την υγεία αλλά και εξαιτίας της επικινδυνότητας τους όταν απελευθερωθούν στο περιβάλλον[21].

Σαν συνέπεια αυτού, πολλές μέθοδοι εκχύλισης που δεν χρησιμοποιούν διαλύτη αναπτύχθηκαν ή επανα-ανακαλύφθηκαν την τελευταία δεκαετία. Περισσότερες μέθοδοι εκχύλισης, χαμηλής χρήσης διαλυτών όπως η μικροεκχύλιση σταγόνας (Single Drop Microextraction-SDME) γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς. Μια από τις μεθόδους εκχύλισης που δεν χρησιμοποιεί διαλύτες είναι η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME), που είναι μέθοδος εκχύλισης με απορροφητικά υλικά παρόμοια με την εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) [21].

Με την μικροεκχύλιση στερεής φάσης το απορροφητικό υλικό προσκολλάται στην επιφάνεια μιας ίνας και δεν αποθηκεύεται σε σωλήνα ή στην επιφάνεια ενός επίπεδου δίσκου, όπως συμβαίνει με την εκχύλιση στερεής φάσης. Αν και η τεχνική SPE σχεδιάστηκε αρχικά για χρήση με υγρά δείγματα και εξουθενωτική εκχύλιση, η τεχνική SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υγρά και αέρια δείγματα και στοχεύει στην μερική ή μέχρις αποκατάστασης της ισορροπίας εκχύλιση του δείγματος [21].

Μία μικρής διαμέτρου ίνα τηγμένου SiO_2 , επικαλυμμένη με τη φάση εκχύλισης, είναι τοποθετημένη σε μία συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη σωστή διατήρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος αλλά και κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εκκρόφησης [21].

Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά το πέρας της περιόδου δειγματοληψίας με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Κατά τη διάρκεια των περιόδων εκχύλισης και εκκρόφησης, η ίνα βρίσκεται εκτεθειμένη έξω από τη βελόνα. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκκρόφησης, το πολυμερικό υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στην προστατευτική βελόνα [21].

2.3 Σύγκριση της Τεχνικής SPME με τις Κλασικές Μεθόδους

Προκειμένου να συλλεχθούν οι ιχνοποσότητες των φθαλικών, θα πρέπει ο προσδιορισμός του να περιλαμβάνει ένα αρχικό στάδιο προ-επεξεργασίας. Πριν από την εμφάνιση της τεχνικής SPME αυτό γινόταν μέσω τεχνικών εκχύλισης όπως η Υγρή-Υγρή Εκχύλιση (Liquid-Liquid Extraction-LLE) ή την Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (Solid-Phase Extraction-SPE) και στην συνέχεια γινόταν η ανάλυση των δειγμάτων με έναν Αέριο Χρωματογράφο (GC) ή με Υγρή Χρωματογραφία Μεγάλης Απόδοσης (HPLC). Όμως οι δυο τεχνικές προετοιμασίας δείγματος που προαναφέραμε είναι χρονοβόρες, ακριβές και απαιτούν μεγάλες ποσότητες διαλυτών υψηλής καθαρότητας οι οποίοι είναι ακριβοί καθώς και σε πολλές περιπτώσεις πολύ τοξικοί [22,39].

Ένα άλλο μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι στο τελικό στάδιο, απαιτούν μείωση στον όγκο του εκχυλίματος μέσω εξάτμισης και μπορούμε να εισάγουμε μόνο μερικά μικρόλιτρα (μl) στα μηχανήματα διαχωρισμού και ανίχνευσης ρύπων (GC, HPLC). Έτσι σαν αποτέλεσμα αυτού έχουμε όχι μόνο απώλεια των πιο πτητικών ουσιών, αλλά έχουμε και απώλεια στην ευαισθησία της τεχνικής [39].

Το βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής SPME είναι η χρησιμοποίηση ενός πολύ μικρού όγκου της φάσης εκχύλισης, συνήθως λιγότερο από 1 μl. Η φάση της εκχύλισης μπορεί να είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές υγρό ή στερεό απορροφητικό υλικό, αλλά τυπικά είναι ένα πορώδες υλικό πολύ μεγάλου εμβαδού επιφάνειας [22,39].

Η SPME είναι μια πολύ απλή, γρήγορη και αποτελεσματική τεχνική διαχωρισμού μικροποσοτήτων που καταφέρνει μια επιλεκτική συγκέντρωση ρύπων από υγρά και στερεά δείγματα, χωρίς τη χρήση τοξικών διαλυτών διαλυτών ή τουλάχιστον περιορίζει τη χρήση αυτών. Ακόμα είναι σημαντικό να αναφέρουμε την υψηλή ευαισθησία και την ευκολία εφαρμογής που παρουσιάζει [22,39].

Έτσι η τεχνική της SPME αποτελεί μια εναλλακτική λύση έναντι των παραδοσιακών αναλυτικών τεχνικών που απευθύνονται σε πτητικά και ημι-πτητικά οργανικά συστατικά[2,27].

Παρέχει γραμμικά αποτελέσματα και είναι συμβατή με ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Με τον έλεγχο της πολικότητας και το πάχος επικάλυψης της ίνας, διατηρώντας σταθερό το χρόνο της δειγματοληψίας και προσαρμόζοντας άλλες παραμέτρους εκχύλισης, μπορεί και εξασφαλίζει υψηλής σταθερότητας ποσοτικοποιημένα αποτελέσματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώσεων[23].

Σήμερα χρησιμοποιείται με επιτυχία για την ανάλυση: αέριων, υδάτινων και εδαφικών περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιέχουν κυρίως οργανικές ενώσεις[2,29]. Επίσης αποτελεί αντικείμενο έρευνας για πολλές ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο και πάνω από 500 άρθρα έχουν δημοσιευτεί σε διαφορετικά πεδία έρευνας περιλαμβάνοντας περιβάλλον, ποιότητα τροφίμων, φυσικά προϊόντα, φαρμακευτική, βιολογία και τοξικολογία [23].

2.4 Περιγραφή της Τεχνικής SPME

Η νέα αυτή τεχνική εκχύλισης βασίζεται στη διαβίβαση του δείγματος μέσω ινών διαφόρων τύπων. Οι ίνες κατακρατούν και διαχωρίζουν τα επιμέρους συστατικά από τη μήτρα δείγματος τα οποία απορροφούνται ή προσροφούνται από τη στατική φάση της ίνας ανάλογα με της ιδιότητες επίστρωσης τους (π.χ πολικότητα, δομή, μέγεθος

μορίου). Ο διαχωρισμός αυτός συνεχίζεται έως ότου το σύστημα να φτάσει σε συνθήκες ισορροπίας. Η μέθοδος συνδυάζει απομόνωση και εμπλουτισμό των προς ανάλυση ουσιών σε ένα στάδιο. Η τελική ποσότητα των εκχυλισμένων συστατικών στην επίστρωση της ίνας στην ισορροπία, καθορίζεται από το συντελεστή κατανομής ανάμεσα στη μήτρα του δείγματος και στο υλικό επίστρωσης [19].

Κύριο λοιπόν στοιχείο της τεχνικής αυτής είναι μια λεπτή πολυμερής ίνα από οξειδίο του πυριτίου (SiO_2) με επικάλυψη μιας στατικής φάσης, προσαρμοσμένη σε ένα ειδικό σύστημα υποδοχής και στήριξης (Holder), τύπου σύριγγας που εξυπηρετεί τόσο την προστασία της ίνας όσο και τον τρόπο δειγματοληψίας [25].

Οι αναλυτές(οι ουσίες δηλαδή προς ανάλυση), μέσο όλου αυτού του συστήματος, εκχυλίζονται σε διάφορα αέρια ή υγρά μέσα, ανάλογα με το είδος της χρωματογραφίας που χρησιμοποιείται. Όταν η ίνα εκτίθεται στο υδατικό διάλυμα ή σε κενό χώρο (υπερκεείμενου χώρου), οι οργανικές ουσίες εκχυλίζονται από την μήτρα του δείγματος[19].

Στην πραγματικότητα μόνο 1 cm της ίνας είναι εκτεθειμένο στη μήτρα δείγματος σε κάθε δειγματοληψία[30]. Ως μήτρα δείγματος ορίζονται τα συστατικά που υπάρχουν σε ένα δείγμα πέραν της προσδιοριζόμενης ουσίας (π.χ αέρας, νερό)[19].

Η εκχύλιση των ενώσεων με SPME χρησιμοποιώντας πορώδης και πολυμερής ίνες βασίζεται, σύμφωνα με τον Janusz Pawliszyn, περισσότερο στην προσρόφηση παρά στην απορρόφηση. Προσρόφηση είναι η μερική δέσμευση ή έλξη μορίων ή ιόντων από μια υγρή ή στερεή επιφάνεια, ενώ η απορρόφηση η ολική έλξη, διείσδυση και δέσμευση μορίων ή ιόντων από μια επιφάνεια με σχηματισμό ισχυρών χημικών δεσμών [24].

Αποδείχτηκε ότι υπάρχει μια μη- γραμμική εξάρτηση μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που εκχυλίζεται από την ίνα και της συγκέντρωσης στο δείγμα. Η εξάρτηση αυτή μπορεί να προσεγγιστεί με μια ευθεία γραμμή σε χαμηλές συγκεντρώσεις μόνο. Η σύνθεση της μήτρας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκχυλισμένη ποσότητα [24].

Όταν τελειώσει η δειγματοληψία, το Holder μεταφέρεται στον θάλαμο εισαγωγής δειγμάτων ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας (Gas Chromatography – GC) ή Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) και τα συστατικά εκροφούνται θερμικά (GC) ή εκλούνται με διαλύτες (HPLC) πριν να διαχωριστούν. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η σύζευξη της τεχνικής SPME με τον αέριο χρωματογράφο[19].

Αρχικά εισάγεται η βελόνα του Holder και μετά γίνεται η έκθεση της ίνας, αφού βεβαίως έχουν ρυθμιστεί όλες οι απαραίτητες συνθήκες λειτουργίας στο GC. Εκεί οι ενώσεις που προσροφήθηκαν στην ίνα, εκροφούνται, διαχωρίζονται και συνεπώς ποσοτικοποιούνται[19].

2.5 Ανάπτυξη της Θεωρίας της Μικροεκχύλισης Στερεάς Φάσης

Η θεωρεία της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης καλύπτει τις κύριες διαδικασίες τις SPME εφαρμόζοντας τις βασικές αρχές τις θερμοδυναμικής και της μεταφοράς μάζας. Οι απλοποιημένες μαθηματικές σχέσεις οι οποίες αναφέρονται αναλυτικότερα στο έντυπο θα αναφερθούν εδώ εν συντομία για να εξασφαλίσουν τη γνώση και την

πρακτική βοήθεια για την βελτιστοποίηση της μεθόδου. Η θεωρεία αρχικά σχεδιάστηκε για συνθήκες ιδανικής εκχύλισης, οι οποίες είναι πιο ακριβής για συγκεντρώσεις ιχνών και απλές μήτρες δειγμάτων όπως αέρα και υπόγειων νερών, εν τούτοις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για περισσότερο πολύπλοκα και ετερογενή δείγματα για μια πρώτη προσέγγιση [18,19].

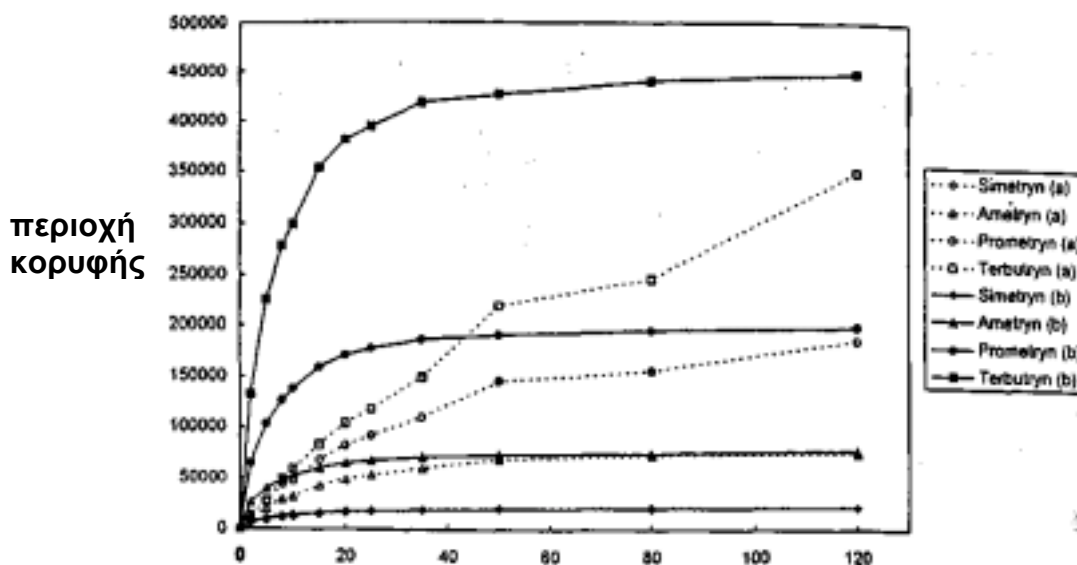
2.5.1 Κινητική

Ο χρόνος εκχύλισης μπορεί να προσδιοριστεί με την επίλυση διαφορετικών εξισώσεων που περιγράφουν τις συνθήκες μεταφοράς μάζας του συστήματος. Οι κινητικές της διαδικασίας εκχύλισης καθορίζουν την ταχύτητα της εκχύλισης. Η θεωρεία της μεταφοράς μάζας κυρίως βασίζεται στο δεύτερο νόμο του Fick για τη διάχυση ο οποίος περιγράφει την ισορροπία της μάζας σε ένα δυναμικό σύστημα [19].

2.5.1.1 Εκχύλιση

Μια τυπική έκθεση της ίνας, όταν έχουμε ημιπτητικές και μη πτητικές ενώσεις, γίνεται με απευθείας εκχύλιση από μια ομοιόμορφη υδατική φάση. Θεωρητικά δεν υπάρχει κανένας υπερκείμενος χώρος. Πρακτικά όμως πάντα υπάρχει μια μικρή ποσότητα στον υπερκείμενο χώρο στο μπουκαλάκι του δείγματος, το οποίο δεν προσδίδει σημαντική χειροτέρευση στα κατάλοιπα της υδατικής φάσης[19].

Κάτω από τέλειες συνθήκες ανάδευσης, π.χ μαγνητική ανάδευση, η υδατική φάση μετακινείται πολύ γρήγορα προς την ίνα. Θεωρητικά όλα τα αναλυμένα μόρια τα οποία περιέχονται στο δείγμα έχουν εύκολη πρόσβαση στην ίνα. Ο χρόνος ισορρόπησης είναι μικρότερος από αυτό στην περίπτωση που δεν έχουμε ταραχή για το ίδιο πρόβλημα. Το διάγραμμα 3 μας δείχνει ένα τυπικό αποτέλεσμα που συγκρίνει τις δυο μεθόδους (με ή χωρίς ταραχή). Σε αυτή την περίπτωση ο χρόνος ισορρόπησης, για ενώσεις με πιο σταθερή διανομή υποστρώματος / δείγματος, K_{fs} , όπως το παραθείο, μειώνεται από περισσότερο από δυο ώρες σε τριανταπέντε λεπτά [19].



Χρόνος απορρόφησης (min)

Διάγραμμα 3. Κατανομή χρόνου απορρόφησης για τέσσερις s-triazines και του παραθείου χρησιμοποιώντας:

(a) Σταθερές συνθήκες απορρόφησης

(b) Μέθοδο ανάδευσης της ίνας (για φιαλίδια των 2ml).

Η ισορροπία επιτυγχάνεται πιο γρήγορα όταν χρησιμοποιήσαμε ταλάντευση. Θεωρητικά, ο χρόνος ισορρόπησης είναι αρκετά μεγάλος. Όμως, στην πράξη μια αλλαγή στην μάζα που εκχυλίστηκε, δεν μπορεί να προσδιοριστεί αν είναι μικρότερη από το εργαστηριακό λάθος που είναι τυπικά 5%. Για αυτό το λόγο, θεωρούμε ότι ο χρόνος ισορρόπησης επιτυγχάνεται όταν το 95% της ποσότητας του αναλυμένου εκχυλίστηκε από το δείγμα [19].

Ανεξάρτητα από το επίπεδο και τη μέθοδο της ανάδευσης (μαγνητική ανάδευση, δόνηση της ίνας, κύτταρο άμεσης ροής, κ.τ.λ), το ρευστό που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια της ίνας είναι πάντα στάσιμο και καθώς η απόσταση από την επιφάνεια της ίνας αυξάνεται, βαθμιαία αυξάνεται και η κίνηση του ρευστού, μέχρι να αντιστοιχίσει στη μαζική ροή στο δείγμα [19].

Το μοντέλο που περιγράφει τη ροή της μάζας χρησιμοποιεί αυτήν την έννοια οριακού στρώματος υποθέτοντας ότι σε μια καθορισμένη ζώνη που περιβάλλει την ίνα, δεν λαμβάνει χώρα η μεταφορά θερμότητας και υπάρχει τέλεια ταραχή παντού στο ακατέργαστο διάλυμα [19].

Αυτό το στατικό επικαλυπτικό στρώμα ονομάζεται Prandtl οριακό στρώμα. Το πάχος του Prandtl οριακού στρώματος εξαρτάται στην ταχύτητα της ταραχής και το ιξώδες του ρευστού. Έτσι, οι μέθοδοι ταραχής έχουν μεγάλη επιτυχία στο να μειώνουν το πάχος του στρώματος που καθορίζει τη μεταφορά μάζας προς την επικάλυψη της ίνας. Συνεπώς ο χρόνος ισορρόπησης μειώνεται σημαντικά [19].

2.5.1.2 Εκρόφηση

Όταν η εκχύλιση αυτών που θέλουμε να αναλύσουμε έχει τελειώσει, η ίνα που τα περιέχει μεταφέρεται στην περιοχή εισόδου δείγματος ενός αέριου χρωματογράφου (GC) ή του οργάνου HPLC. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκρόφησης, τα διαχέονται από το επικαλυπτικό στρώμα μέσα στο ρεύμα του φέροντος αερίου (GC) ή του υγρού διαλύτη (HPLC) [19].

Η διαδικασία εκρόφησης είναι αντίστροφη από την εκρόφηση ενός καλά παραγμένου διαλύματος. Η αρχική συγκέντρωση του υγρού θα πρέπει να είναι μηδέν και είναι αναγκαίο ένα υψηλό ποσοστό γραμμικής ροής να περικλείει την ίνα για την εκπλήρωση αυτών των αναγκών. Η υψηλή γραμμική ροή είναι σημαντική για την ακαριαία αφαίρεση των αναλυόμενων από την γειτονιά του επικαλυπτικού στρώματος [19].

Πρακτικά αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να επιτευχθούν σε ένα στενό ένθετο που βρίσκεται μέσα στον θερμασμένο εγχυτήρα του αέριου χρωματογράφου ή σε ένα στενό σωλήνα που χρησιμοποιείται σαν ο θάλαμος της ένεσης στην περίπτωση που η SPME συνδυάζεται με την HPLC. Στην πράξη όμως, η ροή της κινητής φάσης έχει μια πεπερασμένη αξία που μειώνει τη διαδικασία εκρόφησης [19].

2.5.2 Θερμοδυναμική

Η SPME είναι μια πολυφασική διαδικασία ισορροπίας. Σε πολλές περιπτώσεις το σύστημα εκχύλισης είναι πολύ πολύπλοκο, όπως στην περίπτωση που έχουμε υδατικό δείγμα το οποίο περιέχει σωματίδια διαλυμένων στερεών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων αλληλεπιδράσεων προσρόφησης με τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, συν έναν αεριώδες υπερκείμενο χώρο [19].

Το σύστημα μπορεί να απλοποιηθεί με αρχικές υποθέσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν το σύστημα ως σημαντικό. Η ποσότητα που θα εκχυλίθεται από τη ίνα σε καταστάσεις ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί από θερμοδυναμικές αρχές. Το αναλυτικό μοντέλο αναφέρεται στο έντυπο. Η ποσότητα που απορροφάται πάνω στην ίνα, n , μπορεί να εκφραστεί ως:

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (1)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση των συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε, του δείγματος. V_s , V_h , και V_f είναι οι όγκοι του δείγματος, του υπερκείμενου χώρου και του στρώματος και K_{fs} , K_{hs} είναι ορισμένοι σαν του στρώματος / δείγματος και υπερκείμενου χώρου / δείγματος συντελεστές κατανομής [18,19].

Η εξίσωση (1) δηλώνει, όπως θα περιμέναμε από τις προϋποθέσεις ισορροπίας, ότι η ποσότητα των συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε που εκχυλίθηκε είναι ανεξάρτητη από την θέση της ίνας μέσα στο σύστημα. Μπορεί να τοποθετηθεί στον υπερκείμενο χώρο ή κατευθείαν στο δείγμα, αρκεί ο όγκος του στρώματος τις ίνας, του υπερκείμενου χώρου και του δείγματος διατηρούνται σταθερά [19].

Για υδατίνα δείγματα που δεν έχουν υπερκείμενο χώρο η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί ως:

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (2)$$

Και οι δυο εξισώσεις (1) και (2) περιγράφουν την μάζα που απορροφάται από το πολυμερικό στρώμα, αφού επιτευχθεί η ισορροπία. Σαν μια πρώτη προσέγγιση, επειδή το K_{fs} είναι μικρό, η εξίσωση (2) μπορεί να απλοποιηθεί περισσότερο:

$$n = K_{fs} V_f C_0 \quad (3)$$

Για μεγάλους όγκους δείγματος η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση C_0 του δείγματος. Θα πρέπει να δοθεί έμφαση ότι για ενώσεις που έχουν μεγάλο K_{fs} ο όγκος του δείγματος, V_s , συμβάλει σημαντικά στην ποσότητα που έχει εκχυλίσει. Έτσι η πρώτη προσέγγιση δεν είναι βάσιμη. Αυτό γίνεται πιο σημαντικό όταν η SPME χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό φυσικοχημικών δεδομένων όπως οι τιμές του K_{fs} των ενώσεων [19].

2.5.3 Ποσοτικός Προσδιορισμός

Το κενό των ινών επιβεβαιώνει ότι ούτε ένα εργαλείο ούτε ο μηχανισμός της SPME επηρεάζεται από τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε ή από παρεμβάλλοντες ενώσεις. Η ποσότητα που απορροφάται από το επικαλυπτικό στρώμα της ίνας, μπορεί να δείχτει με τις εξισώσεις που είδαμε παραπάνω. Βάση της έκθεσης και του δείγματος που χρησιμοποιείται, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί [19].

Στην πράξη, μπορούν να εφαρμοστούν διαφορετικές μέθοδοι βαθμονόμησης στην SPME. Η εξωτερική βαθμονόμηση μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε ομοιογενή και καθαρά δείγματα όπως ο αέρας και τα υπόγεια νερά. Χρησιμοποιώντας καταστάσεις ισορροπίας και γνωρίζοντας το K_{fs} των ενώσεων η αρχική συγκέντρωση μπορεί να προσδιοριστεί [19].

Για πολύπλοκα δείγματα ή ασταθή δείγματα, υπάρχουν πρόσθετες τυποποιημένες τεχνικές που παρουσιάζουν χαρακτηριστικά υψηλότερη ακρίβεια και πιο αξιόπιστα στοιχεία. Για καταστάσεις μη ισορροπίας και αγνώστων K_{fs} το σύστημα μπορεί να βαθμονομηθεί χρησιμοποιώντας υδάτινα διαλύματα. Εντούτοις, οι επιπτώσεις των μήτρων των δειγμάτων δεν εξισορροπούν με την μέθοδο η οποία περιορίζεται σε πολύ καθαρά δείγματα [26].

2.5.3.1 LTPRI για Αέρα και Νερό

Σε αντίθεση με το πείραμα η εξωτερική βαθμονόμηση μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας φυσικοχημικές παραμέτρους ή χρωματογραφικά αποτελέσματα. Η σκέψη για την διατήρηση των δεικτών από τη γραμμική για θερμοκρασία προγραμματισμένη GC μπορεί να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό συντελεστών κατανομής αέρα / στρώματος και τη βαθμονόμηση της μεθόδου SPME που βασίζεται σε μια ένεση [19].

Σε αυτήν την προσέγγιση η σταθερή φάση είναι ίδια με το επικαλυπτικό στρώμα της SPME. Εφαρμόστηκε με επιτυχία στην ανάλυση οργανικών ενώσεων στον αέρα και στο νερό. Η τεχνική βαθμονόμησης βασίζεται στην απλή έννοια η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των συντελεστών κατανομής (K_{fa}) μεταξύ της μήτρας δείγματος στον αέρα και του στρώματος της ίνας (πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) [19].

Η τεχνική χρησιμοποιεί το γραμμικό σύστημα για τη διατήρηση του δείκτη, προγραμματισμένο για θερμοκρασία (LTPRI). Η γραμμική σχέση ($r^2=0.99989$) μεταξύ του λογάριθμου K μιας σειράς ενώσεων (n-alkanes) και της LTPRI έχει προσδιοριστεί και φαίνεται στην σχέση 4 παρακάτω:

$$\log K = a + b(LTPRI) \quad (4)$$

όπου a είναι η παρεμπόδιση Y και b η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης (απάντηση ανιχνευτών) [19].

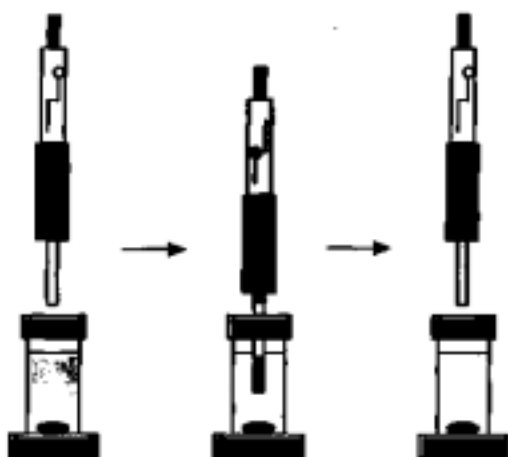
Λόγω αυτού, η τιμή του K για μια άγνωστη ένωση μπορεί να προσδιοριστεί με ένα απλό τρέξιμο το αέριου χρωματογράφου. Ο προσδιορισμός του LTPRI αυτής της ένωσης οδηγεί αυτόματα στην τιμή του K . Η θεωρεία είχε αναπτυχθεί για 29 ισοπαραφινικές ενώσεις και μια ομάδα 33 αρωματικών ενώσεων και εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό ενός πολύπλοκου δείγματος βενζίνης. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν συγκρίθηκαν με τυποποιημένες διαδικασίες και μας έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα [19].

2.6 Τεχνικές Εκχύλισης με SPME

Γενικά οι υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι, αφού είναι μη υδάτινα μόρια, παρουσιάζουν την τάση να έλκονται προς την επιφάνεια της ίνας και να κατανέμονται μεταξύ της ίνας και της μήτρας του δείγματος έως ότου να επέλθει ισορροπία, κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι τεχνικές δειγματοληψίας με SPME είναι δυο: Η δειγματοληψία βύθισης και η δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου [2].

2.6.1 Δειγματοληψία Βύθισης (Immersion Sampling)

Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε απευθείας βύθιση της ίνας στο υδατικό διάλυμα του δείγματος και οι προς ανάλυση ουσίες μεταφέρονται προς τη φάση εκχύλισης. Για να προάγουμε τη μεταφορά των προς ανάλυση ενώσεων απαιτείται κάποιο επίπεδο ανάδευσης, μέσο της ροής του διαλύματος, από το δείγμα προς την περιοχή γύρω από την ίνα όπου αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα απορρόφησης και προσρόφησης πάνω στην ίνα. Στα υδάτινα διαλύματα χρειάζονται πιο αποτελεσματικές τεχνικές ανάδευσης από ότι στα αέρια. Τέτοιες τεχνικές είναι: δόνηση της ίνας, η γρήγορη ροή του δείγματος, γρήγορη κίνηση του φιαλιδίου, η μηχανική ανάδευση και η χρήση υπερήχων μικρής όμως συχνότητας. Στην περίπτωση που έχουμε μη πτητικές και ημιπτητικές ενώσεις, εφαρμόζουμε την δειγματοληψία βύθισης[27,39].



Εικόνα 7 Δειγματοληψία Βύθισης
(Immersion Sampling)

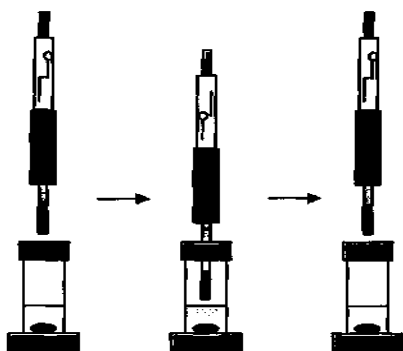
2.6.2 Δειγματοληψία Υπερκείμενου Χώρου (Headspace Sampling)

Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε την τοποθέτηση της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του υγρού ή στερεού δείγματος. Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για την ανάλυση και τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων πτητικών ενώσεων και στερεών δειγμάτων, παρουσία μεγάλων ποσοτήτων μη πτητικών ουσιών. Οι ενώσεις που περιέχονται στο δείγμα, για να συναντήσουν την επικαλυμμένη ίνα, θα πρέπει να εξατμιστούν και στη συνέχεια να περάσουν μέσα από την υπερκείμενη αέρια φάση. Η δειγματοληψία αυτή, επιτρέπει την μετατροπή των συνθηκών του δείγματος π.χ αλλαγή του pH χωρίς την καταστροφή της ίνας[27,39].

Στην περίπτωση που έχουμε να εκχυλίσουμε ίσους όγκους υδάτινων δειγμάτων τα οποία περιέχουν τις ίδιες ενώσεις και βρίσκονται στις ίδιες συνθήκες ανάδευσης, θα διαπιστώσουμε ότι οι ποσότητες των εκχυλισμένων συστατικών που θα προσροφηθούν ή θα απορροφηθούν μετά την αποκατάσταση ισορροπίας, θα είναι ίδιες είτε έχουμε δειγματοληψία βύθισης είτε δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου. Το παραπάνω αποτέλεσμα συμβαίνει επειδή η συγκέντρωση των συστατικών είναι ανεξάρτητη, σε κατάσταση ισορροπίας, από τη θέση της ίνας στο δείγμα. Εξαίρεση στο παραπάνω παρουσιάζει η περίπτωση που στο δείγμα μας έχουμε πολύ πτητικές ενώσεις[27].

Επειδή στη δειγματοληψία βύθισης τα μόρια των συστατικών θα πρέπει να διεισδύσουν στο στατικό στρώμα των υδάτινων μορίων που περιβάλλουν την ίνα, η ισορροπία στη δειγματοληψία υπερκείμενης αέριας φάσης είναι πιο γρήγορη[28].

Για να μειώσουμε τον χρόνο εκχύλισης χρησιμοποιούμε πιο αποτελεσματικές τεχνικές ανάδευσης όπως με υπερήχους ή αυξάνουμε την θερμοκρασία. Η θερμοκρασία είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες γιατί καθορίζει την τάση ατμών στο δείγμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας βέβαια βοηθά όταν έχουμε να αναλύσουμε πτητικές ενώσεις με δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου, αλλά δεν ενδείκνυται για μη πτητικές και θερμικά ασταθείς ενώσεις[27].



Εικόνα 8 Δειγματοληψία Υπερκείμενου Χώρου
(Headspace Sampling)

2.7 Επικαλύψεις της Ίνας για SPME

Μέχρι σήμερα έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός ινών επιστρωμάτων για την εκχύλιση μη πολικών ενώσεων και πολλών πολικών από υγρά και αέρια δείγματα από τη Supelco. Γνωρίζοντας την μέθοδο εκχύλισης SPME, οι διαθέσιμες στο εμπόριο ίνες μπορούν να χωριστούν σε απορροφητικού και προσροφητικού τύπου. Οι ίνες απορροφητικού τύπου εκχυλίζουν με τον διαχωρισμό των αναλυτών μέσα σε μια φάση που μοιάζει με την υδατική. Οι ίνες προσροφητικού τύπου εκχυλίζουν τους αναλυτές με μια φυσική αλληλεπίδραση με αυτούς [29].

Σήμερα, πολλά υλικά είναι διαθέσιμα από την Supelco, για την χρησιμοποίησή τους ως επικαλυπτικά στρώματα. Υπάρχουν τρία διαφορετικά PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) films διαφορετικού πάχους (7, 30, 100 μm), ένα PA (πολυακρυλένιο) 85 μm , ένα DVB (PDMS) / διβινυλοβενζίνιο, ένα 75 μm καρβοξιδίου / PDMS, ένα Carbonwax / DVB και ένα Carbonwax / επίστρωση ινών ρητίνης. Οι ίνες CW-DVB, DVB-Carbowen-PDMS, PDMS-DVB είναι τύπου προσρόφησης, ενώ οι ίνες PDMS των 100 μm (7 μm) και η PA είναι τύπου απορρόφησης [30].

Για τη επιλογή του σωστού επικαλυπτικού στρώματος, χρησιμοποιείται ο γενικός κανόνας 'όμοιο διαλύει όμοιο'. Τα PDMS συνήθως είναι η πρώτη επιλογή. Είναι πολύ γερά και υδάτινα στρώματα και χρησιμοποιούνται σαν σταθερή φάση στον GC και είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασίες που φτάνουν και τους 300°C. Αυτά τα στρώματα δεν είναι πολωμένα και έχουν καλά αποτελέσματα σε μη πολωμένες ενώσεις. Πολύ λεπτά στρώματα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που πρέπει να έχουμε μεγάλη ευαισθησία. Ο χρόνος εκχύλισης είναι μικρότερος σε πιο λεπτά στρώματα και έχουμε μικρότερους συντελεστές κατανομής στα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε [30].

Η ίνα PA δείχνει μεγάλη σταθερότητα σε πολικές ενώσεις όπως είναι ο φαινόλες και τα πολικά μικροβιοκτόνα. Το PA είναι ένα στερεό πολυμερές, όμως οι χρόνοι ισορροπίας είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τις υγρές ίνες PDMS. Τα στρώματα ανάμεικτης φάσης είναι καλύτερα για πτητικές ενώσεις. Η απορρόφηση αυτών των ινών είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με του PDMS. Όταν αλλάζουμε από PDMS σε Carbonwax χρησιμοποιώντας στρώματα ανάμεικτης φάσης περισσότερα πολικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε μπορούν να εκχυλιστούν όπως οι αλκοόλες και οι κετόνες [30].

Στην πραγματικότητα, οι ίνες απορροφητικού τύπου περιέχουν υγρά σώματα σαν φάσεις, τα οποία περιέχουν πόρους ή σχεδιασμένες επιφάνειες. Οι μικροί και οι μέτριοι πόροι μπορούν τέλεια να συγκρατήσουν μικρά και μέτρια συστατικά. Μεγάλοι πόροι, οι οποίοι βρίσκονται κυρίως στη επιφάνεια του υλικού, βοηθούν σημαντικά στην παγίδευση των συστατικών που οφείλεται στις δυνάμεις Van Der Vals και στους δεσμούς υδρογόνου [29].

Πίνακας 5

Ιδιότητες Ορισμένων επικαλυπτικών Ινών του Εμπορείου

Όνομα	Τύπος Ίνας	
7μm PDMS	Απορροφητικές	Μη-Πολική
100μm PDMS	Απορροφητικές	Μη-Πολική
85μm PA	Απορροφητικές	Πολική
65μm PDMS-DVB (Ευκίνητη και Σταθερή)	Προσροφητικές	Διπολική
50-30 μm DVB-Carboxen- PDMS (Ευκίνητη και Σταθερή)	Προσροφητικές	Διπολική
70 μm CW-DVB (Ευκίνητη και Σταθερή)	Προσροφητικές	Πολική

Σημαντικός παράγοντας για την απόδοση της εκχύλισης είναι ο λόγος κατανομής (ο λόγος της μάζας του δείγματος που εκχυλίζεται, προς το ολικό περιεχόμενο της δοσμένης ένωσης στο δείγμα του νερού) . Αυτή η παράμετρος επιτρέπει τον υπολογισμό της συγγένειας των αναλυτών με το επίστρωμα της ίνας και καθιστά δυνατή την επιλογή της καλύτερης ίνας για την εκχύλιση των αναλυτών[19].

Πειράματα με την 75 μm Carbowax-PDMS, έδειξαν ότι δεν είναι κατάλληλη για την εκχύλιση των περισσότερων φθαλικών ενώσεων. Αυτή η ίνα είναι καλή για την εκχύλιση αέριων και ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος (<5 ατόμων άνθρακα) και μόνο των φθαλικών που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος. Επίσης ίνες που περιέχουν πολυδιμεθυλοσιλοξανιο έχουν μεγαλύτερους χρόνους απορρόφησης από ότι οι άλλες ίνες. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι οι πολικές ίνες PA, είχαν καλύτερα αποτελέσματα στα φθαλικά από ότι οι μη πολικές ίνες. Γενικά, οι PA ίνες, έχουν πολύ καλή σχέση με τις αρωματικές ενώσεις, όπως οι φθαλικές ενώσεις [30].

Πρόσφατα αναφέρθηκε ότι η διαδικασία εκχύλισης με SPME, με ίνες που περιέχουν τα πολυμερή carbowax και διβινυλβενζίνη, επιτυγχάνεται μέσω της προσρόφησης, ενώ με PDMS και PA ίνες τα συστατικά εκχυλίζονται μέσω της απορρόφησης. Η προσρόφηση είναι πιο επιλεκτική από ότι η απορρόφηση, έτσι η ποσότητα των συστατικών που εκχυλίζεται με ίνες carbowax και DVB μπορεί να μην επηρεάζεται από την σύσταση του δείγματος, ειδικά όταν αναλύονται αληθινά δείγματα νερού [30].

Κατά την διαδικασία εκχύλισης στην οποία χρησιμοποιούνται τέτοιες ίνες, τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε μεταναστεύουν μέσα και έξω από την επίστρωση χωρίς να υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσά τους. Η ικανότητα της επίστρωσης να διατηρεί και να απελευθερώνει τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, βασικά εξαρτάτε από το πάχος της επίστρωσης και το μέγεθος αυτών των συστατικών. Το πάχος και η πολικότητα της επίστρωσης καθορίζουν ποια από τα συστατικά συγκρατούνται [29].

Τα φθαλικά μικρής μοριακής μάζας και οι υδρογονάνθρακες με μια αλυσίδα από ένα ως τέσσερα άτομα άνθρακα, δηλ. DMP, DEP και DBP, έχουν καλύτερη εκχύλιση από DVB-Carboxen-PDMS ίνες (πίνακας 3). Αυτό οφείλεται στην φύση του πορώδους των φάσεων του Carboxen και του DVB, δηλ. στο πορώδες μικρών και μεσών πόρων τα οποία παγιδεύουν μικρά μόρια. Οι ίνες CW-DVB είναι επίσης ιδανικές για την εκχύλιση των DMP και DEP από υδάτινα διαλύματα και οι ίνες απορροφητικού τύπου (δηλ. η PDMS των 100μm και η PA των 85μm) εκχυλίζουν το DBP εξίσου αποδοτικά [30].

Πίνακας 6

Σύγκριση αποδόσεων εκχύλισης φθαλικών που αποκτήθηκαν από διαφορετικές επικαλύψεις ινών.

Ένωση	Απόδοση Εκχύλισης(%)					
	7μm PDMS	100μm PDMS	65μm PDMS-DVB	50-30 μm DVB-Carboxen-PDMS	85μm PA	70 μm CW-DVB
DMP	0.2	0.26	0.48	3.94	0.42	2.97
DEP	0.04	0.89	1.4	12.5	1.42	5.52
DBP	2.99	29.15	18.7	34.46	28.66	27.5
BBP	3.48	49.11	43.55	41.66	45.75	59.31
DEHP	6.38	4.31	1.48	3.71	2.93	3.53
DOP	2.14	1.55	1.77	1.26	1.42	3.65
DNP	2.16	1.96	2.32	1.9	1.2	1.5

* Συνθήκες Εκχύλισης: Συγκεντρώσεις φθαλικών ενώσεων σε φιαλίδια υδάτινων δειγμάτων των 5ml 10 μg/l, Χρόνος εκχύλισης 45 λεπτά, θερμοκρασία δειγματοληψίας 25°C, Ρυθμός ανάδευσης 1000 στροφές το δευτερόλεπτο.

Το BBP ένα φθαλικό με μοριακή μάζα μεγαλύτερη από τις ενώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως εκχυλίθηκε με πορώδης στερεά επικαλυπτικά στρώματα ινών CW-DVB, τα οποία αρχικά προσδιορίστηκαν από τις ιδιότητες της επιφάνειας του DVB, αλλά όλες οι ίνες (εκτός από την PDMS των 7μm) είναι πολύ καλές για την εκχύλιση του BBP. Οι ίνες με επιφάνεια DVB είναι καλά επίσης για την εκχύλιση του DOP, ένα φθαλικό με οκτώ άτομα άνθρακα πλαϊνή αλυσίδα. Για το φθαλικό δι-νονυλ, η ίνες DVB-PDMS φαίνεται να είναι οι καλύτερες. Οι ίνες με φάση PDMS είναι οι πλέον αρμόδιες για το DEHP και κάτω από τις συνθήκες που έχουν δοθεί (χωρίς ισορροπία) η PDMS των 7μm έχει την καλύτερη εκχύλιση για αυτό (περισσότερο από 6%) [31].

Έτσι αν υποθέσουμε σαν κριτήριο επιλογής την αποδοτικότητα της SPME, τα φθαλικά στο υπό δοκιμή μίγμα μπορεί να προσδιοριστεί με διαφορετικές ίνες και αυτές είναι ίνες που περιέχουν φάση DVB [31].

Η απόδοση της εκχύλισης είναι μια σημαντική παράμετρος στην επιλογή της επίστρωσης της ίνας. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας. Ο πίνακας 6 παρουσιάζει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων για τις παραπάνω ίνες. Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα φθαλικά, η χαμηλότερη τιμή του RSD σε σύγκριση με άλλες ίνες αποκτάται από ίνες CW-DVB και ήταν ανάμεσα σε 4.4% (DBP) και 28.3% (DEHP). Αυτές είναι οι ίνες που μπορούν να προταθούν για την SPME στην περίπτωση των φθαλικών [31].

Πίνακας 7.

Επαναληψιμότητα των Μετρήσεων για Ορισμένες Ίνες του Εμπορείου

Φάση SPME	RSD (% , n=5-7)						
	DOP	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNP
7μm PDMS	43.3	17.4	15.3	4.3	13.2	40.5	35.7
100μm PDMS	22.2	16.2	78.8	27.1	25.2	16.9	14.1
85μm PA	40.5	18.8	20.4	7.5	16.5	39.7	34.8
65μm PDMS-DVB	33.1	11.3	17.0	21.0	21.6	43.9	31.7
50-30 μm DVB Carboxen-PDMS	26.9	25.7	24.7	15.8	19.2	28.3	36.4
70 μm CW-DVB	15.1	15.4	12.0	4.4	7.4	28.3	15.6

2.8 Βελτιστοποίηση Συνθηκών Τεχνικής SPME

2.8.1 Εισαγωγή

Ανάλογα με το περιεχόμενο του δείγματος, την πτητικότητα των συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε, και τη σχέση τους με τη μήτρα του δείγματος, θα πρέπει να επιλέγεται η μέθοδος εκχύλισης. Γενικά υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνικές έκθεσης: υπερκείμενου χώρου ή αέρα, απευθείας δειγματοληψία από την υδατική φάση και απευθείας έκθεση χρησιμοποιώντας εκχύλιση προστατευμένη με μεμβράνη. Μπορούν να μελετηθούν για πολύ πτητικές ενώσεις (VOC's) όπως το BTEX ή τα καθαρισμένα δείγματα που παίρνονται άμεσα από τον αέρα ή η δειγματοληψία υπερκείμενου χώρου [19].

Ο υπερκείμενος χώρος προτιμάται λόγω των γρηγορότερων χρόνων ισορροπίας. Μεγαλύτερη επιλεκτικότητα υπάρχει όταν πρόκειται για ανάλυση βρώμικων δειγμάτων. Καθαρά υδάτινα δείγματα όπως τα υπόγεια νερά μπορούν να εχυλισθούν με τη μέθοδο απευθείας εκχύλισης, όταν πρόκειται για εκχύλιση ημί- και καθόλου πτητικών ενώσεων. Για πολύ βρώμικα δείγματα η ίνα μπορεί να προστατευθεί, με την χρησιμοποίηση μεμβράνης. Ο πίνακας 7 συγκεντρώνει όλα τα κριτήρια για την σωστή επιλογή του στρώματος της ίνας [19].

Σε υδάτινα δείγματα , πολλές πολικές ενώσεις όπως ισχυρά οξέα και βάσεις είναι πολύ δύσκολο να εκχυλισθούν. Η αύξηση της τιμής του pH και η προσθήκη αλατιού μπορούν να βοηθήσουν ώστε να εκχυλισθούν αυτές οι ενώσεις οι οποίες έχουν υψηλή σχέση με την μήτρα του δείγματος [19].

Πίνακας 8

Κριτήρια επιλογής του τρόπου δειγματοληψίας		
Τρόπος δειγματοληψίας	Ιδιότητα συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε,	Μήτρες δειγμάτων
Απευθείας	Μέτρια και χαμηλή πτητικότητα	Αέρινα δείγματα υδάτινα(απλά κατά προτίμηση)
Υπερκείμενου χώρου	Υψηλή ως μέτρια πτητικότητα	Υδάτινα (περιλαμβάνονται τα πολύπλοκα) εδαφικά
Προστασία με μεμβράνη	Χαμηλή πτητικότητα	Πολύπλοκα δείγματα

2.8.2 Εξεταζόμενοι Παράμετροι κατά τη Διάρκεια της Εκχύλισης

2.8.2.1 Ανάδευση

Η διαδικασία διάχυσης στον αέρα είναι πολύ γρήγορη και περιορίζεται μόνο από τη διάχυση στο επικαλυπτικό στρώμα, σε σύγκριση με τη διάχυση στο νερό. Πολλά πτητικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, φτάνουν σε ισορροπία μέσα σε 5 λεπτά όταν το δείγμα παίρνεται από τον αέρα ή το νερό. Η ισορροπία για ημιπτητικές ενώσεις, χρησιμοποιώντας απευθείας έκθεση της ίνας στο υδατινό σώμα, χρειάζεται ως 2 ώρες κάτω από σταθερές συνθήκες απορρόφησης. Ο χρόνος ισορροπίας μειώνεται σημαντικά όταν εφαρμόζουμε ταραχή κατά τη διαδικασία εκχύλισης [19].

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας ανάδευσης καθορίζει τον χρόνο ισορροπίας σε υδάτινα δείγματα. η μαγνητική ανάδευση είναι η πιο κοινή τεχνική ανάδευσης. Ωστόσο, κάποιος πρέπει να διασφαλίσει ότι η ταχύτητας περιστροφής στη ράβδο ανάδευσης θα είναι σταθερή και το plate της βάσης είναι θερμικά απομονωμένο από το μπουκαλάκι που περιέχει το δείγμα. Αν αυτό δεν συμβεί, η θέρμανση του δείγματος μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την όχι καλή ακρίβεια [19].

Η δειγματοληψία στον υπερκείμενο χώρο είναι πολύ γρήγορη και η μαγνητική ανάδευση δεν μπορεί να επηρεάσει τη διάχυση από τον υπερκείμενο χώρο στην ίνα, όμως, όταν η συγκέντρωση στον υπερκείμενο χώρο μειώνεται σημαντικά από την

έκθεση στην ίνα της SPME, η μεταφορά μάζας μεταξύ του υδάτινου δείγματος και του υπερκείμενου χώρου καθυστερεί τη διαδικασία διάχυσης[19].

Η ανάδευση διευκολύνει την ισορροπία μεταξύ του υπερκείμενου χώρου και της υδατικής φάσης κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας της SPME, για αυτό μειώνεται η ελάττωση της συγκέντρωσης του υπερκείμενου χώρου. Οι εναλλακτικές οι οποίες θα αναλυθούν με λεπτομέρεια παρακάτω θα πρέπει να θεωρηθούν ειδικά για αυτοματοποιημένα ή on-line συστήματα όπως η ταλάντωση της ίνας και ο σχεδιασμός κελιού απευθείας ροής τα οποία διευκολύνουν τη γραμμική ροή στην επιφάνεια της ίνας. Η τεχνική ανάδευσης της ίνας εφαρμόστηκε από τη Varian στην νέα αυτόματη δειγματοληψία ταραχής SPME για GC [19].

2.8.2.2 Επικαλυπτικά Στρώματα

Πολλά υλικά είναι διαθέσιμα από την Supelco, για την χρησιμοποίησή τους ως επικαλυπτικά στρώματα. Υπάρχουν τρία διαφορετικά PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) films διαφορετικού πάχους (7, 30, 100 μm), ένα PA (πολυακρυλένιο) 85 μm , ένα DVB (PDMS) / διβινυλοβενζίνιο, ένα 75 μm καρβοξιδίου / PDMS, ένα Carbonwax / DVB και ένα Carbonwax / επίστρωση ινών ρητίνης. Για τη επιλογή του σωστού επικαλυπτικού στρώματος, χρησιμοποιείται ο γενικός κανόνας 'όμοιο διαλύει όμοιο' [19].

Τα PDMS συνήθως είναι η πρώτη επιλογή. Είναι πολύ γερά και υδάτινα στρώματα και χρησιμοποιούνται σαν σταθερή φάση στον GC και είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασίες που φτάνουν και τους 300°C. Αυτά τα στρώματα δεν είναι πολωμένα και έχουν καλά αποτελέσματα σε μη πολωμένες ενώσεις. Πολύ λεπτά στρώματα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που πρέπει να έχουμε μεγάλη ευαισθησία. Ο χρόνος εκχύλισης είναι μικρότερος σε πιο λεπτά στρώματα και έχουμε μικρότερους συντελεστές κατανομής στα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε [19].

Η ίνα PA δείχνει μεγάλη σταθερότητα σε πολικές ενώσεις όπως είναι ο φαινόλες και τα πολικά μικροβιοκτόνα. Το PA είναι ένα στερεό πολυμερές, όμως οι χρόνοι ισορροπίας είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τις υγρές ίνες PDMS. Τα στρώματα ανάμεικτης φάσης είναι καλύτερα για πτητικές ενώσεις. Η απορρόφηση αυτών των ινών είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με του PDMS. Όταν αλλάζουμε από PDMS σε Carbonwax χρησιμοποιώντας στρώματα ανάμεικτης φάσης περισσότερα πολικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε μπορούν να εκχυλιστούν όπως οι αλκοόλες και οι κετόνες [19].

2.8.2.3 Βελτιστοποίηση των Συνθηκών Εκχύλισης

Για να πετύχουμε μεγάλη ακρίβεια στην μέθοδο SPME οι συνθήκες περιλαμβανομένου τη θερμοκρασία, Ph, συγκέντρωση αλατιού, όγκος δείγματος και ο χρόνος εκχύλισης θα πρέπει να είναι καθορισμένες. Αυτό είναι πιο σημαντικό εάν πρέπει να αναλυθούν αληθινά δείγματα, όπως τα επιφανειακά νερά, όπου αυτές οι παράμετροι μπορεί ποικίλουν [19].

A. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία επηρεάζει και την ευαισθησία αλλά και την κινητική της εκχύλισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης προκαλεί και μια αύξηση και στην παραγωγή της εκχύλισης, αλλά ταυτόχρονα και μια μείωση στη σταθερή διανομή. Η θερμοκρασία και κυρίως ο έλεγχος της είναι πολύ σημαντικά για ανάλυση αέρα και υπερκείμενου χώρου. Μια εσωτερικά θερμαινόμενη ίνα συσκευής SPME έχει εφαρμοστεί από τον Zhang et al., η οποία αποτρέπει τη απώλεια ευαισθησίας [19].

Αυτή η συσκευή δεν είναι διαθέσιμη στο εμπόριο και μειώνει την επιλεκτικότητα του επικαλυπτικού στρώματος τις ίνες. Η συσκευή λειτουργεί σαν 'δάκτυλο ψύξης' που οδηγεί σε συνθήκες εξαντλητικής εκχύλισης [19].

B. Προσθήκη Άλατος

Η προσθήκη άλατος όπως το NaCl και NaSO₄ μπορεί είτε να αυξήσει είτε να μειώσει την ποσότητα που εκχυλίζεται ανάλογα με την συγκέντρωση της ένωσης και του αλατιού. Γενικά, η ποσότητα που εκχυλίζεται αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης αλατιού στην υδατική φάση και την αυξημένη πολικότητα της ένωσης. Η ευαισθησία μπορεί να αυξηθεί σημαντικά για πολικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε όπως τα παράγωγα τριαζίνης με ένα παράγοντα που φτάνει ως δέκα. Ενώ στις πρώτες δημοσιεύσεις συνιστούσαν χρήση ως και 30% w/v σε NaCl, πρόσφατα παρατηρήθηκε ότι τόσο μεγάλα ποσοστά άλατος μπορεί μεν να προάγουν την εκχύλιση των ουσιών αλλά καταστρέφουν ταχύτερα την ίνα [19].

Γ. Αλλαγή του pH

Οι ισορροπίες διαχωρισμού στην υδατική φάση επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση του pH. Η αύξηση του pH της υδατικής φάσης μπορεί να βελτιώσει την ευαισθησία για συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε όπως οξέα και βάσεις. Η μείωση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των βάσεων που υπάρχουν στο δείγμα [19].

Στην πράξη, είναι πολύ δύσκολο να επιτύχουμε μεγάλη αλλαγή στο pH στην διάχυση άμεσης προσέγγισης αφού το πολύ υψηλό αλλά και το πολύ χαμηλό pH καταστρέφει το επικαλυπτικό στρώμα. Ένα τυπικό εύρος για τις τιμές του pH είναι 2 ως 10. η κατάλληλη ουσία που θα διατηρεί το pH θα πρέπει να χρησιμοποιείται για να εξασφαλίζει υψηλή ικανότητα αναπαραγωγής εάν βασικές και όξινες ενώσεις υπάρχουν στο διάλυμα [19].

2.8.2.4 Όγκος Διαλύματος

Ο όγκος του διαλύματος θα πρέπει να επιλέγεται ανάλογα με την υπολογισμένη σταθερά κατανομής K_{fs} . Όπως εκφράζεται στην εξίσωση (1) η ευαισθησία επηρεάζεται από τον όγκο του δείγματος εάν ο συντελεστής κατανομής του συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε, είναι πολύ μεγάλος. Ένας μεγάλος όγκος δείγματος (10ml) θα

πρέπει να χρησιμοποιείται για διαχυμένες ενώσεις που έχουν μεγάλους συντελεστές κατανομής [19].

Επιπλέον, λεπτά επικαλυπτικά στρώματα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για την μείωση του χρόνου ισορροπίας για αυτά τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε. Για να αυξήσουμε την ευαισθησία της εκχύλισης υπερκείμενου χώρου ο όγκος της αέριας φάσης πρέπει να ελαχιστοποιείται. Πολύ πτητικές ενώσεις θα συσσωρεύονται στον υπερκείμενο χώρο, με συνέπεια μια σημαντική απώλεια στην ευαισθησία όταν ο όγκος του υπερκείμενου χώρου είναι μεγάλος. Επιπλέον, ένας ακριβής υπολογισμός του όγκου είναι αναγκαίος εάν η τιμή των K πρέπει να προσδιοριστούν [19].

2.9 Τεχνικές Εκρόφησης

Δύο τεχνικές εκρόφησης χρησιμοποιούνται στην SPME για τη μεταφορά της ποσότητας που απορροφάται από το στρώμα επίστρωσης της ίνας σε μια χρωματογραφική στήλη για προσδιορισμό και διαχωρισμό. Για συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία, η ίνα εκτίθεται στην θερμασμένη υποδοχή που γίνεται η ένεση ενός αέριου χρωματογράφου και η θερμική εκρόφηση απελευθερώνει τα συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, από την ίνα. Όταν έχουμε συνδυασμό με HPLC, η ίνα τοποθετείται σε ένα μικρό θάλαμο εκρόφησης, ένα μικρό κομμάτι σωλήνα HPLC, όπου η εκρόφηση σε ένα οργανικό διαλύτη απελευθερώνει τις ενώσεις από το επικαλυπτικό στρώμα [19].

2.9.1 Θερμική εκρόφηση σε Αέριο Χρωματογράφο

Μια στενή ένθετη τρύπα χρειάζεται για να έχουμε γρήγορη εκρόφηση αν χρησιμοποιούμε εγχυτήρα λιγότερης διάσπασης ή έναν εγχυτήρα με διάφραγμα τον οποίο μπορούμε να προγραμματίσουμε. Επιπλέον μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε καυτή έγχυση σε στήλη. Η στενή ένθετη τρύπα διατηρεί μια πολύ γραμμική ροή γύρω από το επικαλυπτικό στρώμα κατά τη διάρκεια τις εκρόφησης, μειώνοντας έτσι τον χρόνο εκρόφησης [19].

Θα πρέπει να εφαρμόζεται η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία η οποία είναι υποκείμενη για τις ενώσεις που θέλουμε να αναλύσουμε και του επικαλυπτικού στρώματος, έτσι ώστε να πετύχουμε γρήγορη μεταφορά των συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε. Η ζώνη εγχύσεων μπορεί να ακονιστεί με τη χρησιμοποίηση μιας λεπτής στήλης film, κρουοσυγκεντρωτικού, ή ενός διάκενου διατήρησης [19].

Η κρουοπαγίδευση είναι αναγκαίο για ένα περιορισμένο αριθμό εφαρμογών. Γενικά, 1μm πάχος λεπτής στήλης είναι επαρκής για τον ακονισμό της ζώνης εγχύσεων για πτητικές οργανικές ενώσεις. Η ίνα θα πρέπει να εκτίθεται αμέσως μετά την είσοδο στο ένθετο και να τοποθετείται στο θερμασμένο μέρος του εγχυτή (βάθος). Η πιθανή συμμεταφορά άγνωστων ενώσεων, με υψηλής συγγένειας με την ίνα, κάτι το οποίο ισχύει σε αληθινά δείγματα, μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα εάν χρησιμοποιήσουμε διαχωριστικό ή λιγότερο διαχωριστικό εγχυτή [19].

Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με την λιγότερο διαχωριστική μέθοδο. Ύστερα από την εκρόφηση των ενώσεων που θέλουμε να αναλύσουμε, η ίνα συνεχίζει να είναι

τοποθετημένη στον εκχυστή για ένα πρόσθετο χρονικό διάστημα, κατά το οποίο ο εκχυστής δουλεύει σε διαχωριστική φάση (εκκαθάριση ανοιχτεί) [19].

2.9.2 Εκρόφηση με διαλύτη στην Υψηλής Απόδοσης Υγρή Χρωματογραφία

Για την χειροκίνητη SPME/HPLC η εμπορική κοινή επιφάνεια είναι από πρόσφατα διαθέσιμη από την Supelco. Βασίζεται στον αρχικό σχεδιασμό που χρησιμοποιήθηκε στον συνδυασμό SOME με HPLC (με έγχυση με βρόγχους). Η επιλογή κατάλληλου διαλύτη και η ροή, καθορίζουν την διαδικασία εκρόφησης. Η χειροκίνητη SPME / HPLC κοινή επιφάνεια χρησιμοποιεί την αρχική σύνθεση της κινητής φάσης για την εκρόφηση. Το ποσοστό γραμμικής ροής θα πρέπει να μεγιστοποιείται με την επιλογή μικρού σωλήνα ID. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, μια και το ογκομετρικό ποσοστό ροής στην HPLC είναι πού μικρό [19].

Το κύριο μειονέκτημα για αυτή τη μέθοδο έγχυσης είναι η συμμεταφορά, η οποία είναι συνήθως σχετική με τις συνθήκες εκρόφησης. Η δύναμη της εξαγωγής, της αρχικής σύνθεσης των εξαγόμενων (eluent), δεν είναι επαρκής για την ποσοτική εκρόφηση των απορροφημένων συστατικών που θέλουμε να αναλύσουμε για παράδειγμα όταν έχουμε PAH's. Η θέρμανση της κοινής επιφάνειας μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της κατευθυντήριας δύναμης στην εκρόφηση, αλλά αυτό περιορίζεται από την θερμική σταθερότητα των ενώσεων που στοχεύουμε. Επίσης μπορούμε να γεμίσουμε τον θάλαμο εκρόφησης με οργανικό διαλύτη, ο οποίος αυξάνει την δύναμη της εκρόφησης. Όμως, η διεύρυνση των κορυφών μπορεί να αυξηθεί επίσης [19].

Ένας ολοκληρωτικός διαχωρισμός του βήματος εκρόφησης του δείγματος, από την μεταφορά στην στήλη HPLC μπορεί να βοηθήσει στο να ξεπεράσουμε αυτές τις επιρροές. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιείται στο αυτόματο σύστημα, μέσα σε σωλήνα, SPME που θα συζητηθεί παρακάτω. Η εικόνα 4 μας δείχνει τη προετοιμασία των οργάνων, για την χειροκίνητη SPME/HPLC κοινή επιφάνεια. Η εμπορική έκδοση έχει πολύ μικρή διαφορά από αυτές. Ο αριθμός των διαφορετικών ινών που είναι διαθέσιμες, είναι περιορισμένες. Το επικαλυπτικό στρώμα που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να είναι αυστηρά ακίνητο για να προστατευθεί κατά τη διάρκεια του βήματος εκρόφησης. Διασυνδεδεμένα film είναι πολύ σταθερά κατά την εκρόφηση, όταν εκτίθεται σε οργανικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη [19].

Μέχρι τώρα, περιορισμένος αριθμός υλικών επικαλυπτικού στρώματος που είναι διαθέσιμα για SPME/HPLC, τηρεί αυτά τα κριτήρια. Η 7 μm PDMS ίνα δείχνει μεγάλη σχέση με ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους όπως τα PAH's. Αυξάνοντας την θερμοκρασία εκρόφησης (θερμασμένη κορδέλα περικυκλώνει το θάλαμο εκρόφησης) μειώνει τη συμμεταφορά η οποία συχνά προσδιορίζεται σε PAH's για θερμοκρασίες περιβάλλοντος [19].

Η 50 μm πρότυπη ίνα ρητίνης carowax είναι πολύ αποδοτική για πολικά συστατικά που θέλουμε να αναλύσουμε, όπως οι πολικές καρβαμίδες. Οι ίνες PDMS παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και ικανοποιητική τραχύτητα [19].

3.1 Εισαγωγή

Η χρωματογραφία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού ενός μίγματος ενώσεων (διαλυτές ουσίες) στα επιμέρους συστατικά. Με το χωρισμό του δείγματος στα επιμέρους συστατικά, είναι ευκολότερο να προσδιοριστεί και να μετρηθεί το ποσό των διάφορων τμημάτων δειγμάτων. Υπάρχουν πολυάριθμες χρωματογραφικές τεχνικές και αντίστοιχα όργανα [B].

Η χρωματογραφία αερίου (GC) είναι μια από αυτές τις τεχνικές. Υπολογίζεται ότι 10-20% των γνωστών ενώσεων μπορεί να αναλυθεί από την GC. Για να είναι κατάλληλη για την ανάλυση με Αέρια Χρωματογραφία, μια ένωση πρέπει να έχει την ικανοποιητική πτητικότητα και τη θερμική σταθερότητα. Εάν όλα ή μερικά από τα μόρια των συστατικών είναι στη φάση αερίου ή ατμού στους 400 - 450 °C ή λιγότερο και δεν αποσυνθέτονται σε αυτές τις θερμοκρασίες, μπορούν πιθανώς να αναλυθούν από την Αέρια Χρωματογραφία. Υπάρχουν πολλές σειρές Αέριας Χρωματογραφίας που είναι πολύ έξυπνες και ελκυστικές. Δείτε το σχήμα κατωτέρω [B].



Εικόνα 9. Αέριοι Χρωματογράφοι

Έχουν περάσει σχεδόν 50 έτη από την περιγραφή του Mikhail Tswett της χρωματογραφίας. Η πρόταση να χρησιμοποιηθεί ένα αέριο ως κινητή φάση έγινε από τους Martin και Synge το 1941, αλλά δεν εφαρμόστηκε μέχρι την εργασία των James και Martin (1952) στην χρωματογραφία αερίου-υγρού και την εργασία των Cremer και Prior (1951) και Cremer και Möller (1951) στην χρωματογραφία αερίου-στερεού [B].

Από τότε, η χρωματογραφία αερίου έχει αναπτυχθεί γρήγορα, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '60 και η χρήση της τεχνικής έχει εφαρμοστεί σχεδόν σε κάθε τομέα των αναλυτικών και βιοχημικών ερευνών. Η εισαγωγή των χημικά συνδεδεμένων λιωμένων τριχοειδών στηλών πυριτίου ήταν μια πολύ πρόσφατη καινοτομία στη χρωματογραφία αερίου, που αναφέρθηκε συχνότερα στη χρωματογραφία αερίου υψηλής ανάλυσης (HRGC) [B].

Οι υβριδικές τεχνικές, κυρίως αυτές που χρησιμοποιούν ένα μαζικό φασματομέτρο σαν ανιχνευτή (GC-MS), έχουν προσθέσει μια περαιτέρω διάσταση στην ανάλυση της Αέριας Χρωματογραφίας επιτρέποντας την ταχεία αναγνώριση ενός μίγματος ενώσεων [B].

Στις τελευταίες δύο δεκαετίες, έχουν γίνει πολλές αλλαγές και βελτιώσεις στα όργανα της Αέριας Χρωματογραφίας που έχουν εμφανιστεί στην εμπορική αγορά. Στη δεκαετία του '70, οι ηλεκτρονικοί ολοκληρωτές και τα βασισμένα σε υπολογιστή συστήματα επεξεργασίας δεδομένων έγιναν κοινά. Στην δεκαετία του '80 βλέπουμε τους υπολογιστές να χρησιμοποιούνται για τον αυτόματο έλεγχο των περισσότερων παραμέτρων των οργάνων, όπως η θερμοκρασία στηλών, τα ποσοστά ροής, η πίεση του σημείου εισαγωγής και η έγχυση δειγμάτων [B].

Σήμερα η Αέρια Χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως ουσιαστικό αναλυτικό εργαλείο για ένα ευρύ φάσμα των βιομηχανιών και των εφαρμογών συμπεριλαμβανομένης της έρευνας, του ποιοτικού ελέγχου, και της περιβαλλοντικής δοκιμής. Πάνω από 30 κατασκευαστές οργάνων (στην Κορέα, 2-3 επιχειρήσεις) προσφέρουν περίπου 130 διαφορετικά μοντέλα εξοπλισμού για την αέρια χρωματογραφία με δαπάνες που ποικίλλουν από ίσως 1.500 έως 40.000 Euro [B].

Αν και η άμεση ανάλυση περιορίζεται στις ενώσεις με μοριακό βάρος μέχρι 400 - 500, τα παράγωγα των μη-πτητικών υλικών και των μεταλλικών συγκροτημάτων, μπορούν εύκολα να αναλυθούν. Εντούτοις, όλες οι μορφές χρωματογραφίας αερίου είναι αποδοτικότερες από πολλές απόψεις από την υγρή χρωματογραφία όπου ένα υγρό είναι η κινητή φάση, λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών γνωρισμάτων που παρέχονται από το χαμηλό ιξώδες και υψηλή διάχυση των αερίων [B].

Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιήσει υγρή ή στερεή στατική φάση. Τα συστατικά (αναλυτές) διαχωρίζονται μέσω της διαφορικής τους διανομής μεταξύ των δύο φάσεων. Ο χρόνος παραμονής κάθε συστατικού εξαρτάται από την πτητικότητα του και από την ποσότητα αλληλεπίδρασης με την στατική φάση. Η πτητικότητα μπορεί να αυξηθεί και ο χρόνος παραμονής να μειωθεί με θέρμανση της στήλης από 50-300 °C [B].

Ο τελικός διαχωρισμός ανάμεσα στα συστατικά του δείγματος επηρεάζεται από τη στατική φάση της στήλης, τη δομή της ένωσης, τη θερμοκρασία του φούρνου, καθώς επίσης μπορεί να επιδράσουν έμμεσα οι διαστάσεις της στήλης και το φέρον αέριο που τη διατρέχει. Ενδεχομένως το GC να φαίνεται σύνθετο και πολύπλοκο μηχανήμα, είναι παρόλα αυτά σχετικά απλό στη χρήση του δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα [B].

3.2 Θεωρία Χρωματογραφίας

3.2.1 Διαχωριστική Ικανότητα ή Εκλεκτικότητα

Είναι η ικανότητα μιας χρωματογραφικής στήλης να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μείγματος με παρόμοιο χημικό χαρακτήρα και αποτελεί το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό της. Όταν οι ενώσεις του δείγματος έχουν τέτοια δομή ώστε να αλληλεπιδρούν με την στατική φάση σε διαφορετικό βαθμό η κάθε μια, τότε εξέρχονται από τη στήλη σε διαφορετικούς χρόνους και ο διαχωρισμός είναι ικανοποιητικός [36],

Η βελτίωση της διαχωριστικής ικανότητας πραγματοποιείται μέσω της αύξησης του χρόνου Δt μεταξύ δύο κορυφών και μέσω ελάττωσης του πλάτους W της κορυφής έκλουσης. Το πλάτος της κορυφής W , μετριέται μεταξύ των τομών των εφαπτόμενων με τη γραμμή βάσης [36].

Η πολικότητα της στατικής φάσης επηρεάζει επίσης τον διαχωρισμό των ενώσεων του δείγματος, αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο η εκλεκτικότητα. Αν μια πολική και μία μη πολική φάση δίνουν το ίδιο επιθυμητό αποτέλεσμα τότε προτιμάται πάντα μη-πολική φάση γιατί παρουσιάζει πλεονεκτήματα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών, είναι λιγότερο εύθραυστη, έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής και δίνει μικρότερο θόρυβο στο χρωματογράφημα. Πρέπει βέβαια να λαμβάνεται υπόψη ότι, όταν η πολικότητα της στατικής φάσης είναι παραπλήσια με αυτήν της ουσίας που αναλύεται, έχουμε τη μέγιστη χωρητικότητα της στήλης [36].

3.2.2 Μοριακές Δυνάμεις

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια μιας ουσίας και της στατικής φάσης είναι *διασποράς, δίπολου και δεσμός υδρογόνου*. Οι *δυνάμεις διασποράς* είναι μοριακές δυνάμεις μεταξύ μορίων στατικής φάσης και δείγματος, και είναι οι σημαντικότερες από τις υπόλοιπες γιατί εμφανίζονται πάντα. Οι *δυνάμεις δίπολου* εμφανίζονται όταν τα μόρια, και της στατικής φάσης και των συστατικών του δείγματος, είναι δίπολα. Τέλος, ο *δεσμός υδρογόνου* εμφανίζεται όταν υπάρχουν, στα μόρια της στατικής φάσης και του δείγματος, οι κατάλληλες ομάδες για τον σχηματισμό του. Η παρουσία των ομάδων αυτών είναι καθοριστική για την εμφάνιση δεσμού υδρογόνου, σε αντίθεση με τις δυνάμεις δίπολου, οι οποίες βασίζονται κυρίως στη δομή των μορίων [37].

3.2.3 Ιδανική Χρωματογραφία

Στην ιδανική χρωματογραφία οι ζώνες των συστατικών που ονομάζονται επίσης και κορυφές έκλουσης, δεν παρουσιάζουν τάση διεύρυνσης και επομένως η κατανομή κάθε συστατικού με το χρόνο ή τον όγκο στην έξοδο είναι η ίδια με την κατανομή στην είσοδο. Επειδή η κατανομή εισόδου είναι συνήθως μια οξεία συμμετρική κορυφή, στο ιδανικό χρωματογράφημα εμφανίζονται οξείες συμμετρικές κορυφές που είναι διαχωρισμένες μεταξύ τους, ακόμα και αν το δείγμα περιέχει πολλά συστατικά [36].

3.2.4 Μη Ιδανική Χρωματογραφία

Στην πραγματικότητα όμως, η χρωματογραφία δεν είναι ποτέ ιδανική και οι ζώνες των συστατικών, που στην είσοδο της στήλης είναι οξείες, διευρύνονται καθώς διέρχονται μέσα από τη στήλη [36].

Το φαινόμενο της διεύρυνσης έχει βασικές συνέπειες στη χρωματογραφία. Έτσι, γειτονικές κορυφές έκλουσης που αντιστοιχούν σε παραπλήσιες τιμές του K , δεν διαχωρίζονται τέλεια γιατί επικαλύπτονται. Ο μηχανισμός της διεύρυνσης των κορυφών έκλουσης έχει μελετηθεί από τη θεωρία των πλακών και τη θεωρία της ταχύτητας [36].

3.2.5 Η Θεωρία των Πλακών

Γίνεται η υπόθεση ότι μια χρωματογραφική στήλη αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό παρόμοιων τμημάτων ή θεωρητικών πλακών, σε καθένα από τα οποία υπάρχει ισορροπία. Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών N μιας στήλης προσδιορίζεται από το χρωματογράφημα, σύμφωνα με την εξίσωση [36].

Το N είναι αδιάστατο και για το λόγο αυτό τα IR και W πρέπει να μετρηθούν στις ίδιες μονάδες. Επίσης, δεν είναι συναρτήσει μόνο του τρόπου πλήρωσης, αλλά και της φύσης της ουσίας, της ταχύτητας ροής, της θερμοκρασίας, της μεθόδου εισαγωγής του δείγματος και άλλων μεταβλητών. Συνεπώς, το N είναι μόνο ένας προσεγγιστικός αριθμός χρήσιμος για συγκριτικούς σκοπούς και περιγράφει την απόδοση μιας στήλης. Για ορισμένο χρόνο συγκράτησης, όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του n , τόσο πιο στενές είναι οι κορυφές έκλουσης και τόσο πιο πολύ προσεγγίζεται η ιδανική συμπεριφορά [36].

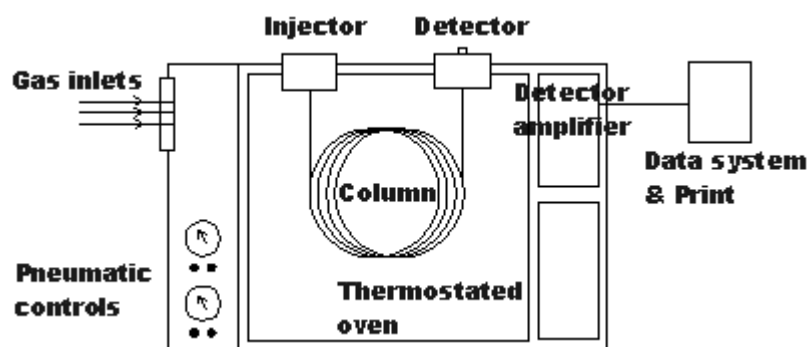
3.3 Η βασική συσκευή GC

Ο αέριος χρωματογράφος χρειάζεται ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος). Τα βασικά χαρακτηριστικά φαίνονται στο σχήμα. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο είτε με μια σύριγγα που τρυπάει έναν λεπτό ελαστικό δίσκο, αν είναι υγρό, είτε με μια ειδική βαλβίδα, εάν είναι αέριο [36].

Το φέρον αέριο μεταφέρει α συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα με το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δυο τελευταία μπορούν να θερμανθούν χωριστά [36].

Υπάρχουν αναρίθμητες τροποποιήσεις κάθε βασικού χαρακτηριστικού του αερίου χρωματογράφου, κι ένα πλήθος από όργανα είναι διαθέσιμα στο εμπόριο σε μια μεγάλη περιοχή τιμών, ανάλογα με τις εφαρμογές τους. Οι αέριοι χρωματογράφοι επιλέγονται με βάση την εφαρμογή τους στο συγκεκριμένο πρόβλημα, την ευελιξία τους, την ακρίβεια, την ευκολία επισκευής και την τιμή τους. Παρακάτω αναλύονται ξεχωριστά τα μέρη από τα οποία αποτελείται ένας αέριος χρωματογράφος [36].

Τα βασικά συστατικά των οργάνων για τη χρωματογραφία αερίου είναι διευκρινισμένα στο σχήμα 1 όπως "ο ανεφοδιασμός του φέροντος αερίου, το σύστημα εισαγωγής δειγμάτων, το σύστημα ανίχνευσης κ.λπ...". Αέρια Χρωματογραφία έχει μια αεριώδη κινητή φάση, το φέρον αέριο, μια στήλη που περιέχει τη στάσιμη φάση και έναν εγχυτήρα για την εισαγωγή δειγμάτων με ένεση συριγγών. Οι ανιχνευτές παράγουν ένα σήμα που απαιτεί έναν ενισχυτή για την παραγωγή για να παραγάγουν το χρωματογράφημα. Η συνοπτική περιγραφή του ρόλου κάθε συστατικού προετοιμάζεται όπως επόμενη [36].



Εικόνα 10. Διάγραμμα ενός αέριου χρωματογράφου

3.3.1 Το Φέρον Αέριο

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικός αδρανή, για παράδειγμα, το ήλιο, το άζωτο, το υδρογόνο και το αργό. Τα αέρια αυτά είναι σχετικά φτηνά, υπάρχουν στο εμπόριο και δεν είναι επικίνδυνα στη χρήση τους, εκτός από το υδρογόνο που είναι εύφλεκτο και απαιτεί ορισμένες προφυλάξεις [36].

Επίσης, επειδή είναι αδρανή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν (εκτός αν η πίεση είναι μεγάλη). Τα χαρακτηριστικά του ανιχνευτή είναι δυνατόν να ευνοούν μερικά αέρια έναντι άλλων. Για παράδειγμα, για ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας, προτιμάται η χρήση H_2 ή He λόγω της υψηλότερης θερμικής αγωγιμότητάς τους που επαυξάνουν την ευαισθησία [Γ].

Αέρια με τους μικρότερους συντελεστές διάχυσης είναι το H και το He και εμφανίζουν καλύτερη απόδοση διαχωρισμού σε σύγκριση με αέρια υψηλότερου μοριακού βάρους όπως τα Na , CO_2 και Ar . Ο λόγος του ιξώδους προς το συντελεστή διάχυσης πρέπει να είναι ελάχιστος για γρήγορες αναλύσεις, πράγμα που συμβαίνει με τα αέρια H_2 και He [B].

Έτσι ο συντελεστής κατανομής ενός συστατικού προσδιορίζεται αποκλειστικά από την πτητικότητα του στην ακίνητη φάση. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή, που πρέπει να ανιχνεύει τα συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραίωση. Για παράδειγμα, οι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας εργάζονται καλύτερα με υδρογόνο ή ήλιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις σαν φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο [B].

Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή. Η αγνότητα αερίου μεταφορέων πρέπει να είναι καλύτερη από 99,99% και 99,999% (αναφερόμενος ως βαθμός πέντε 9s ή 99,999). Το αέριο καθαρίζεται περαιτέρω με τη διάβαση μέσω μιας σειράς παγίδων για να αφαιρέσει τους μολυσματικούς παράγοντες, το μοριακό κόσκινο για την υγρασία, τον ξυλάνθρακα για τους υδρογονάνθρακες και την παγίδα οξυγόνου για να αφαιρέσει το O₂. Η δίοδος του φέροντος αερίου μέσα από παγίδα από ζεόλιθο υπό ψύξη (molecular sieve) είναι πολύ αποτελεσματική στην αφαίρεση και του τελευταίου ίχνους υγρασίας, που βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στα αέρια του εμπορίου [B].

Πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας είναι χωρίς διαρροές. Πάνω από 80% των προβλημάτων Αέριας Χρωματογραφίας προέρχονται από τη διαρροή και το μολυσμένο φέρον αέριο [B].

Πριν από τη χρωματογραφική ανάλυση αερίου, πρέπει να θέσετε το ποσοστό ροής αερίου μεταφορέων που είναι επαρκές για την ανάλυσή σας. Θυμηθείτε ότι αυτή η προετοιμασία είναι η βασική αφετηρία για τη χρωματογραφία αερίου. Οι μικρές παραλλαγές στο ρυθμό ροής του φέροντος αερίου έχουν επιπτώσεις στους χρόνους απόδοσης και διατήρησης στηλών [B].

Επομένως, για να επιτύχει τους αναπαραγωγίσιμους διαχωρισμούς, είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένας σταθερός ρυθμός ροής. Πρόσφατα ο ρυθμιστής πίεσης και ο ελεγκτής ρυθμού ροής χτίζονται στις γραμμές αερίου μεταφορέων στον κύλινδρο και στο όργανο [B].

3.3.1.1 Ρύθμιση Ροής Φέροντος Αερίου

Η ροή μέσα στη στήλη οφείλεται στη διαφορά πίεσης μεταξύ της εισόδου και της εξόδου. Οι ρυθμιστές πίεσης διατηρούν την πίεση εισόδου, P_i , σταθερή και ίση με 10 ως 50 psig (pounds per square inch) ή και ακόμη μεγαλύτερη. Η πίεση στην έξοδο της στήλης, P_o , είναι συνήθως η ατμοσφαιρική πίεση, αν και μπορεί να αυξηθεί περιορίζοντας τη διάμετρο της οπής εξόδου [B].

Σε μερικά όργανα οι ρυθμιστές της ροής μεταβάλλουν αυτόματα την πίεση εισόδου, για να διατηρήσουν σταθερή ταχύτητα ροής, αλλά στα περισσότερα όργανα υποτίθεται ότι μια σταθερή P_i είναι επαρκής. Αντίθετα με τα υγρά, τα αέρια είναι συμπιεστά και αυτό οδηγεί σε περιπλοκές στον προσδιορισμό της ταχύτητας ροής και του όγκου του αερίου που διέρχεται από τη στήλη [B].

Η φιάλη που περιέχει το φέρον αέριο είναι εφοδιασμένη με ρυθμιστή πίεσης, που επιτρέπει τη διέλευση του μέσα από τη στήλη με σταθερή και συγκεκριμένη ροή. Σε υψηλούς ρυθμούς εισαγωγής του φέροντος αερίου, το ποσοστό εισαγωγής του δείγματος στη στήλη πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς. Αυτό σημαίνει μειωμένη απόδοση. Σε αυτή την περίπτωση, απαραίτητη είναι η χρήση στήλης μεγαλύτερης διαμέτρου [Γ].

Αντίθετα, αν το ποσοστό είναι μικρό έχουμε γρήγορη μεταφορά του αντίστοιχου δείγματος στη στήλη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, αφενός να μην προλάβει να γίνει η εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος σε ικανοποιητικό βαθμό, αφετέρου να έχουμε αύξηση της απόδοσης. Επομένως, η ρύθμιση της ροής του φέροντος αερίου είναι ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας [Γ].

Για ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα, είναι απαραίτητη η διατήρηση της ροής του φέροντος αερίου σε γνωστό και σταθερό ρυθμό (διακυμάνσεις λιγότερες από 2%). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω ενός ελεγκτή πίεσης ή ελεγκτή ρυθμού ροής, που διασφαλίζουν τη σταθερότητα της ροής ανεξάρτητη από τις αλλαγές του προγράμματος θερμοκρασίας [Γ].

Ο *ελεγκτής πίεσης*, διατηρεί σταθερή την πτώση πίεσης επί του ανοίγματος, ρυθμίζοντας τη ροή του φέροντος αερίου. Η επιθυμητή πίεση επιλέγεται προσαρμόζοντας μια βίδα που μεταβάλλει την τάση στη μεμβράνη και έτσι αλλάζει η ροή του φέροντος αερίου [Γ].

Ο *ελεγκτής ροής*, διατηρεί σταθερό το ρυθμό του φέροντος αερίου μέσω του ανοίγματος από διαφορικές πιέσεις. Η μεμβράνη σπρώχνεται προς τα πάνω μέσω ενός ελατηρίου και προς τα κάτω μέσω δύο ασκούμενων πιέσεων. Κάθε μεταβολή της πίεσης εξόδου προκαλεί ανισορροπία στη μεμβράνη, κινώντας έτσι τη βελόνα που σταθεροποιεί η ροή. Η βελόνα (κίτρινου χρώματος) καθορίζει την ποσότητα αερίου που θα διέλθει [Γ].

3.3.2 Φούρνος Αέριου Χρωματογράφου

Η θερμοκρασία στηλών είναι μια σημαντική μεταβλητή που πρέπει να ελεγχθεί σε μερικά δέκατα βαθμών για την ακριβή εργασία. Κατά συνέπεια, η στήλη στεγάζεται συνήθως στο φούρνο, ο οποίος είναι κανονικά ελεγχόμενος ανεμιστήρας-καφετής φούρνος. Οι μεγαλύτεροι φούρνοι είναι γενικά ευκολότεροι να εργαστούν μέσα, ιδιαίτερα κατά την εγκατάσταση των στηλών [36].

Τα πρόσθετα επιθυμητά χαρακτηριστικά του φούρνου χρωματογράφων είναι: (1) γρήγορη απάντηση θερμοκρασίας για να ακολουθήσουν ακριβώς το σχεδιάγραμμα προγράμματος θερμοκρασίας και (2) χαμηλή θερμική μάζα για γρήγορη ψύξη στο τέλος της ανάλυσης. Η εξάρτηση της Αέριας Χρωματογραφίας από την διατήρηση της πίεσης ατμού σημαίνει ότι τα μίγματα που περιέχουν συστατικά με ένα ευρύ φάσμα σημείων βρασμού δεν μπορούν να χωριστούν ικανοποιητικά σε ένα ισόθερμο τρέξιμο [36].

Τα πιο πτητικά συστατικά μπορούν αρκετά καλά να επιλυθούν, αλλά τα υλικά που βράζουν υψηλότερα θα διαχωριστούν με εκχύλιση μόνο με τους χρόνους μακροχρόνιας διατήρησης και τις πολύ ευρείες αιχμές. Εάν η θερμοκρασία στηλών είναι αρκετά υψηλή ώστε να δώσει τις ικανοποιητικές αιχμές για τις λιγότερο πτητικές ενώσεις, τα συστατικά που έχουν χαμηλότερα σημεία βρασμού θα είναι λιγότερο καλά-επιλυμένα [36].

Η λύση είναι να αυξηθεί η θερμοκρασία στηλών κατά τη διάρκεια ενός χρωματογραφικού τρεξίματος, έτσι ώστε να προκύπτει μια ομόλογη σειρά αιχμών σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτό καλείται ως "προγραμματισμός θερμοκρασίας " [36].

3.3.2.1 Θερμοκρασία Φούρνου

Η σωστή ρύθμιση της θερμοκρασίας φούρνου είναι σημαντική παράμετρος για την απόκτηση καλών αναλύσεων. Η ανάλυση μπορεί να είναι *Ισοθερμική ή Προγραμματισμένη*, ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων προς ανάλυση [Γ].

Ισοθερμική Ανάλυση: Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων, η θερμοκρασία φούρνου διατηρείται σταθερή. Η ανάλυση αυτή είναι απαραίτητη για δείγματα με σημεία βρασμού περιορισμένου εύρους. Κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας φούρνου επηρεάζει το χρόνο απόκρισης των ενώσεων στο χρωματογράφημα. Έτσι, υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες από την κατάλληλη θερμοκρασία έχουν και πιο γρήγορους ή πιο αργούς χρόνους απόκρισης (έκλουσης ή συγκράτησης). Το ίδιο συμβαίνει και με το ύψος των κορυφών έκλουσης όπου αυξάνεται ή μειώνεται αντίστοιχα όπως και με το διαχωρισμό των κορυφών που χειροτερεύει ή βελτιώνεται [Γ].

Προγραμματισμένη Ανάλυση: Η θερμοκρασία φούρνου διαμορφώνεται σύμφωνα με ΤΟ *Πρόγραμμα Θερμοκρασίας Φούρνου*, στο οποίο η θερμοκρασία ξεκινά από μια χαμηλή τιμή και σταδιακά αυξάνεται. Ο ρυθμός αύξησης και η χρονική στιγμή στην οποία γίνεται, επιλέγονται κάθε φορά κατάλληλα από το πρόγραμμα φούρνου και ορίζεται πριν την έναρξη των αναλύσεων. Αρχικά, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3 το πρόγραμμα έχει μια ισόθερμη περιοχή θερμοκρασίας, όπου το GC είναι έτοιμο για την εισαγωγή του δείγματος [Γ].

Στη συνέχεια πραγματοποιούνται μία ή περισσότερες γραμμικές θερμοκρασιακές αυξήσεις γνωστές ως «ράμπες», μία τελική ισοθερμική περίοδος και τέλος μια αυτόματη μείωση θερμοκρασίας και επαναφορά στις αρχικές Σε αντίθεση με την Ισοθερμική Ανάλυση, η Προγραμματισμένη Ανάλυση περιέχει ένα εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας και επιλέγεται για ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν πολλά συστατικά με σημεία βρασμού μεγάλου εύρους [Γ].

Η επιλογή του προγράμματος θερμοκρασίας λειτουργίας της στήλης είναι πολύ σημαντική και επιλέγεται κατάλληλα κάθε φορά, ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικός διαχωρισμός στο μικρότερο δυνατό χρόνο ανάλυσης.. Έτσι, εάν για παράδειγμα επιλεγεί θερμοκρασία που διαχωρίζει καλά τις ενώσεις με χαμηλά σημεία βρασμού τότε οι ενώσεις με υψηλά σημεία βρασμού που πιθανόν να εμπεριέχονται στο δείγμα θα έχουν πολύ αργούς χρόνους έκλουσης και στην χειρότερη περίπτωση μπορεί να μην ανιχνευθούν ποτέ [Γ].

Όλες οι ενώσεις έχουν μια ιδανική θερμοκρασία διαχωρισμού. Στην προγραμματισμένη ανάλυση, η θερμοκρασία φούρνου αυξάνεται σταδιακά έτσι ώστε να διαχωριστεί κάθε ένωση σε χρόνο έκλουσης που αντιστοιχεί στην ιδανική θερμοκρασία της [Γ].

Για τη δημιουργία ενός καλού προγράμματος θερμοκρασίας η *αρχική θερμοκρασία* ορίζεται έτσι ώστε να μπορούν να διαχωριστούν οι ενώσεις χαμηλού σημείου βρασμού, ενώ η *τελική θερμοκρασία*, που δεν πρέπει να υπερβαίνει τη μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία λειτουργίας της στήλης, ορίζεται έτσι ώστε η τελευταία κορυφή έκλουσης (ένωση με το υψηλότερο σημείο βρασμού) να είναι ικανοποιητικά ευδιάκριτη. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ρυθμίζεται ώστε να γίνεται επίσης ικανοποιητικός διαχωρισμός των κορυφών κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Το πρόγραμμα αυτό επομένως, επιτρέπει το διαχωρισμό δειγμάτων που περιέχουν συστατικά με υψηλή και με χαμηλή πτητικότητα [Γ],

Μειονέκτημα του προγράμματος θερμοκρασίας φούρνου αποτελεί η πορεία της γραμμή βάσης (το λιγότερο ή περισσότερο σταθερό σήμα που παρατηρείται κατά την ανίχνευση της κινητής φάσης) και ο θόρυβος (διακυμάνσεις στο σήμα) λόγω απώλειας στατικής φάσης από το φέρον αέριο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες [36].

3.3.3 Χρωματογραφικές Στήλες

Η χρωματογραφική στήλη είναι η καρδιά του οργάνου, και επομένως ειδική προσοχή πρέπει να ληφθεί στην επιλογή ή την προετοιμασία της. Υπάρχουν δύο τύποι στήλης Αέριας Χρωματογραφίας, οι πεπληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς στήλες [B].

Η πεπληρωμένη στήλη μπορεί να υιοθετηθεί όταν ο όγκος εγχύσεων δειγμάτων είναι μεγάλος. Γενικά οι πεπληρωμένες στήλες είναι δυσμενείς για την ανάλυση ιχνών λόγω των ασταθειών βασικών γραμμών συνεπεία των αλλαγών πίεσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χορήγησης της δόσης ως αποτέλεσμα της υπερβολικής διαρροής στηλών στις υψηλές ευαισθησίες [B].

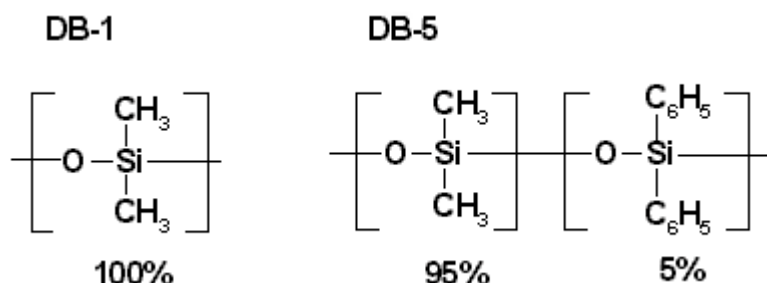
Οι τριχοειδείς στήλες Αέριας Χρωματογραφίας είναι πολύ ακριβές. Στις τριχοειδείς στήλες, η στάσιμη φάση είναι μια ομοιόμορφη ταινία υγρού με πάχος μερικά δέκατα ενός μικρομέτρου που ντύνει το εσωτερικό μιας τριχοειδούς σωλήνωσης ομοιόμορφα. Ο χωρισμός των συστατικών εμφανίζεται από το χώρισμα μεταξύ της κινητής φάσης και της στάσιμης φάσης στη στήλη [B].

Είναι σημαντικό ότι η στήλη δεν πρέπει να πιεστεί στο φούρνο και ότι οι συζεύξεις δεν πρέπει να είναι πολύ σφιγμένες. Είναι ορθή πρακτική να πραγματοποιηθεί μια δοκιμή διαρροών στο σύστημά συχνά αλλά δεν θα πρέπει να επιλεχτεί η *λύση σαπουνιών* για τη δοκιμή διαρροών της στήλης [B].

Το αιθυλικό οξικό άλας είναι ένας γνωστός και κατάλληλος διαλύτης λόγω της πτητικότητας του. Τα περισσότερα προβλήματα της Αέριας Χρωματογραφίας προέρχονται από τη διαρροή και τη μόλυνση. Πρέπει να ελέγχουμε συνεχώς την θερμοκρασία και να αποφύγουμε την υπερθέρμανση. Υπερθερμαίνοντας τη στήλη Αέριας Χρωματογραφίας, η κακή μυρωδιά μπορεί να διαδοθεί έξω ευρέως [B].

Η DB-5 είναι συχνότερα μια πρώτη επιλογή ως "στήλη ανίχνευσης" για την ανάπτυξη μεθόδου. Η στάσιμη φάση των DB-5 που καλείται "**μη πολική στήλη**" είναι **(5%-φαινύλιο) methylpolysiloxane**. Η DB-1 έχει τη λιγότερο πολική στάσιμη φάση, η επιφάνειά της συνδέεται με το dimethylpolysiloxane 100%. Η DB-5 είναι παρόμοια με DB-1 εκτός από το ότι 5% των μεθυλικών ομάδων αντικαθίστανται με τις φαινυλικές ομάδες που είναι πιο πολικές. Η DB- 17 έχει μια μέτρια πολική στάσιμη φάση, 50%-

φαινυλικός-μεθύλιο polysiloxane. Γενικά όσο πιο πολύ πολική είναι η στάσιμη φάση, τόσο καλύτερος διαχωρισμό θα έχουμε [B].



Εικόνα 11. Δομή της στάσιμης φάσης: DB-1, DB- 5

3.3.3.1 Τριχοειδής Στήλη Αέριου Χρωματογράφου

Η τριχοειδής στήλη ενός αέριου χρωματογράφου αποτελείται από δύο μέρη: τη σωλήνωση και τη στάσιμη φάση. Μια λεπτή ταινία (0.1-10.0 χιλ.) ενός ψηλού μοριακού βάρους, θερμικά σταθερού πολυμερούς σώματος είναι επικαλυμμένη επάνω στον εσωτερικό τοίχο μιας σωλήνωσης μικρής διαμέτρου (0.05-0.53 mm I.D). Αυτό το πολυμερές επίστρωμα καλείται στάσιμη φάση. Το φέρον αέριο ρέει μέσω της σωλήνωσης και καλείται κινητή φάση [B].



Εικόνα 12. Τριχοειδής στήλη Αέριου Χρωματογράφου

Κατά την εισαγωγή στη στήλη, τα μόρια διαλυτής ουσίας διανέμονται μεταξύ της στάσιμης και κινητής φάσης. Τα μόρια στην κινητή φάση φέρονται κάτω από τη στήλη ενώ τα μόρια στη στάσιμη φάση είναι προσωρινά ακίνητα και δεν κινούνται κάτω από τη στήλη. Καθώς τα μόρια στην κινητή η φάση κινούνται μέσω της στήλης, μερικά από αυτά συγκρούονται τελικά και ξαναεισέρχονται εκ νέου στη στάσιμη φάση [B].

Κατά τη διάρκεια της ίδιας χρονικής έκτασης, μερικά από τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αφήνουν τη στάσιμη φάση και εισάγονται στην κινητή φάση. Αυτό συμβαίνει χιλιάδες φορές για κάθε μόριο διαλυμένης ουσίας καθώς περνά μέσω της στήλης. Όλα τα μόρια που αντιστοιχούν σε μια συγκεκριμένη ένωση ταξιδεύουν μέσω της στήλης σχεδόν στο ίδιο ποσοστό και εμφανίζονται ως μια ζώνη μορίων (αποκαλούμενων ζώνη δειγμάτων) [B].

Ο στόχος είναι να μην υπάρξει καμία επικάλυψη μεταξύ των παρακείμενων ζωνών δειγμάτων καθώς εξέρχονται από την στήλη. Αυτό ολοκληρώνεται κάνοντας το κάθε ταξίδι μιας ζώνης δειγμάτων διαφορετικό και με την ελαχιστοποίηση του πλάτους της ζώνης δειγμάτων [B].

Το ποσοστό στο οποίο κάθε ζώνη δειγμάτων κινείται μέσω της στήλης εξαρτάται από τη δομή της ένωσης, τη χημική δομή της στάσιμης φάσης και τη θερμοκρασία στηλών. Το πλάτος της ζώνης δειγμάτων εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας και τις διαστάσεις της στήλης [B].

Η κατάλληλη στήλη και οι συνθήκες λειτουργίας είναι κρίσιμοι στη μη λήψη, ή του λιγότερου ποσού, της μέγιστης ποσότητας ομο-εκλεκτικής προσρόφησης [B].

Είναι σημαντικό να επιλεγεί η κατάλληλη στάσιμη φάση της στήλης για τη βελτιστοποίηση του διαχωρισμού της αέριας χρωματογραφίας. Η στάσιμη φάση συστήματος της στήλης επιλέγεται μετά από την εξέταση των πολικών χαρακτηριστικών των αναλυτών, του εύρους της πτητικότητας και του προγράμματος θερμοκρασίας της στήλης [B].

3.3.3.2 Προετοιμασία στηλών

Οι στήλες πρέπει να προετοιμάζονται για τουλάχιστον 10 ώρες στους 20°C περίπου επάνω από τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία προγραμματίζετε να ενεργοποιήσετε τη στήλη, αλλά κάτω από το μέγιστο όριο θερμοκρασίας για τη στάσιμη φάση. Αυτή η βελτίωση αφαιρεί το διαλύτη και άλλα πτητικά υλικά που θα προκαλέσουν την παρέμβαση αργότερα με την αλλαγή των συνθηκών που επικρατούν στην στήλη και να καταστήσουν τα αναπαραγωγικά αποτελέσματα αδύνατα [B].

Το φέρον αέριο (5 - 10 mL/l.) θα πρέπει να ρέει μέσω της στήλης κατά τη διάρκεια της περιόδου προετοιμασίας. Οι στήλες μπορούν να ρυθμιστούν στο χρωματογράφο εάν το τέλος εξόδων είναι αποσυνδεδεμένο από τον ανιχνευτή. Ο πίνακας 1 απαριθμεί μερικές από τις κοινές στάσιμες φάσεις και τις συντημήσεις από τις οποίες είναι γενικά γνωστοί [B].

Πίνακας 9. Σύντμηση μερικών στάσιμων φάσεων**Σύντμηση Χημικό όνομα**

Aroclor	Chlorinated biphenyls
DEGA	Diethylene glyco adipate
DEGSE	Diethylene glycol sebacate
DEGS	Diethylene glycol succinate
EGA	Ethylene glycol adipate
EGIP	Ethylene glycol isophthalate
EGSE	Ethylene glycol sebacate
EGS	Ethylene glycol succinate
HMPA	Hexamethylphosphoramide
IGEPAL	Nonyl phenoxy polyoxyethylen ethanol
NPGS	Neopentyl glycol succinate
SE-30	Methyl silicone gum rubber
THEED	Tetrahydroxyethyl ethylene diamine
TCP	Tri cresyl phosphate
TWEEN	Polyoxyethylene sorbita monooleate

3.3.3.3 Απόδοση της Στήλης

Ο επιτυχής διαχωρισμός ενός πολύπλοκου μείγματος απαιτεί μεγάλη προσοχή στην ικανότητα της στήλης, που εκφράζεται ή με τον αριθμό των θεωρητικών πλακών, n , ή με το ύψος το ισοδύναμο με μια θεωρητική πλάκα, H . Για μια γεμισμένη στήλη, η εξίσωση Van Deemter δίνεται στη μορφή:

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_M}{u} + \frac{8k' d_f^2 u}{\pi^2 (1+k')^2 D_s} + \frac{\omega d_p^2 u}{D_M}$$

όρος A όρος B όρος C_i όρος C_g

όπου τα λ , γ και ω είναι συναρτήσεις της δομής του υλικού πλήρωσης της στήλης. Οι όροι A και B είναι οι ίδιοι με τους συντελεστές A και B στην εξίσωση Van Deemter ενώ ο όρος C έχει διαιρεθεί σε δυο τμήματα που συνεισφέρουν στην μεταφορά μάζας [37].

Το C_i είναι το τμήμα που αντιστοιχεί στην υγρή φάση και C_g το τμήμα που αντιστοιχεί στην αέρια φάση. Στον όρο C_i το πάχος της υγρής στοιβάδας εμφανίζεται σαν d_f^2 . σημειώνουμε επίσης ότι το ύψος H θα είναι διαφορετικό για κάθε ουσία, επειδή το C_i εξαρτάται από το k' (συνεπώς και από το K) [36].

Το k' προσδιορίζεται από την εκλογή της υγρής φάσης, τη θερμοκρασία και τον λόγο των όγκων των δυο φάσεων $k' = KV_L / V_G$. Το D_s είναι ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στην ακίνητη (υγρή) φάση. Σε γεμισμένες στήλες ο όρος C_g συνήθως αγνοείται, γιατί τα μόρια της ουσίας διανύουν μικρές αποστάσεις στην αέρια φάση για να φτάσουν στην ακίνητη φάση. Ακόμη, ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στην κινητή φάση, D_M , είναι πολύ μεγαλύτερο από τον συντελεστή D_s . Η επίδραση του όρου C_g γίνεται σχετικά σημαντική με πολύ λεπτά στρώματα υγρού [36].

Η διάμετρος των σωματιδίων d_p εμφανίζεται στους όρους A και C_g . Ο Giddings είπε ότι τα δύο αυτά φαινόμενα (στροβιλώδης διάχυση και επιμήκης διάχυση) αλληλεπιδρούν ή είναι συζευγμένα και προσθέτουν έναν ακόμα όρο στην εξίσωση. Το αποτέλεσμα της σύζευξης είναι ότι μεγάλες τιμές του όρου A ελαττώνουν την επίδραση του όρου C_g [36].

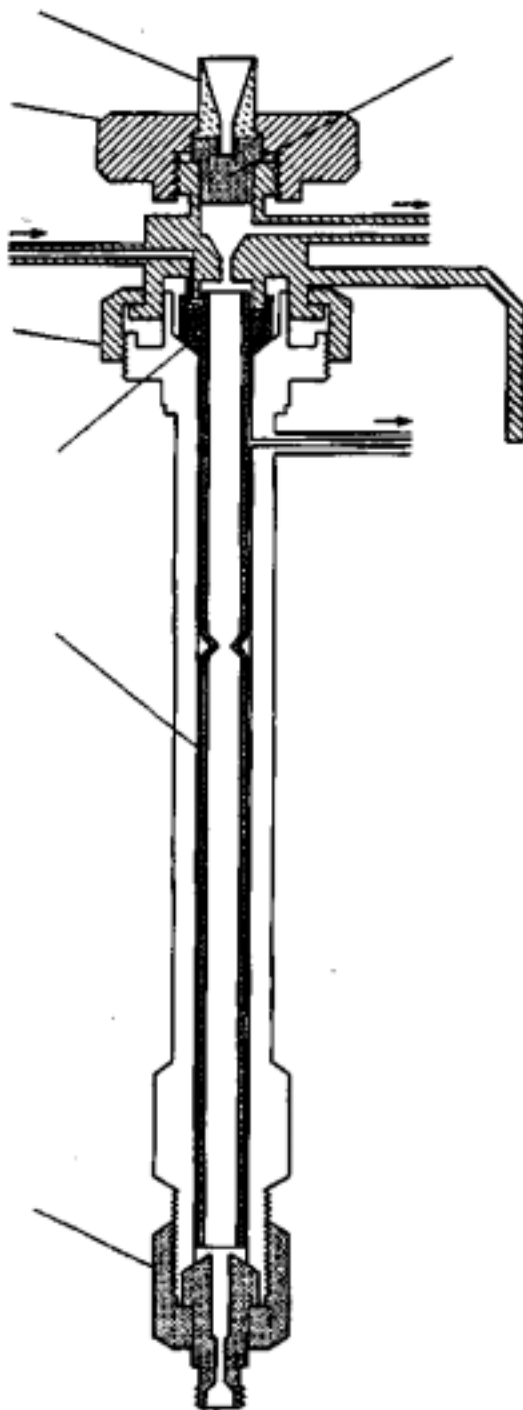
3.3.4 Εισαγωγή του Δείγματος

Όπως και στα άλλα είδη χρωματογραφίας, η εισαγωγή του δείγματος πρέπει να γίνει σε πολύ μικρό χρόνο και στο μικρότερο δυνατό όγκο. Ο θάλαμος του δείγματος θα πρέπει να θερμαίνεται για τη γρήγορη εξάερωση των υγρών δειγμάτων και να σχεδιάζεται έτσι ώστε το φέρον αέριο να μεταφέρει το δείγμα αμέσως στη στήλη. Αν δεν υπάρχουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, το δείγμα θα απλώνεται προτού αρχίσει η διεργασία του διαχωρισμού. Σε μερικά όργανα το δείγμα εισάγεται αμέσως στην είσοδο της στήλης (on-column injection), εκτός εάν το σημείο βρασμού του είναι πολύ ψηλό [37].

Το μέγεθος του δείγματος καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το ποσό που διαθέτουμε, η χωρητικότητα της στήλης και η ευαισθησία του ανιχνευτή. Ο συνηθισμένος εργαστηριακός χρωματογράφος χρησιμοποιεί υγρά δείγματα από 0,1 ως 10 μ l και για αέρια δείγματα από 1 ως 10 ml. Η τριχοειδής στήλη χρειάζεται πολύ μικρότερα δείγματα της τάξης των 10^{-3} ως 10^{-2} μ l. Για την εισαγωγή τόσο πολύ μικρών δειγμάτων στην στήλη, χρησιμοποιείται μια τεχνική διαχωρισμού [37].

Με την τεχνική αυτή μόνον ένα μικρό κλάσμα του εισαγόμενου δείγματος χρησιμοποιείται, ενώ το υπόλοιπο απελευθερώνεται στη ατμόσφαιρα. Ακριβείς μετρήσεις των δειγμάτων αυτού του μεγέθους είναι αμφισβητήσιμες και πιθανόν τα μεγαλύτερα σφάλματα στην ποσοτική ανάλυση να οφείλονται σε αυτό το λόγο. Για υπολογίσουμε ακριβή θερμοδυναμικά δεδομένα, μετράμε τους χρόνους συγκράτησης για διαφορετικές ποσότητες δείγματος και προεκτείνουμε στο μηδέν (δηλ. άπειρη αρραίωση) [37].

Τα υγρά δείγματα εισάγονται στη στήλη με γρήγορη και συνεχή κίνηση του εμβόλου μιας μικροσύριγγας, κατάλληλης χωρητικότητας, μέσα από ένα λεπτό ελαστικό δίσκο. Τα αέρια δείγματα μετρούνται ευκολότερα γιατί έχουν μεγαλύτερο όγκο. Για μια συνηθισμένη ανάλυση, μια βαλβίδα δυο θέσεων με έξι ανοίγματα (οπές) που φαίνεται στο σχήμα, είναι κατάλληλη και ακριβής. Τα στερεά δείγματα μπορούν να διαλυθούν σε ένα διαλύτη ή να τοποθετηθούν σ' ένα λεπτότοιχο γυάλινο φιαλίδιο, που εισάγεται και σπάει στο θάλαμο του δείγματος [37].



Οδηγός Βελόνας

Διάφραγμα

Παξιμάδι
Διαφράγματος

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ-Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος-Ανδρίτσος Θανάσης

56

Καθαρισμός

Υποδοχέας Τριχοειδούς Στήλης

Διαχωρισμός

Εικόνα 13 Θάλαμος εισαγωγής δείγματος με ή και χωρίς διαχωρισμό

3.3.4.1 Θάλαμος Εισαγωγής Δείγματος

Είναι ο θάλαμος από τον οποίο γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στη στήλη, κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το δείγμα να καταλαμβάνει το μικρότερο δυνατό πλάτος σε αυτήν. Αυτό είναι επιθυμητό για τη λήψη καλοσχηματισμένων κορυφών στο χρωματογράφημα, δηλαδή κατά το δυνατό στενών και ψηλών. Για να το επιτύχουμε αυτό επιδιώκουμε την εισαγωγή του μικρότερου δυνατού όγκου δείγματος, όσο το δυνατόν ταχύτερα στον εισαγωγέα [37].

Έτσι, η ποσότητα δείγματος διαχωρίζεται σε δύο ανόμοια μέρη, από τα οποία το μικρότερο εισάγεται στη στήλη (τυπικά μόνο το 0,1 - 10% τον δείγματος) ενώ το μεγαλύτερο αποβάλλεται έξω από αυτήν. Έτσι, μόνο ένα μικρό κλάσμα του εισαγόμενου δείγματος χρησιμοποιείται, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται προς την ατμόσφαιρα. Το ποσοστό του φέροντος αερίου που εισάγεται στη στήλη ρυθμίζεται κατάλληλα [37].

- Εισαγωγέας με διαχωρισμό (Split Injection System): Ο εισαγωγέας αυτού του τύπου ενδείκνυται για δείγματα με λίγα συστατικά. Η εξάτμιση του δείγματος δημιουργεί μια πίεση και αλλάζει το ιξώδες του μείγματος φέρον αέριο - δείγμα, με αποτέλεσμα να στέλνει μεγαλύτερη αναλογία των πολύ πτητικών συστατικών στη στήλη. Αυτό είναι και το κύριο πρόβλημα που προκαλεί ο διαχωρισμός αυτός. Επιπλέον, ακριβείς μετρήσεις των δειγμάτων αυτού του μεγέθους είναι αμφισβητήσιμες και πιθανόν τα μεγαλύτερα σφάλματα στην ποσοτική ανάλυση να οφείλονται σ' αυτό το λόγο. Γι' αυτό συνίσταται για ποιοτική ανάλυση και λιγότερο για ποσοτική [Γ].
- Εισαγωγέας χωρίς διαχωρισμό (Splitless Injection System): Χρησιμοποιείται ο ίδιος θάλαμος εισαγωγής δείγματος και σε αυτόν το διαχωρισμό επιτρέποντας τη διέλευση μεγαλύτερου όγκου 0,5-5 μl. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος που εξατμίζεται οδηγείται στη στήλη. Ο εισαγωγέας είναι κατάλληλος για ιχνοανάλυση στοιχείων και δεν ενδείκνυται για δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων. Η τεχνική αυτή, χωρίς διαχωρισμό, είναι κατάλληλη για ιχνοαναλύσεις. Οι εισαγωγείς αυτής της κατηγορίας προσφέρουν υψηλή ευαισθησία και αποδεκτή επαναληψιμότητα. Παρόλα αυτά, η ακρίβεια των χρόνων έκλουσης είναι μικρότερη απ' ό,τι με διαχωρισμό και η βελτιστοποίηση των πειραματικών παραμέτρων δύσκολη [Γ].

Συνήθως έχουμε συνδυασμό split/splitless εισαγωγέα (Εικόνα 4). Στο κάτω μέρος του εισαγωγέα υπάρχει κατάλληλη βαλβίδα, η οποία επιτρέπει την εκλεκτική διέλευση αερίου από την οδό διαχωρισμού (split). Στον τύπο αυτό έχουμε δύο καταστάσεις λειτουργίας, όπου η μία ακολουθεί την άλλη. Κατά την εισαγωγή του δείγματος και για ένα μικρό χρονικό διάστημα (60 sec περίπου) η βαλβίδα παραμένει κλειστή με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται η διέλευση αερίου από την οδό διαχωρισμού, (purge off), ενώ η στήλη διατηρείται κατά 10-30 °C λιγότερο από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Έτσι, όλη η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται αυτό το χρονικό διάστημα,

αναμιγνύεται με το φέρον αέριο και οδηγείται στη στήλη με πολύ μικρή ταχύτητα ροής, όση είναι και η ταχύτητα μέσα στη στήλη, περίπου 1-3 ml/min [Γ].

Μετά την πάροδο κάποιου χρόνου που επιλέγεται κατάλληλα και καθορίζεται κυρίως από την παρουσία πτητικών ενώσεων, η βαλβίδα ανοίγει (purge on) και μέρος του φέροντος αερίου χρησιμοποιείται για το καθαρισμό του διαφράγματος. Από εκεί και πέρα ο εισαγωγέας συμπεριφέρεται σαν έναν εισαγωγέα διαχωρισμού (split) [IV]. Επειδή στην αρχική κατάσταση η ροή αερίου είναι πολύ μικρή, υπάρχει ο κίνδυνος να χαθεί μέρος των πτητικών ενώσεων από την οδό καθαρισμού [Γ].

Τα τελευταία χρόνια είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη η χρήση συστημάτων αυτόματης εισαγωγής μεγάλου αριθμού δειγμάτων στη στήλη. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχονται και ρυθμίζονται με ακρίβεια η ποσότητα και η ταχύτητα εισαγωγής του δείγματος οδηγώντας σε μείωση τυχαίων σφαλμάτων [32].

3.4 Μόλυνση Αερίου Χρωματογράφου

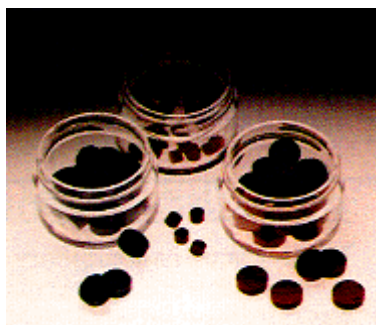
Η μόλυνση της τριχοειδών στήλης και του εγχυτήρα των χρωματογράφων αερίου είναι η συχνότερη αιτία της επιδείνωσης της απόδοσης συστημάτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα είδη μόλυνσης είναι αμετάβλητα υπολείμματα παρόντα στα εγχυμένα δείγματα. Τα αμετάβλητα υπολείμματα είναι εκείνη η μερίδα των εγχυμένων δειγμάτων η δόση των οποίων δεν διαχωρίζεται με εκχύλιση κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού τρεξίματος. Αυτά τα αμετάβλητα υπολείμματα θα καταθέσουν και θα συσσωρεύσουν στον εγχυτήρα και τη στήλη [B].

Οι διαστρεβλωμένες μορφές των αιχμών (ευρύς, ασύμμετρες, παρακολουθώντας), οι αλλαγές στη συμπεριφορά διατήρησης και τη διαταραχή βασικών γραμμών (αιχμές ghost, θόρυβος, βασική γραμμή αύξησης με την αυξανόμενη θερμοκρασία φούρνων) μπορούν να είναι συμπτώματα της μόλυνσης ενός χρωματογραφικού συστήματος αερίου με τα αμετάβλητα υπολείμματα [B].

Έτσι είναι απαραίτητο να ελεγχθεί και να αντικατασταθεί συχνά το διάφραγμα του ιστού της μεμβράνης και η επικάλυψη γυαλιού και να χρησιμοποιηθεί μια στήλη φρουράς. Επιπλέον το βήμα καθαρισμού δειγμάτων από σύνθετη μήτρα είναι σημαντικό ειδικά για τα βιολογικά υλικά όπως τα ούρα, τα αποσπάσματα κυττάρων, και ο ορός, τα οποία περιλαμβάνουν πολλές οργανικές ουσίες υψηλού μοριακού βάρους [B].

Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή. Η αγνότητα αερίου μεταφορέων πρέπει να είναι καλύτερη από 99,99% και 99,999% (αναφερόμενος ως βαθμός πέντε 9s ή 99,999). Το αέριο καθαρίζεται περαιτέρω με τη διάβαση μέσω μιας σειράς παγίδων για να αφαιρέσει τους μολυσματικούς παράγοντες, το μοριακό κόσκινο για την υγρασία, τον ξυλάνθρακα για τους υδρογονάνθρακες και την παγίδα οξυγόνου για να αφαιρέσει το O₂. Η δίοδος του φέροντος αερίου μέσα από παγίδα από ζεόλιθο υπό ψύξη (molecular sieve) είναι πολύ αποτελεσματική στην αφαίρεση και του τελευταίου ίχνους υγρασίας, που βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στα αέρια του εμπορίου [B].

Πρέπει να εξασφαλίζεται ότι το σύστημα Αέριας Χρωματογραφίας είναι χωρίς διαρροές. Πάνω από 80% των προβλημάτων Αέριας Χρωματογραφίας προέρχονται από τη διαρροή και το μολυσμένο φέρον αέριο [B].



Σχήμα 14. γκρίζα και κόκκινα διαφράγματα

3.5 Εφαρμογές Αέριας Χρωματογραφίας

Στη διάρκεια των τελευταίων 25 ετών, ή βιβλιογραφία της αέριο -χρωματογραφίας έχει αυξηθεί από μια εργασία το 1952 σε 2500 εργασίες περίπου το χρόνο. Είναι αρκετά δύσκολο να αναφέρουμε όλες τις εφαρμογές της αέριο -χρωματογραφίας, πού σήμερα εκτείνονται σ' όλους τους κλάδους της χημείας. Η αέριο -χρωματογραφία πάντως δεν μπορεί μόνη της να λύσει όλα τα προβλήματα. Ή αξία της μεθόδου φαίνεται από τα επόμενα παραδείγματα[36].

3.5.1 Αέρια Καύσιμα.

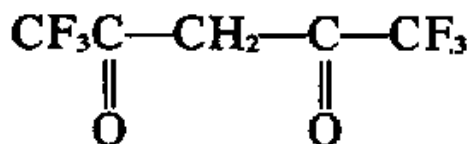
Ή ενεργειακή κρίση έχει αυξήσει τις προσπάθειες για την παρασκευή αερίων καυσίμων από τα απόβλητα και άλλες άχρηστες ουσίες. Ή ανάλυση των προϊόντων γίνεται καλύτερα με το συνδυασμό δύο στηλών, πού περιέχουν *Porapak Q* και ζεόλιθους *Unde 5A*[36].

3.5.2 Καυσαέρια Αυτοκινήτων.

Ή μόλυνση του ατμοσφαιρικού αέρα οφείλεται σ' ένα μεγάλο ποσοστό στα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Ή ανάλυση των αερίων αυτών με την αέριο-χρωματογραφία έχει βοηθήσει στην κατανόηση των διεργασιών καύσης και στη βελτίωση του συστήματος παροχής καυσίμων του αυτοκινήτου[36].

3.5.3 Μέταλλα Μεγάλης Καθαρότητας.

Τα περισσότερα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν είναι αρκετά πτητικά για να προσδιοριστούν αμέσως με την αέριο-χρωματογραφία. Οπωσδήποτε όμως μπορούν να παρασκευαστούν πτητικά σύμπλοκα όλων των μετάλλων. Τα πιο χρήσιμα σύμπλοκα γι' αυτό το σκοπό είναι εκείνα πού σχηματίζονται από την τριφθορο - και την έξαφθορο-άκετυλακετόνη:



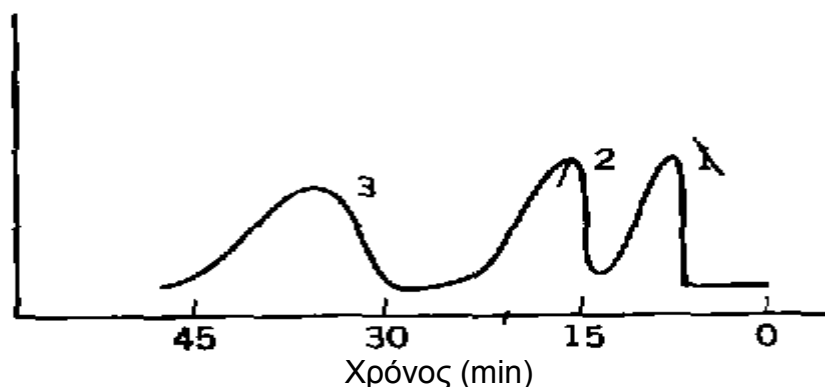
Η μεγάλη ευαισθησία του ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων στις φθοροενώσεις κάνει αυτή την τεχνική ιδανική για την ανίχνευση ιχνών ακαθαρσιών στα μέταλλα. Για παράδειγμα, ιχνοποσά από 0,1 ppm ($\approx 10^{-5}$ μg) Cr και Al προσδιορίζονται εύκολα σε ουράνιο μετά την εκχύλιση με τριφθορο-άκετυλακετόνη, όπως φαίνεται στο Σχήμα[36].

3.5.4 Ταυτοποίηση Φυσικών Προϊόντων.

Η γεύση και το άρωμα των φυσικών προϊόντων (τροφές, άνθη, αρώματα κ.α) είναι το αποτέλεσμα ενός μοναδικού συνδυασμού ίχνοποσοτήτων από εκατοντάδες οργανικές ενώσεις. Η φράουλα ήταν ένα από τα πρώτα προϊόντα που ερευνήθηκε με αέριο-χρωματογραφία. Ένα από τα αντικείμενα μελέτης είναι να αντικαταστήσουμε τα σπάνια και δαπανηρά αρώματα με συνθετικές χημικές ενώσεις. Ένα άλλο αντικείμενο είναι να κάνουμε μια σίγουρη ταυτοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας φυσικών προϊόντων. Σε μια πρόσφατη μελέτη χρωματογραφήθηκε το λάδι που παράγεται από έναν αριθμό τυριών με φυγοκέντριση[36].

3.5.5 Παρασκευαστική Κλίμακα.

Η χρήση της μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας της αέριο-χρωματογραφίας σε μεγάλη κλίμακα θα μπορούσε να προσφέρει πολλά στην παρασκευή χημικών ουσιών μεγάλης καθαρότητας. Ατυχώς, επειδή είναι δύσκολο να διατηρήσουμε ένα ομοιόμορφο μέτωπο ροής κατά μήκος της στήλης, ο διαχωρισμός ελαττώνεται σημαντικά καθώς αυξάνει ή ποσότητα του δείγματος και ή διάμετρος της στήλης (δηλ. ο όρος A της εξίσωσης *Van Deemter* γίνεται πολύ μεγάλος). Το μεγάλο κόστος της σχεδίασης και κατασκευής συσκευών σε μεγάλη κλίμακα πρέπει να συγκριθεί με το κόστος παρασκευής σε μικρή κλίμακα με συνηθισμένα όργανα. Για ειδικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται σήμερα στήλες που έχουν διάμετρο 1 ft και μεγαλύτερη. Το Διάγραμμα είναι το χρωματογράφημα διαχωρισμού ενός δείγματος όγκου 1,51 σε μια στήλη διαμέτρου 1 ft[36].



Διάγραμμα 4 Προπαρασκευαστικό ίχνος ενός δείγματος όγκου 1475 ml, πού περιέχει ίσους όγκους από (1) n-εξάνιο, (2) n-επτάνιο κ«ί (3) n-οκτάνιο. Σηλη: μήκους 8 ft, διαμέτρου 12 in, υλικό πλήρωσης celite καλυμμένο με 25% άσφαλτο· θερμοκρασία: 150° C.

3.5.6 Έλεγχος Διεργασιών.

Η χρωματογραφία δεν είναι ή ιδανική τεχνική για τον έλεγχο μιας γρήγορης διεργασίας, γιατί δε δίνει, άμεσο και συνεχές σήμα όπως ή φασματοφωτομετρία και ή ποτενσιομετρία. Όπωςδήποτε όμως, σε περιπτώσεις πολύπλοκων μειγμάτων πού χρειάζεται διαχωρισμός των ουσιών που παρεμβάλλονται πριν εφαρμόσουμε άλλες τεχνικές, ή αέριο-χρωματογραφία έχει να προσφέρει πολλά. Για την εφαρμογή αυτή μας ενδιαφέρει κυρίως ή ταχύτητα, και στις καλύτερες περιπτώσεις τα δεδομένα μπορούν να ληφθούν σε λίγα δευτερόλεπτα. Το σήμα του ανιχνευτή μπορεί να σταλεί απ' ευθείας σ' έναν υπολογιστή, πού μπορεί να συνδέεται με πολλούς χρωματογράφους και /ή αλλά όργανα και να ελέγχει την προσθήκη των αντιδρώντων, τη θερμοκρασία, την πίεση κ.λ.π., ώστε να έχουμε τη μέγιστη απόδοση[36] .

3.5.7 Βιο-ιατρικές Εφαρμογές.

Το δυσκολότερο ίσως χημικό σύστημα στην παρακολούθηση και στον έλεγχο είναι το ανθρώπινο σώμα. Καθώς οι γνώσεις της ιατρικής και της αναλυτικής τεχνολογίας έχουν προχωρήσει, οι γιατροί βασίζονται όλο και περισσότερο στη χημική ανάλυση των υγρών του σώματος. Στο μέλλον, ο άνθρωπος θα πηγαίνει σ' ένα ιατρικό εργαστήριο, θα αφήνει δείγμα αίματος και ούρων και σε λίγα λεπτά θα παίρνει μια πλήρη διάγνωση της υγείας του, με οδηγίες για θεραπεία κάθε προβλήματος. Ο *Linous Pauling* και οι συνεργάτες του έχουν καταλήξει ότι ο αέριο-χρωματογράφος είναι το καλύτερο όργανο για το σκοπό αυτό. Χρησιμοποιώντας διπλές τριχοειδείς στήλες μήκους 1000 ft επιστρωμένες με μεθυλοσιλικόνη σ' έναν αέριο-χρωματογράφο προγραμματισμένης θερμοκρασίας, πέτυχαν το διαχωρισμό 280 ουσιών στα ουρά και 250 ουσιών στα αέρια εκπνοής του ανθρώπου. Η ποσοτική ανάλυση γίνεται με υπολογιστή για πρόσωπα με κανονική δίαιτα, οι αποκλίσεις από μέρα σε μέρα είναι μικρότερες από 10% [36].

Η δυνατότητα παροχής τέτοιων λεπτομερών πληροφοριών θα οδηγήσει στο μέλλον σε φανταστικές εξελίξεις στην φροντίδα της υγείας του ανθρώπου[36].

3.6 Ανιχνευτές Αέριας Χρωματογραφίας

Ο σκοπός ενός ανιχνευτή είναι να ελεγχθεί το φέρον αέριο όπως προκύπτει από τη στήλη και να παραχθεί ένα σήμα σε απάντηση στην παραλλαγή στη σύνθεσή του λόγω των διαχωρισμένων με εκχύλιση συστατικών [36].

Όλοι οι διαχωρισμοί πού γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευτούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο, πού στην καλύτερη περίπτωση είναι 1 ppt (part per thousand). Ακόμη, οι ουσίες πού δίνουν οξείες κορυφές έκλουσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλουσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές, ώστε μόλις διακρίνονται επάνω από τη γραμμή βάσης [36].

Σήμερα, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στα συστήματα αερίων χρωματογράφων, ο καθένας από τους οποίους στηρίζεται σε διαφορετική αρχή λειτουργίας. Ωστόσο όλοι τους έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά [37]:

Νεκρός όγκος: είναι ο χώρος από την έξοδο της στήλης έως το σημείο όπου γίνεται η ανίχνευση. Όσο περισσότερο χρόνο σπαταλούν τα συστατικά ενός δείγματος στον χώρο αυτό, τόσο περισσότερο αλλοιώνεται το τελικό χρωματογράφημα με εμφάνιση ουρών στις κορυφές (καθυστέρηση στο χρόνο έκλουσης), μείωση του μεγέθους κο& διαπλάτυνση τους [37].

Βοηθητικό αέριο (make up): σε μερικούς ανιχνευτές χρειάζεται να είναι μεγάλη η ροή αερίου που τους διαρρέει (περίπου 30-40 ml/min) για να μπορέσουν να λειτουργήσουν, σε αντίθεση με την ροή του φέροντος αερίου που εξέρχεται από την τριχοειδή στήλη η οποία συχνά είναι μικρότερη. Έτσι, το βοηθητικό αέριο συναντά στην έξοδο της στήλης το φέρον αέριο και εισάγονται μαζί στον ανιχνευτή, έχοντας την επιθυμητή μεγαλύτερη ροή. Δεν χρησιμοποιείται πάντα [37].

Θερμοκρασία: η θερμοκρασία του ανιχνευτή πρέπει να είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε να μην υπάρχει ο κίνδυνος συμπύκνωσης ουσιών στην επιφάνεια του, γιατί θα τον μολύνουν. Καλό είναι βέβαια να αποφεύγονται θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές του φούρνου γιατί μπορεί να κάνουν την στήλη πολύ ευαίσθητη και εύθραυστη [37].

Ελάχιστο όριο ανίχνευσης (Limit Of Detection-LOD): είναι το μικρότερο ποσό μιας ουσίας που μπορεί να ανιχνευτεί. Καθορίζεται από το λόγο Σήμα /Θόρυβο υποστρώματος, όπου ο παρανομαστής αντιστοιχεί σε ένα σταθερό σήμα που παίρνουμε καθ¹ όλη τη διάρκεια λειτουργίας του ανιχνευτή. Μια κορυφή που ανιχνεύεται στο χρωματογράφημα θεωρείται ότι πραγματικά αντιστοιχεί σε ουσία που διέρχεται από τη στήλη, εάν ο λόγος αυτός έχει τιμή μεγαλύτερη από 3-4.15 [37, Γ].

Εκλεκτικότητα: Κάποιοι ανιχνευτές φαίνονται να είναι πολύ εξειδικευμένοι σε ορισμένες ουσίες. Ειδικότερα, κάποιοι δίνουν για ορισμένες ουσίες ενός δείγματος μεγάλη απόκριση και για άλλες μικρή. Κάποιοι άλλοι δίνουν για ορισμένες ουσίες μεγάλη απόκριση και για άλλες καμία. Βέβαια οι ουσίες που δεν εμφανίζουν κανένα σήμα, εξακολουθούν να περνούν μέσα από την στήλη και τον ανιχνευτή επηρεάζοντας το τελικό χρωματογράφημα, χωρίς αυτή η επίδραση να είναι ορατή [37].

Εύρος Γραμμικής Απόκρισης: Είναι η περιοχή στην οποία ο ανιχνευτής συμπεριφέρεται γραμμικά, δηλαδή η συγκέντρωση μιας ουσίας είναι ανάλογη με το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα. Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της περιοχής αυτής τόσο πιο υψηλές είναι οι συγκεντρώσεις των ουσιών που ανιχνεύονται [37, Γ].

Οπωσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσόν του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρότερα ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο. Ο ανιχνευτής που κάνει για όλες τις ουσίες, δεν έχει ακόμη επινοηθεί, θα πρέπει όμως να πληρεί όλες τις ακόλουθες απαιτήσεις:

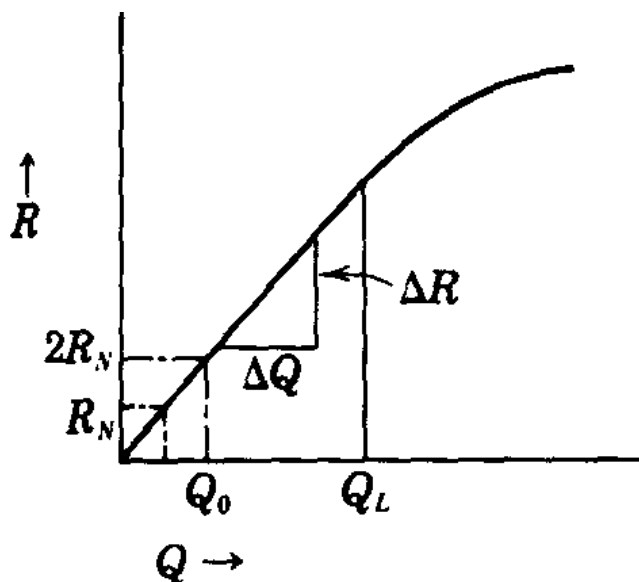
- 1) χαμηλό όριο ανίχνευσης
- 2) γραμμική απόκριση για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων
- 3) ομοιόμορφη απόκριση για όλες τις ουσίες

- 4) απλή ρύθμιση
- 5) μικρό χρόνο απόκρισης
- 6) μικρό εσωτερικό όγκο
- 7) χαμηλό θόρυβο
- 8) μεγάλη σταθερότητα

Θα πρέπει επίσης να είναι απλός, φτηνός, γερός και ασφαλής στη λειτουργία. Σε μερικές περιπτώσεις, ή εκλεκτική απόκριση τού ανιχνευτή βοηθάει στην ταυτοποίηση ή στην ανίχνευση συστατικών σε ίχνη, πού δε διαχωρίζονται τέλεια από το κύριο συστατικό [36].

3.6.1 Αξιολόγηση του 'Ανιχνευτή

Η σύγκριση των ανιχνευτών δεν έχει πάντοτε μεγάλη σημασία γιατί ή απόδοση τους εξαρτάται από τον τρόπο με τον όποιο μετρείται. Γενικά, είναι χρήσιμη ή γραφική παράσταση της απόκρισης ή του χρωματογραφικού σήματος, R , έναντι της μετρούμενης ποσότητας, Q , πού φαίνεται στην εικόνα 12 [36].



Διάγραμμα 5 Γραφική παράσταση της απόκρισης ή του χρωματογραφικού σήματος, R , έναντι της μετρούμενης ποσότητας, Q

Το όριο ανίχνευσης, Q_0 , είναι ή μικρότερη ποσότητα της ουσίας πού δίνει ένα ευανάγνωστο σήμα. Το όριο αυτό προσδιορίζεται από το θόρυβο του ανιχνευτή, R_N , και θεωρείται ότι ένα σήμα ίσο με $2R_N$ μπορεί να διακριθεί από το θόρυβο υποστρώματος. Το Q_0 αντιστοιχεί στο $2R_N$ και ή κλίση της καμπύλης, $\Delta R/\Delta Q$, ορίζει την ευαισθησία του ανιχνευτή. Η περιοχή πού ή καμπύλη αρχίζει να αποκλίνει από την ευθεία γραμμή, ορίζει το όριο γραμμικής απόκρισης πού συμβολίζεται με Q_L . Οι μετρήσεις είναι συνάρτηση της κατασκευής του ανιχνευτή και του τρόπου με τον όποιο λειτουργεί [36].

Ένας "ευαίσθητος" ανιχνευτής ίσως να μην έχει το χαμηλότερο "όριο ανίχνευσης" γιατί μπορεί να παρουσιάζει μεγάλο θόρυβο. Οι όροι αυτοί πρέπει να οριστούν προσεκτικά και να κατανοηθούν, μια και χρησιμοποιούνται σε πρόσφατες μελέτες για την ανίχνευση ιχνών μολυσματικών ουσιών στο περιβάλλον [36].

Η απαίτηση της νομοθεσίας για "μηδενική ανοχή" των μολυσματικών ουσιών στο περιβάλλον, λ.χ. των καρκινογόνων ενώσεων, είναι χωρίς σημασία καί αδύνατο να εφαρμοστεί, εκτός αν αναφέρεται ή μέθοδος ανίχνευσης. Για τον αναλυτή "μηδέν ανοχή" σημαίνει ποσό μικρότερο από το ανιχνεύσιμο με την καλύτερη διαθέσιμη τεχνική. Προφανώς, το όριο μηδέν μεταβάλλεται καθώς βελτιώνεται ή τεχνολογία [36].

3.6.2 Είδη Ανιχνευτών

Οι σπουδαιότεροι από τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαφορικοί ανιχνευτές (differential detectors), που μετρούν στιγμιαίες συγκεντρώσεις ή στιγμιαίες ταχύτητες εμφάνισης των συστατικών και οι ολοκληρωμένοι ανιχνευτές (intergal detectors), που αθροίζουν τα στιγμιαία σήματα και δίνουν το ολικό ποσό που έχει μετρηθεί μέχρι μια ορισμένη στιγμή [36].

Τα σήματα των διαφορικών ανιχνευτών ολοκληρώνονται στην ποσοτική ανάλυση, ενώ τα σήματα των ολοκληρωμένων ανιχνευτών διαφορίζονται προκειμένου να διευκολύνουν την ποιοτική ανάλυση [36].

Οι πιο διαδεδομένοι ανιχνευτές αέριας χρωματογραφίας που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι: Ανιχνευτής Φλόγας Υδρογόνου (FID), Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD), Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD), Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID), Ανιχνευτής Αζώτου - Φωσφόρου (NPD) [36].

Συχνά η αέρια χρωματογραφία συνδυάζεται με επιλεγμένες τεχνικές φασματοσκοπίας ή ηλεκτροχημείας. Το αποτέλεσμα ονομάζεται μέθοδοι μεικτής προέλευσης όπως για παράδειγμα Αέρια Χρωματογραφία -Φασματογράφος Μάζας (GC /MS). Οι ανιχνευτές αυτοί έχουν ευρείες εφαρμογές για την επίλυση από βιοιατρικών έως περιβαλλοντικών προβλημάτων π.χ για ανίχνευση πεπτιδίων, πολύ αρωματικών υδρογονανθράκων, φυτοφαρμάκων κ.α [36].

4.1 Εισαγωγή

Το ίδρυμα της μαζικής φασματομετρίας μπορεί να επισημανθεί πίσω στην πρωτοποριακή εργασία των J.J. Thomson και F.W. Aston από 1897 και μετά στα εργαστήρια Cavendish, στο πανεπιστήμιο του Cambridge. Η εργασία που εκτελέσθηκε από τον Thomson και τους συνάδελφους του έλαβε 7 βραβεία Νόμπελ στη φυσική και τη χημεία [Δ].

Τα πρώτα πρακτικά μαζικά φασματόμετρα παρήχθησαν στις αρχές της δεκαετίας του '40, και χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για τη χαμηλή μαζική οργανική ανάλυση, ειδικά στη βιομηχανία πετρελαίου. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποίησαν την ηλεκτρονική_τεχνική ιονισμού (EI) για να παραχθούν τα ιόντα καταλοίπου. Το 1948, ο Vickers, στο Μάντσεστερ της Αγγλίας, εμπορεύτηκε το όργανο MS-2 το πρώτο φασματόμετρο μάζας που παράχθηκε παγκοσμίως. Αυτό το όργανο είχε ένα πολύ περιορισμένο διαχωρισμό και μια μέγιστη μαζική σειρά αναλυτών περίπου 300. Επίσης εκείνη τη στιγμή, ανακαλύφθηκε η μέτρηση του ιοντικού χρόνου-πτήσης (TOF) ως τεχνική μαζικής ανάλυσης [Δ].

Στις αρχές της δεκαετίας του '50, οι διαβάσεις τεμαχισμού των ιόντων άρχιζαν να γίνονται κατανοητοί, αλλά τα όργανα μολύνθηκαν ακόμα από το περιορισμένο μαζικό εύρος τους. Το 1953 ο τετραπολικός μαζικός αναλυτής ήταν κατοχυρωμένος με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Αυτοί οι τύποι αναλυτών μαζί με τα συστήματα TOF έχουν το προβάδισμα στα σχετικά φτηνά συστήματα "benchtop" που είναι τώρα διαθέσιμα σήμερα [Δ].

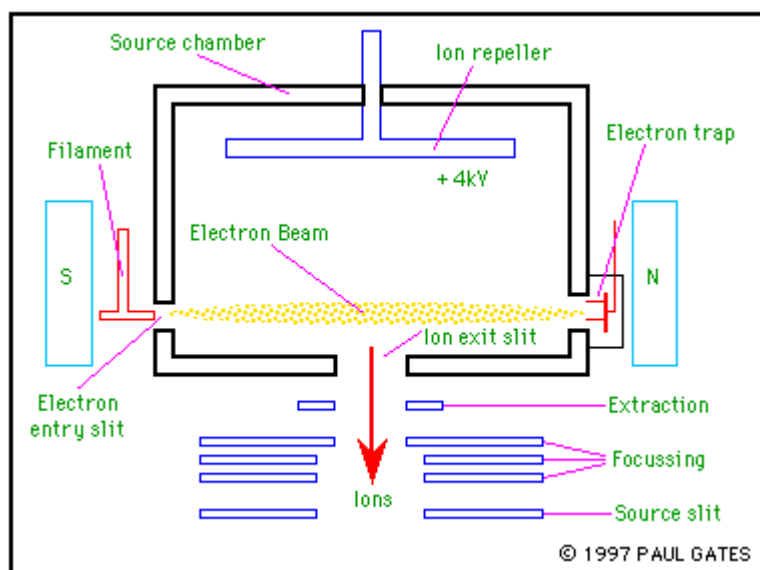
Η χρωματογραφία αερίου ήταν η τεχνική που, όταν χρησιμοποιείται από κοινού με τη μαζική φασματομετρία (GC-MS), θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη "πραγματική" χημική ανάλυση. Κατέστησε επίσης πιθανή την ανάλυση των τμημάτων και της σύνθεσης των μιγμάτων. Αυτό προκάλεσε ένα μεγάλο πρόγραμμα ανάπτυξης στο MS που είναι ακόμα ισχυρό σήμερα. Το 1956 τα πρώτα βιολογικά δείγματα (στεροειδή) αναλύθηκαν επιτυχώς. Αυτό προκάλεσε το ενδιαφέρον για όλα τα κράτη από τους συνθετικούς φαρμακοποιούς και τους βιοχημικούς στο φάρμακο και τις ιατρικές επιστήμες [Δ].

Σήμερα, ο ιονισμός αναλυτών και η μαζική ανάλυση μπορούν να επέλθουν σε έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών (μερικές φορές φαινομενικά παράξενων) τρόπων. Τρεις διαφορετικές λειτουργίες μπορούν να γίνουν με την τεχνική φασματομετρίας μάζας: η παραγωγή, ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων [Δ].

4.2 Θεωρεία του Μαζικού Φασματομέτρου

Στη μαζική φασματομετρία, μια ουσία βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων που έχει την ενέργεια να τεμαχίσει το μόριο. Τα θετικά τεμάχια που παράγονται (κατιόντα και ριζικά κατιόντα) επιταχύνονται σε ένα κενό μέσω ενός μαγνητικού πεδίου και ταξινομούνται βάσει της αναλογίας μάζα-φόρτισης. Δεδομένου ότι ο όγκος των ιόντων που παράγονται στο μαζικό φασματόμετρο φέρνει μια θετική φόρτιση μονάδων, η αξία μάζα/ φόρτιση είναι ισοδύναμη με το μοριακό βάρος του τεμαχίου [Δ].

Η ανάλυση των πληροφοριών μαζικής φασματοσκοπίας περιλαμβάνει την εκ νέου συγκέντρωση των τεμαχίων, που λειτουργούν προς τα πίσω για να παραγάγει το αρχικό μόριο. Μια σχηματική αντιπροσώπευση ενός μαζικού φασματομέτρου παρουσιάζεται κατωτέρω:



Εικόνα 15 Σχηματική αντιπροσώπευση ενός μαζικού φασματομέτρου

Μια πολύ χαμηλή συγκέντρωση των μοριακών δειγμάτων επιτρέπεται για να διαρρεύσει στην αίθουσα ιονισμού (που είναι κάτω από ένα πολύ υψηλό κενό) όπου βομβαρδίζονται από μια υψηλής ενέργειας δέσμη ηλεκτρονίων. Τα μόρια τεμαχίζονται και τα θετικά ιόντα που παράγονται επιταχύνονται μέσω ενός μαγνητικού πεδίου [Δ].

Τα ιόντα που έχουν τη χαμηλή μάζα (χαμηλή ορμή) θα εκτραπούν πιο πολύ από αυτόν τον τομέα και θα συγκρουστούν με τους τοίχους της συσκευής ανάλυσης. Επιπλέον, τα υψηλά ιόντα ορμής δεν θα εκτραπούν αρκετά και θα συγκρουστούν επίσης με τον τοίχο συσκευών ανάλυσης [Δ].

Τα ιόντα που έχουν την κατάλληλη αναλογία μάζας-φόρτισης, εντούτοις, θα ακολουθήσουν την πορεία της συσκευής ανάλυσης, θα βγουν μέσω της σχισμής και θα συγκρουστούν με το συλλέκτη. Αυτό παράγει ένα ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο ενισχύεται έπειτα και ανιχνεύεται. Με την ποικιλία της δύναμης του μαγνητικού πεδίου, η αναλογία μάζας- φόρτισης που αναλύεται μπορεί να αλλάζει συνεχώς [Δ].

Η παραγωγή του μαζικού φασματομέτρου παρουσιάζει μια πλοκή της σχετικής έντασης εναντίον της αναλογίας μάζας-φόρτιση(m/e). Η εντονότερη αιχμή στο φάσμα καλείται αιχμή βάσεων και όλες οι άλλες αναφέρονται σχετικά με την έντασή τους. Οι ίδιες οι αιχμές είναι χαρακτηριστικά πολύ αιχμηρές, και συχνά απλά αντιπροσωπεύονται ως κάθετες γραμμές [Δ].

Η διαδικασία του τεμαχισμού ακολουθεί τις απλές και προβλέψιμες χημικές διαβάσεις και τα ιόντα που διαμορφώνονται θα απεικονίσουν τα σταθερότερα κατιόντα και τα ριζικά κατιόντα που εκείνο το μόριο μπορεί να διαμορφώσει. Η υψηλότερη αιχμή μοριακού βάρους που παρατηρείται σε ένα φάσμα θα αντιπροσωπεύσει χαρακτηριστικά το αρχικό μόριο, μείον ένα ηλεκτρόνιο, και καλείται **μοριακό ιονικό** (M^+) [Δ].

4.3 Μέθοδοι Παραγωγής Ηλεκτρονίων

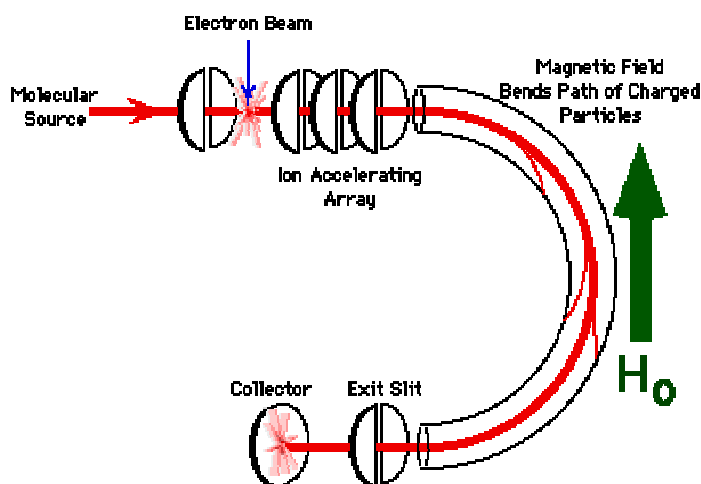
Γενικά υπάρχουν τρία είδη πηγών που μπορούν να εφαρμοστούν στην ανάλυση οργανικών ενώσεων με την μέθοδο της φασματομετρίας μάζας:

- Ο ιονισμός με ηλεκτρόνια (EI)
- Ο χημικός ιονισμός (CI)
- Ο ιονισμός με πεδίο (FI)

Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήσαμε την πρώτη μέθοδο και σε αυτήν θα επεκταθούμε περισσότερο στη συνέχεια.

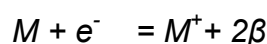
4.3.1 Ιονισμός με Ηλεκτρόνια (EI)

Στην περίπτωση που έχουμε ανιχνευτή παγίδευσης ηλεκτρονίων, τα μόρια του δείγματος κινούνται εξαιτίας της διαφοράς πίεσεως κατά μήκος της εισόδου διαρροής που είναι 10^{-2} έως 10^{-5} torr περίπου. Ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα παράγει ηλεκτρόνια τα όποια επιταχύνονται από την άνοδο, κι έτσι δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων, ή οποία διασταυρώνεται με τη ροή των μορίων του δείγματος, θετικά φορτισμένα ιόντα παράγονται από τη σύγκρουση των μορίων με τα ηλεκτρόνια. Τα ιόντα κινούνται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των θετικά φορτισμένων πλακών και των αρνητικά φορτισμένων. Οι ενδιάμεσες πλάκες εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων, ενώ οι πλάκες στην έξοδο προκαλούν την επιτάχυνση των ιόντων της δέσμης [36].



Εικόνα 16 Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου μάζας με απόκλιση 180°. Το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετο στο επίπεδο του χαρτιού.

Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από το δυναμικό της ανόδου. Το δυναμικό Ιονισμού των περισσότερων οργανικών ενώσεων είναι περίπου 10 eV. Με τη μικρή αυτή ενέργεια, η αρχική διεργασία είναι η παραγωγή ενός φορτισμένου ιόντος με φορτίο + 1 [36].



Έτσι, το φάσμα μάζας περιέχει μια απλή κορυφή που ανταποκρίνεται στο αρχικό μόριο (οι Ισοτοπικές επιδράσεις θα συζητηθούν αργότερα). Αυξάνοντας την ενέργεια της ηλεκτρονιάκης δέσμης, θα προκύψει ένα περισσότερο διεγερμένο ιόν, το οποίο θα διασπαστεί εάν είναι σύνθετο, ή θα συγκρουστεί με ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο. Στις περισσότερες εφαρμογές η δέσμη των ηλεκτρονίων έχει ενέργεια από 50 έως 70 eV. Η δέσμη αυτή δίνει τα πιο άναπαραγώγιμα φάσματα. Η δημιουργία ιόντων με φορτίο +2 είναι σπάνια ακόμα και σ' αυτό το δυναμικό [36].

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των πλακών είναι μόνο λίγα volts, αλλά είναι αρκετή για να απομακρύνει τα θετικά ιόντα από τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Έτσι τα θετικά ιόντα φτάνουν στο ηλεκτρόδιο με μεταβαλλόμενη, αλλά σχετικά μικρή κινητική ενέργεια [36].

Ουσιαστικά η όλη επιτάχυνση προκαλείται από τα ηλεκτρόδια, τα οποία έχουν μια διαφορά δυναμικού από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες volts. Σε δεδομένο δυναμικό επιτάχυνσης όλα τα απλά φορτισμένα ιόντα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, που εκφράζεται από τη σχέση:

$$\text{Κινητική ενέργεια} = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (16-1)$$

όπου m είναι η μάζα του ιόντος, v η ταχύτητα, e το ηλεκτρονιακό φορτίο και V το δυναμικό επιτάχυνσης. Μια μονοενεργειακή δέσμη ιόντων είναι απαραίτητη για έναν καλό διαχωρισμό [36].

4.4 Διαχωριστές Ιόντων

Το μέρος αυτό της συσκευής, που λέγεται και αναλυτής, διαχωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με τις μάζες τους. Για τη διασάφηση της δομής δεν είναι πάντοτε απαραίτητες μετρήσεις με όργανα μεγάλης διακριτικής Ικανότητας. Οι μετρήσεις με τέτοια όργανά είναι συνήθως απαραίτητες για την εύρεση του μοριακού ιόντος M^+ , και τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου. Για παράδειγμα, ένα Όργανο μεγάλης διακριτικής, Ικανότητας μπορεί να διακρίνει μεταξύ $C_{16}H_{22}O_2$ M.B. 246,1620 και $C_{17}H_{26}O$ M.B. 246,1984, ή μεταξύ ^{12}C , μάζας 13,078 και ^{13}C , μάζας 13,0034. Μια άλλη απαίτηση είναι, ή ποσότητα των διερχόμενων ιόντων. Δυστυχώς, οι δυο αυτές απαιτήσεις είναι ασυμβίβαστες- όσο μεγαλύτερος είναι ο διαχωρισμός, τόσο μικρότερο είναι το ιονικό ρεύμα. Συνήθως ο κατασκευαστής καταλήγει σε ένα συμβιβασμό που ταιριάζει καλύτερα στις ανάγκες. Τα διάφορα είδη των φασματογράφων μάζας διαφέρουν κυρίως στον τρόπο διαχωρισμού των ιόντων. Τα είδη των διαχωρισμών ιόντων είναι:

- ✓ Μαγνητικής Απόκλισης Απλής Εστίασης
- ✓ Διπλής Εστίασης
- ✓ Κυκλοειδής εστίαση
- ✓ Χρόνος Πτήσης (TOF)
- ✓ Τετραπολικά Φίλτρα Μάζας

Εκτός από του παραπάνω διαχωριστές, υπάρχουν και μερικά άλλα είδη χρησιμοποιούμενων οργάνων. Το "Omegatron" βασίζεται στην αρχή του κύκλωτρου για την επιτάχυνση ιόντων σε μια σπειροειδή διαδρομή. Το φασματόμετρο "ραδιοσυχνοτήτων" όπως στο χρόνο πτήσης, διαχωρίζει με βάση την ταχύτητα, αλλά τα ιόντα πρέπει να περάσουν μέσα από μια σειρά πλέγματα που τροφοδοτούνται με κατάλληλη τάση rf, ώστε να επιτρέπουν το πέρασμα σε ιόντα με ορισμένη ταχύτητα. Επειδή στην περίπτωση μας χρησιμοποιήσαμε τετραπολικό φίλτρο μάζας, σε αυτόν θα επεκταθούμε περισσότερο στη συνέχεια[36].

Πίνακας 10 Βασικές Εξισώσεις Απόδοσης του φασματομέτρου μάζας

Είδος	Έξισωση	Όρισμοί
Μαγνητικού τομέα	$m/e = \text{Σταθ.} \times H^2 r^2 / V$	V = δυναμικό επιτάχυνσης H = μαγνητικό πεδίο r = ακτίνα καμπυλότητας της τροχιάς
Χρόνου πτήσης	$m/e = 1,916 \times V t^2 / d^2$	t = χρόνος πτήσης σε μsec d = απόσταση πτήσης σε cm
Τετραπολικού φίλτρου	$m = 0,136 \times V / r_0^2 \cdot f^2$	r_0 = απόσταση ράβδων σε cm f = συχνότητα rf σε MHz (μόνο για άπλο φορτίο)

4.4.1 Τετραπολικά Φίλτρα Μάζας

Ο μηχανισμός διαχωρισμού αυτής της τεχνικής χρησιμοποιεί τέσσερις παράλληλες ράβδους τοποθετημένες έτσι ώστε οι άξονες τους να είναι στις κορυφές ενός τετραγώνου. Η δέσμη των ιόντων επιταχύνεται στο κέντρο αυτής της διευθέτησης κατά μήκος του άξονα z . Το ένα ζεύγος από τα διαγωνίως αντίθετα ηλεκτρόδια διατηρείται σε $+V_{dc}$ Volts και το άλλο ζεύγος σε $-V_{dc}$ Volts. Μια εναλλασσόμενη τάση ραδιοσυχνοτήτων (rf) υπερτίθεται στο πρώτο ζεύγος των ηλεκτροδίων, και μια δεύτερη τάση rf (με διαφορά φάσης 180° από την πρώτη) εφαρμόζεται στο δεύτερο ζεύγος[36].

Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο θα πάλλονται με ένα αυξανόμενο πλάτος και θα προσκρούουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Πάντως μόνον ένας ορισμένος λόγος m/e (πού καθορίζεται από το δυναμικό και τη συχνότητα rf) μπορεί να περάσει τελείως μέσα από τον αναλυτή και να ανιχνευθεί[36].

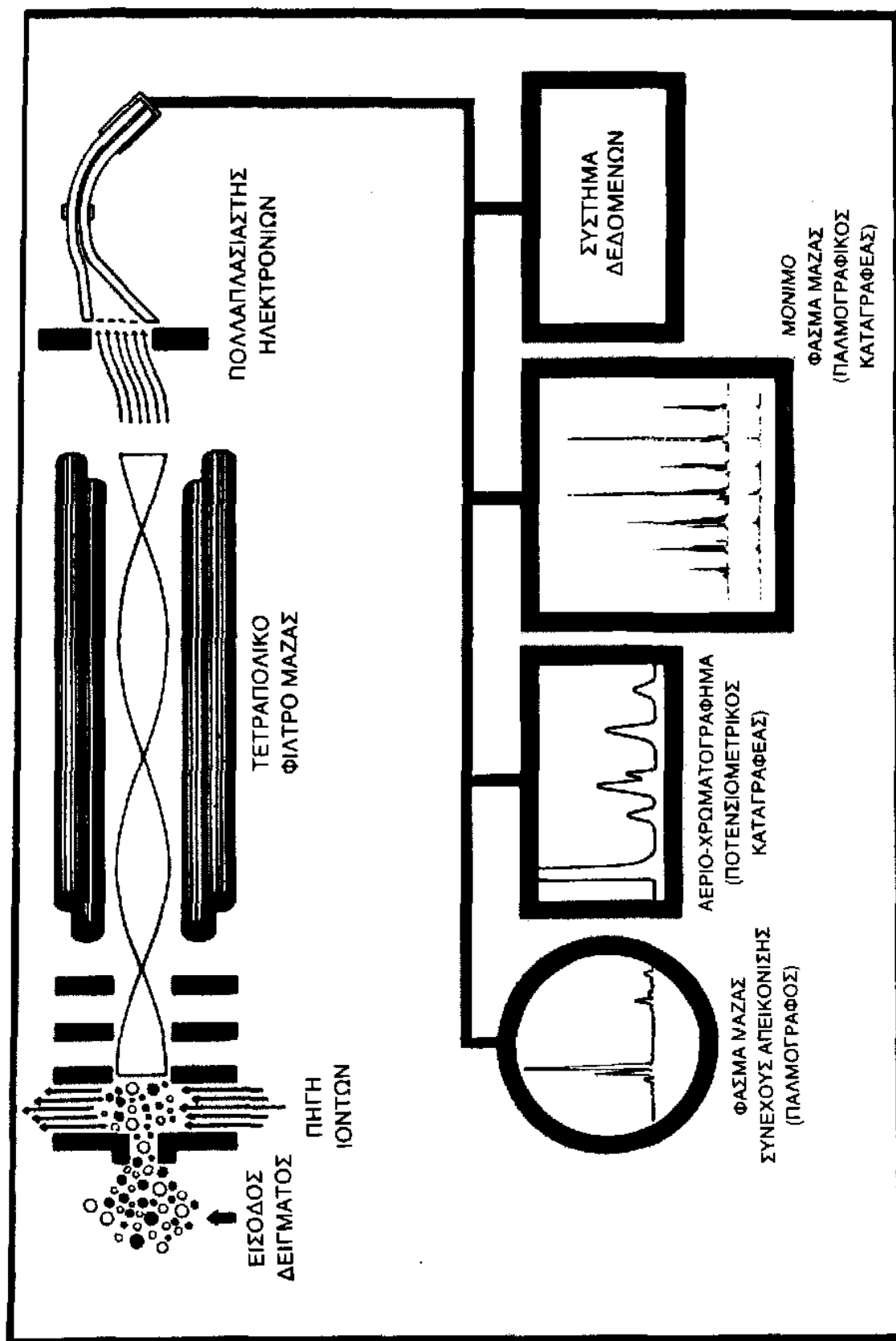
Οι τετραπολικοί φασματογράφοι δε χρειάζονται μαγνήτη κι έτσι είναι πιο συμπαγείς και φθηνότεροι από τα όργανα μαγνητικής εστίασης. Σαρώνοντας τη συχνότητα rf ή το δυναμικό dc μπορούμε να πάρουμε ένα φάσμα μάζας. Τέτοια συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν μόνο με συνθήκες μικρής διακριτικής ικανότητας, αλλά παράγουν γραμμικά φάσματα συγκρινόμενα με τα εκθετικά φάσματα μάζας των οργάνων μαγνητικής σάρωσης[36].

4.5 Συλλογή Ιόντων και καταγραφή

Αφού γίνει ο διαχωρισμός των ιόντων θα πρέπει στη συνέχεια να γίνει η συλλογή αυτών, ώστε να μπορέσουμε να βγάλουμε τα κατάλληλα συμπεράσματα. Αυτό γίνεται με δυο τρόπους:

- *Με την ηλεκτρονική μέθοδο.* Οι διαχωρισμένες δέσμες των ιόντων συλλέγονται διαδοχικά από έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων, του οποίου το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από όργανα όπως είναι οι καταγραφείς με φωτογραφικό χαρτί και οι μικροί υπολογιστές. Οι τελευταίοι χρησιμοποιούνται πολύ σήμερα και κάνουν γρήγορες σαρώσεις σε μια περιοχή μάζας από 1-1000. Τέτοια συστήματα απόκτησης δεδομένων είναι ικανά να αποθηκεύσουν πληροφορίες πολύ γρήγορα για μελλοντική χρήση και γραφική παράσταση.
- *Με τη φωτογραφική μέθοδο.* Στην φωτογραφική καταγραφή, η ευαίσθητη πλευρά της φωτογραφικής πλάκας, εκτίθεται για διαφορετικό χρονικό διάστημα σε κάθε δέσμη ιόντων. Οι πυκνότητες του αποτιθέμενου αργύρου που δημιουργούνται αντιστοιχούν στον αριθμό των ιόντων που την κτυπούν και μετριοούνται μετατρέποντας την αμαύρωση της πλάκας σε κορυφές ή εμβαδά με ένα σύστημα μέτρησης της οπτικής πυκνότητας.

Εικόνα 17. Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας και εξαρτήματα για την απεικόνιση των δεδομένων



4.6 Ανάλυση Μειγμάτων

Είδαμε ότι ή ερμηνεία ενός φάσματος μιας καθαρής ένωσης είναι συχνά μια πολύπλοκη και μερικές φορές αμφίβολη διεργασία. Ή ταυτοποίηση ενώσεων σε ένα μείγμα από το φάσμα μάζας του είναι ακόμα δυσκολότερη. Ένας πεπειραμένος ερευνητής είναι ικανός να αναγνωρίζει χαρακτηριστικές κορυφές. Ή διεργασία είναι κοπιαστική, εκτός εάν υπάρχουν αρκετές κορυφές, οι οποίες να είναι χαρακτηριστικές για κάθε ένωση [36].

Εάν οι ενώσεις του μείγματος είναι γνωστές, τότε ή ποσοτική ανάλυση είναι πολύ εύκολη. Ή γενική αρχή είναι ότι η συνεισφορά σε κάθε κορυφή είναι προσθετική για κάθε ένωση; δηλ. καταγράφεται το συνολικό φάσμα στο οποίο κάθε ένωση ενεργεί ανεξάρτητα από όλες τις άλλες ενώσεις [36].

Ευτυχώς, στις πολύ χαμηλές πιέσεις που χρησιμοποιούνται στο φασματογράφο, έχουμε καλή προσέγγιση. Έτσι, τα συνολικά ιονικά ρεύματα σε κάθε κορυφή I_1 , I_2 , I_3 κ.λ.π. μπορούν να παρασταθούν σαν το άθροισμάτων ρευμάτων από κάθε ένωση:

$$I_1 = i_{1a}P_a + i_{1b}P_b + i_{1c}P_c + \dots\dots\dots$$

$$I_2 = i_{2a}P_a + i_{2b}P_b + i_{2c}P_c + \dots\dots\dots$$

$$I_3 = i_{3a}P_a + i_{3b}P_b + i_{3c}P_c + \dots\dots\dots$$

όπου οι αριθμητικοί δείκτες αναφέρονται σε διαφορετικούς μαζικούς αριθμούς και οι δείκτες με τα γράμματα αναφέρονται στις διαφορετικές ενώσεις, Δηλ. το i_{1b} είναι το ιονικό ρεύμα με μάζα 2 από το συστατικό b με πίεση ένα (συντελεστής βαθμολόγησης) και p_b είναι ή μερική πίεση του συστατικού b στο δείγμα. Οι τιμές για το i_{1a} κ.τ.λ πρέπει να παίρνονται από φάσματα καθαρών ενώσεων σε γνωστές πιέσεις [36].

Μια άλλη εξίσωση είναι εκείνη που δίνει την ολική πίεση σαν άθροισμα των μερικών πιέσεων. Ένα σύστημα εξισώσεων (το λιγότερο όσες και οι άγνωστοι) μπορεί να λυθεί για τις άγνωστες μερικές πιέσεις (% σύσταση) - μια εύκολη δουλειά για έναν υπολογιστή. Συχνά, ο μόνος σίγουρος τρόπος για να αναλύσουμε ένα μείγμα, είναι να διαχωρίσουμε τις ενώσεις με κάποια άλλη τεχνική - ή αεριοχρωματογραφία είναι μια καλή εκλογή [36].

Ή παρουσία ενός μείγματος μπορεί να διαπιστωθεί παρατηρώντας τη μεταβολή του φάσματος με το χρόνο. Στο σύστημα εισαγωγής του δείγματος, τα ελαφρότερα μόρια διαχέονται διαμέσου της σχισμής ταχύτερα από τα βαρύτερα- έτσι ο λόγος των ελαφρών προς τα βαριά μόρια θα ελαττώνεται με το χρόνο [34].

Μια καλύτερη προσέγγιση στην ταυτοποίηση των μειγμάτων είναι ο χημικός Ιονισμός ή ο Ιονισμός με πεδίο. Με CI, τα πιο πολυπληθή ιόντα είναι συνήθως τα είδη $(M + 1)^+$ και ή μοναδική έντονη παρουσία τους δεν αφήνει αμφιβολίες στην ταυτοποίηση των μοριακών βαρών των ενώσεων που υπάρχουν [36].

4.7 Φασματομετρία Μάζας με Υπολογιστή

Η χρήση των ηλεκτρονικών υπολογιστών με τους φασματογράφους μάζας αυξάνει ταχύτητα εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των πληροφοριών που μπορούν να δώσουν οι φασματογράφοι μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας. Η χρήση του υπολογιστή είναι απαραίτητη, όταν ο φασματογράφος μάζας συνδυαστεί με αέριο-χρωματογράφο. Ένα συνηθισμένο αέριο-χρωματογράφημα περιέχει συνήθως περίπου είκοσι κορυφές. Ακόμα, συνηθίζουμε να παίρνουμε τρία φάσματα μάζας για κάθε κορυφή, ένα στην ανοδική πλευρά της κορυφής, ένα κοντά στο μέγιστο και ένα στην καθοδική πλευρά (ουρά) της κορυφής. Η λήψη των φασμάτων αυτών δε διαρκεί περισσότερο από 10 λεπτά, αλλά η επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το χέρι θα διαρκούσε περισσότερο από μια εβδομάδα [36].

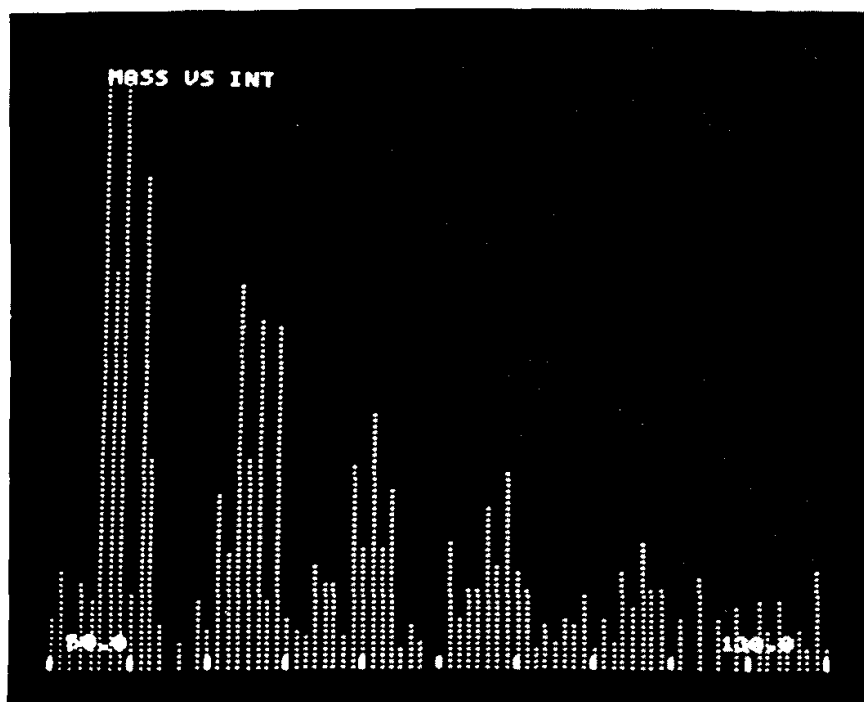
4.7.1 Επεξεργασία των Δεδομένων

Θα δούμε πρώτα πώς ο υπολογιστής χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των δεδομένων. Το πρώτο βήμα, όπως και στη χρωματογραφία, είναι η δειγματοληψία από την έξοδο του φασματογράφου για να πάρουμε την ένταση και τη μάζα κάθε κορυφής. Ένεκα της μεγάλης ταχύτητας παραγωγής δεδομένων του φασματομέτρου μάζας, η ταχύτητα λήψης των μετρήσεων είναι δυνατόν να φθάνει τις 40.000 μετρήσεις/sec. Η ταχύτητα αυτή είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή που χρειάζεται για την είσοδο των δεδομένων στην αέριο-χρωματογραφία [36].

Αρχικά βαθμολογείται ή κλίμακα της μάζας με τη βοήθεια μιας πρότυπης ένωσης, όπως λ.χ. της υπερφθοροκιοζίνης. Ο υπολογιστής παράγει μια πολυωνυμική σχέση μεταξύ των γνωστών αριθμών μαζών της πρότυπης ουσίας και του μαγνητικού πεδίου του φασματογράφου, που μετρίεται με έναν ειδικό ανιχνευτή ή με το χρόνο σάρωσης, ανάλογα με το είδος του φασματογράφου μάζας. Αμέσως μετά, μετατρέποντας τις αντίστοιχες μετρήσεις του μαγνητικού πεδίου ή του χρόνου σάρωσης, είναι δυνατός ο υπολογισμός της μάζας που αντιστοιχεί στο μέγιστο κάθε κορυφής του δείγματος [36].

Υπάρχουν πολλοί τρόποι υπολογισμού του μέγιστου της κορυφής. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε έναν αναλογικό ή ψηφιακό διαφοριστή που παράγει ένα μηδενικό σήμα στο μέγιστο της κορυφής και με τον τρόπο αυτόν ειδοποιεί τον υπολογιστή. Άλλοι τρόποι υπολογισμού του μέγιστου είναι ο υπολογισμός του κέντρου της κορυφής στο ήμισυ του ύψους ή ακόμα ο υπολογισμός της καμπύλωσης της κορυφής. Στους φασματογράφους μάζας με μεγάλη διαχωριστική ικανότητα οι κορυφές είναι πολύ στενές και κατέχουν μικρό μόνο μέρος της συνολικής γραμμής βάσης. Για το σκοπό αυτό καθορίζεται μια οριακή τιμή έντασης, κάτω από την οποία τα σήματα αγνοούνται, και με τον τρόπο αυτό μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των δεδομένων που χρειάζονται επεξεργασία [36].

Το επόμενο βήμα είναι η παρουσίαση του φάσματος μάζας σε μια μορφή αποδεκτή από τον ερευνητή. Συνήθως γίνεται κανονικοποίηση του φάσματος βαθμολογώντας την ένταση της εντονότερης ή δασικής κορυφής με 100 και κλιμακώνοντας τις υπόλοιπες κορυφές κατάλληλα. Η κλίμακα της μάζας γραμμικοποιείται επίσης, και το προκύπτον φάσμα μάζας μπορεί πλέον να εκτυπωθεί με τη μορφή πίνακα ή με τη μορφή γραφικής παράστασης. Η τελευταία μπορεί να εκτυπωθεί από έναν εκτυπωτή γραμμών ή από ένα σχεδιαστή, ή να αποτυπωθεί στην οθόνη μιας λυχνίας καθοδικών ακτίνων (CRT) με τη μορφή της εικόνας 18 [36].



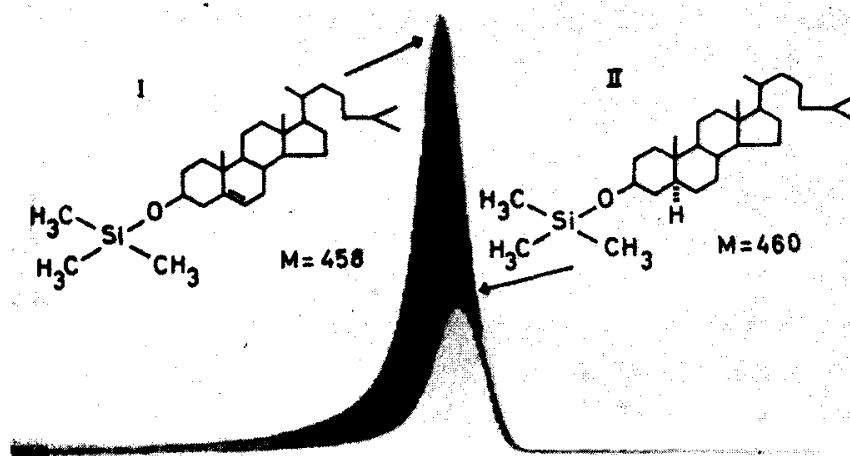
Εικόνα 18. Φάσμα μάζας με μικρό διαχωρισμό σε οθόνη CRT

Η γραφική παράσταση είναι ή κανονική μορφή παρουσίασης των φασμάτων με μικρό διαχωρισμό, αλλά δεν είναι ικανοποιητική για τα φάσματα με μεγάλο διαχωρισμό, όπου οι περισσότερες κορυφές διαφέρουν μόνο κατά μερικά χιλιοστά μονάδων μάζας. Για τα φάσματα μεγάλου διαχωρισμού χρησιμοποιείται συνήθως ο πίνακας στοιχείων (*element map*). Ο πίνακας αυτός αναφέρει σε κάθε στήλη εκείνα τα ιόντα που έχουν τον ίδιο αριθμό έτεροατόμων. Η σχετική ένταση κάθε ιόντος σε λογαριθμική κλίμακα σημειώνεται με έναν αριθμό από παύλες[36].

4.7.2 Αναγνώριση των Ενώσεων

Η δημιουργία του πίνακα από τον υπολογιστή προϋποθέτει τον προσδιορισμό της μάζας κάθε κορυφής με μεγάλη ακρίβεια. Η στοιχειακή σύσταση κάθε κορυφής μπορεί τότε να βρεθεί, αφού πρώτα ο υπολογιστής δημιουργήσει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των στοιχείων (συνήθως περιορίζονται στα C, H, O, N), που αντιστοιχούν με ακρίβεια μερικών χιλιοστών της μονάδας μάζας σε μια συγκεκριμένη μάζα, και διαλέξει από αυτές εκείνη που ταιριάζει καλύτερα [36].

Μέχρις εδώ ολοκληρώνεται γενικά ή αρχική επεξεργασία των δεδομένων, αν και πολλές φορές για ειδικούς σκοπούς χρησιμοποιούμε διαφορετικές μορφές εξόδου και αποτελεσμάτων. Ένα παράδειγμα είναι ή δημιουργία των χρωματογραφημάτων ειδικού ιόντος (*specific-ion chromatogram*), όπως αυτό που φαίνεται στην εικόνα 19. Στην εικόνα αυτή έχουν καταγραφεί τα ρεύματα των ιόντων που αντιστοιχούν στις μάζες 458 και 460 σε συνάρτηση με το χρόνο, δείχνοντας έτσι ότι μια χρωματογραφική κορυφή περιέχει στην πραγματικότητα δυο μη διαχωρισμένα συστατικά του δείγματος [36].



Εικόνα 19 Αέριο-Χρωματογράφημα ειδικού ιόντος

Το επόμενο βήμα είναι ή ταυτοποίηση της ένωσης, πού γίνεται συνήθως έμμεσα επειδή ο υπολογιστής χρειάζεται πολύ χρόνο. Οι μέθοδοι αναγνώρισης του φάσματος μάζας με υπολογιστή κατατάσσονται σε τρεις κυρίως περιοχές: στο ψάξιμο της βιβλιοθήκης, στις μεθόδους πού χρησιμοποιούν τους εμπειρικούς κανόνες διάσπασης και στη μέθοδο πού ή μηχανή προσπαθεί να μάθει (*learning machine*) [36].

Ο πιο φανερός, και ίσως ο πιο ευθύς, τρόπος αναγνώρισης ενός αγνώστου φάσματος μάζας είναι να το συγκρίνουμε με φάσματα από μια βιβλιοθήκη φασμάτων αναφοράς. Με τη λύση αυτή όμως υπάρχουν δυο κύρια προβλήματα. Το πρώτο προέρχεται από το γεγονός ότι το φάσμα της άγνωστης ένωσης συχνά δεν περιέχεται ανάμεσα στα χιλιάδες φάσματα πού υπάρχουν στις συλλογές λ.χ. του *API (American Petroleum Institute)* ή του *A.S.T.M. (American Society for Testing Materials)*. Επιπλέον, χρειάζεται μεγάλη προσοχή στη χρήση φασμάτων πού προέρχονται από διαφορετικές πηγές[36].

Αυτό συμβαίνει γιατί οι σχετικές εντάσεις των κορυφών πού παίρνονται για την ίδια ένωση από δυο φασματογράφους μάζας, μπορεί να διαφέρουν κατά ένα συντελεστή μεγαλύτερο του 100 προς 1 από το ένα άκρο του φάσματος μέχρι το άλλο [36].

Οι ερευνητές πού χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο, φτιάχνουν συνήθως οι ίδιοι τις βιβλιοθήκες τους με έναν περιορισμένο αριθμό ενώσεων πού τους ενδιαφέρει. Το δεύτερο κύριο πρόβλημα είναι ο μεγάλος αριθμός των δεδομένων πού χρειάζεται να επεξεργασθούν για την έρευνα μερικών χιλιάδων φασμάτων. Ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό, είναι να χρησιμοποιηθούν οι εντονότερες κορυφές κάθε φάσματος, έτσι ώστε να μειωθεί ο χρόνος έρευνας σημαντικά [36].

Μια τροποποίηση της μεθόδου αυτής είναι ή εκλογή των δύο εντονότερων κορυφών σε διαδοχικές περιοχές του φάσματος πού έχουν πλάτος 14 μονάδες μάζας. Ο αριθμός αυτός εκλέχτηκε γιατί αντιστοιχεί σε διαφορά μιας μονάδας CH_2 . Με τον τρόπο αυτό ελαττώνονται και τα προβλήματα πού προκύπτουν από τη σύγκριση φασμάτων πού έχουν παρθεί με διαφορετικού είδους φασματογράφους [36].

Μια γενικότερη λύση, πού δεν περιορίζεται στις ενώσεις των οποίων τα φάσματα είναι γνωστά, είναι ή χρήση των μεθόδων πού εφαρμόζουν οι ειδικοί οι ασχολούμενοι με τη φασματογραφία μάζας. Για την ερμηνεία του παρατηρούμενου τρόπου διάσπασης πολλών ενώσεων χρησιμοποιούνται διάφοροι τυποποιημένοι εμπειρικοί κανόνες. Οι πρώτοι ερευνητές ερμήνευαν τα φάσματα μάζας με διάφορα στάδια πού τους υπαγόρευε ή διαίσθηση τους. Τα στάδια αυτά δεν έχουν βεβαίως περιληφθεί στα προγράμματα αναγνώρισης του υπολογιστή. Ό υπολογιστής όμως εξακολουθεί να έχει ένα κύριο πλεονέκτημα έναντι της ανθρώπινης σκέψης, τη διαρκή λειτουργία του. Διερευνά εξαντλητικά κάθε δυνατότητα χωρίς να κουράζεται. Υπάρχουν βάσιμες αποδείξεις πού δείχνουν ότι είναι δυνατόν να γραφούν προγράμματα πού να περιέχουν ακριβέστερη και βεβαίως ταχύτερη ερμηνεία φασμάτων από εκείνη πού θα έδινε και ο πιο πεπειραμένος ερευνητής [36].

Μια από τις περισσότερο ενδιαφέρουσες μεθόδους πού βασίζονται στη μέθοδο αναγνώρισης των θραυσμάτων είναι το ευριστικό πρόγραμμα *DENDRAL*, πού αναπτύχθηκε από τον *Lederberg* και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο του *Stanford* [36].

Το πρώτο βήμα σε αυτή τη μέθοδο είναι ο προσδιορισμός των δραστικών ομάδων πού υπάρχουν στο μόριο, από το φάσμα μάζας με μικρό διαχωρισμό. Για μερικές Ομάδες ενώσεων, όπως οι αιθέρες και οι αλειφατικές αμίνες, χρειάζονται επίσης δεδομένα από *n.m.r.* για τον προσδιορισμό του αριθμού των μεθυλομάδων. Το επόμενο βήμα είναι ή ανάπτυξη ενός τέλει καταλόγου με όλα τα απαραίτητα σταθερά ισομερή χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα *DENDRAL*. Τα δεδομένα του *n.m.r.* χρησιμοποιούνται για τη διαγραφή μερικών ενώσεων από τον κατάλογο. Σε κάθε ένα από τα υπόλοιπα ισομερή προσδιορίζονται τα μοριακά βάρη και οι εντάσεις των κορυφών των πιθανών θραυσμάτων με τη βοήθεια των εμπειρικών κανόνων διάσπασης [36].

Τα προβλεπόμενα φάσματα συγκρίνονται με τα πραγματικά, και τα ισομερή εκείνα πού ταιριάζουν με τα πειραματικά δεδομένα κατατάσσονται με σειρά προτεραιότητας. Το πρόγραμμα αυτό έχει σημειώσει μεγάλη επιτυχία, και ή βελτίωση του συνεχίζεται για να επεκταθεί ή χρήση του σε πολύπλοκες κυκλικές ενώσεις ή σε ενώσεις με πολλές δραστικές ομάδες [36].

Ό υπολογιστής χρησιμοποιείται επίσης σε μια μηχανή εκμάθησης ή σε μαθητευόμενος ταξινομητής φασμάτων. Με τη μέθοδο αυτή ο υπολογιστής διδάσκεται να αναγνωρίζει τα κοινά χαρακτηριστικά μιας σειράς φασμάτων. Αυτό γίνεται χωρίς να κοιτάζει σε μεμονωμένες κορυφές, αλλά με τον υπολογισμό μιας διακρίνουσας συνάρτησης (*discriminant function*) πού χρησιμεύει στην αναγνώριση κάθε κορυφής του άγνωστου φάσματος [36].

Ή εκμάθηση γίνεται με την επαναλαμβανόμενη παρουσίαση στον υπολογιστή φασμάτων αναφοράς ώσπου να μην υπάρχει βελτίωση της αναγνωριστικής ικανότητας. Για κάθε διαφορά πού υπάρχει στο φάσμα, Όπως λ.χ. ή απουσία ή παρουσία οξυγόνου, ο αριθμός των ατόμων άνθρακα πού υπάρχει στο μόριο κ.τ.λ., παράγει και μια διαφορετική διακρίνουσα συνάρτηση [36].

4.7.3 Έλεγχος του Φασματομέτρου Μάζας

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης ενός φάσματος μάζας χάνεται σημαντικός χρόνος στην εξέταση περιοχών που δεν παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες. Τέτοια είναι τα διαστήματα μεταξύ των κορυφών και τα σημεία στις πλευρές των κορυφών. Στους φασματογράφους μάζας τετραπολικής ροπής, ή κανονική συνεχής σάρωση μπορεί να αντικατασταθεί από ένα σύστημα βηματικής σάρωσης, που ελέγχεται από τον υπολογιστή. Σε κάθε βήμα ή τάση του φασματογράφου μεταβάλλεται, έτσι ώστε η θέση του φάσματος να μετατοπίζεται στο μέσο του επόμενου αριθμού μάζας. Τότε το σήμα εξόδου του φασματογράφου ολοκληρώνεται για ένα προκαθορισμένο χρόνο, αυξάνοντας έτσι την ένταση του σήματος εξόδου και κατά συνέπεια την ευαισθησία. Πάντως, οι χρόνοι σάρωσης μπορούν να παραμείνουν μικροί αφού ο αριθμός των βημάτων της σάρωσης είναι ίσος μόνο με τον αριθμό των ατομικών μονάδων μάζας της περιοχής του φάσματος [36].

4.8 Πλεονεκτήματα Φασματομετρίας Μάζας

Ο προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων με ένα φασματογράφο μάζας έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Ακριβείς μαζικές μετρήσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ταυριάξουν με τους εμπειρικούς τύπους.
- Τα δακτυλικά αποτυπώματα τεμαχισμού (συγκεκριμένα για κάθε ένωση) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν τα δείγματα σε σύγκριση με τις βάσεις δεδομένων τεμαχίων.
- Ο ελεγχόμενος τεμαχισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δομική διευκρίνιση των νέων ενώσεων.
- Οι κοινές αιχμές που παρατηρούνται σε ένα φάσμα μπορούν να δώσουν τις χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις λειτουργικές ομάδες.
- Η σχετική αφθονία ισοτόπων χρησιμοποιείται για να πάρει τις πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία που αποτελούν μια ένωση.
- Τα σύνθετα μίγματα μπορούν να αναλυθούν μέσω των "συνδεδεμένων με ενωτικό σημείο" τεχνικών όπως η χρωματογραφία- φασματογραφία μάζας και η HPLC-φασματογραφία μάζας ,

5.1 Εισαγωγή

Το Κεφάλαιο 5 είναι το σημαντικότερο μέρος της δουλειάς αυτής, καθώς περιλαμβάνει τις συνθήκες δειγματοληψίας και όλων των εργαστηριακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν για τον ποιοτικό προσδιορισμό των φθαλικών ενώσεων σε πόσιμο νερό. Είναι το πειραματικό μέρος, όπου αναπτύσσεται λεπτομερώς η μεθοδολογία και τα επιμέρους βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάλυση των πραγματικών δειγμάτων.

Έτσι, περιγράφεται εν συντομία η προετοιμασία των πραγματικών δειγμάτων και ο τρόπος εφαρμογής της τεχνικής SPME σε συνδυασμό με το GC-MS. Γενικά αναφέρονται όλες οι παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη και οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις.

Εξετάστηκαν πέντε δείγματα από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού Χανίων τα οποία έρχονται σε επαφή με σωληνώσεις από πλαστικό υλικό. Ελέγχθηκαν μικροποσότητες από τα πραγματικά αυτά δείγματα. Βασικός σκοπός των αναλύσεων ήταν η εξέταση της παρουσίας φθαλικών ενώσεων στην έξοδο του βιολογικού.

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιοχημικών Διεργασιών & Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

5.2 Δειγματοληψία

5.2.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την εργασία, συλλέχθηκαν συνολικά 5 δείγματα νερών από τον βιολογικό καθαρισμό Χανίων, προκειμένου να αναλυθούν και να προσδιοριστεί το περιεχόμενο τους σε φθαλικούς εστέρες. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2003.

5.2.2 Βιολογικός Καθαρισμός Χανίων

Ο βιολογικός καθαρισμός Χανίων βρίσκεται σε λειτουργία από το 1995 προβλέπει την επεξεργασία αστικών λυμάτων που αντιστοιχούν σε 71.000 κατοίκους και βιομηχανικά απόβλητα που αντιστοιχούν σε 9.000 κατοίκους, δηλαδή συνολικά θα εξυπηρετεί 80.000 ισοδύναμους κατοίκους. Κατασκευάζονται οι επεκτάσεις που θα αυξήσουν την δυναμικότητα της μονάδας σε 117.500 ισοδύναμους κατοίκους (25,000 m³ λυμάτων / ημέρα).

Το έργο προβλέπει την επεξεργασία των λυμάτων με την μέθοδο της ενεργοποιημένης λάσπης. Επίσης προβλέπει την επεξεργασία της λάσπης με την μέθοδο της αναερόβιας χώνευσης με παράλληλη αξιοποίηση του παραγόμενου βιοαερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η εγκατάσταση έχει σχεδιαστεί για την απομάκρυνση του BOD₅ κατά 96% και των αιωρούμενων στερεών κατά 95%

Τα βασικά τμήματα του έργου που λειτουργεί είναι:

Αντλιοστάσιο Εισόδου Εγκατάστασης

Τα λύματα αφού περάσουν μέσω δύο εσχάρων χονδρόκοκκων ανυψώνονται μέσω τριών αντλιών Αρχιμήδη (η μία είναι εφεδρική) κατά 5.60 μέτρα και από εκεί συνεχίζουν μέχρι την έξοδο με φυσική ροή. Η παροχή κάθε αντλίας είναι 830 m³/h. Με τα έργα επέκτασης προστίθεται και 4^η αντλία ίδιας παροχής.

Εγκατάσταση Υποδοχής Βοθρολυμάτων

Η δεξαμενή βοθρολυμάτων αποτελείται από 2 θαλάμους συνολικού όγκο 420 m³. Δέχεται μέσω τριών στεγανών υποδοχών τα βοθρολύματα των κατοίκων που δεν είναι συνδεδεμένοι με το δίκτυο αποχέτευσης της πόλεως. Έχει ήδη εγκατασταθεί και λειτουργεί από τον Αύγουστο 2000 εγκατάσταση προ-επεξεργασίας των βοθρολυμάτων (εσχарισμός, εξάμωση).

Εσχάρωση

Η εσχάρωση γίνεται με δύο αυτόματες εσχάρες λεπτού τύπου (η μία είναι εφεδρική) με διάκενο μεταξύ ράβδων 15mm. Η ενεργοποίηση του μηχανικού απομάκρυνσης εσχαρωμάτων γίνεται με αισθητήριο διαφοράς στάθμης οπότε τα εσχαρώματα μεταφέρονται σε κάδο μέσω μεταφορικής ταινίας.

Εξάμμωση - Αφαίρεση Λιπών

Λειτουργούν δύο δεξαμενές εξάμμωσης. Ο συνολικός όγκος της κάθε δεξαμενής είναι 118m³ από τα οποία τα 75m³ είναι περιοχή εξάμμωσης και τα 43m ο όγκος της περιοχής αφαίρεσης λιπών. Στα λύματα διοχετεύεται αέρας μέσω 11 κεραμικών διαχυτήρων. Με προβλεπόμενο χρόνο παραμονής των λυμάτων στην περιοχή εξάμμωσης μεγαλύτερο από 7min επιτυγχάνεται η αφαίρεση του 90% του αριθμού των σωματιδίων που έχουν διάμετρο μεταξύ 0,16 και 0,20 mm. Η ημερήσια απομακρυνόμενη ποσότητα άμμου εκτιμάται σε 1,2m³. Τα επιπλέοντα υλικά απομακρύνονται μέσω ειδικού μηχανισμού και συγκεντρώνονται σε φρεάτιο συλλογής. Από τον 8^ο του 2000 λειτουργεί ειδική διάταξη έκπλυσης οργανικών και απομάκρυνσης της υγρασίας από την άμμο.

Πρωτοβάθμια Καθίζηση

Υπάρχουν δύο δεξαμενές, διαμέτρου 22 μέτρων η καθεμία. Τα λύματα εισέρχονται στο κέντρο της δεξαμενής και εξέρχονται ακτινικά μέσω υπερχειλιστών. Η κάθε δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με περιστρεφόμενη γέφυρα και φέρει ξέστρο στον πυθμένα για να παρασύρει την λάσπη στο κεντρικό φρεάτιο. Η απόδοση της πρωτοβάθμια καθίζηση είναι απομάκρυνση BOD_S κατά 33% και αιωρούμενων στερεών κατά 60%.

Δεξαμενές Αερισμού

Τα λύματα από την πρωτοβάθμια καθίζηση οδηγούνται μαζί με την ανακυκλοφορία ιλύος σε δεξαμενή επιλογής που σκοπό έχει την αποφυγή ανάπτυξης των ανεπιθύμητων νηματοειδών βακτηριδίων, και από εκεί μέσω μεριστή ροής στις δύο δεξαμενές αερισμού που έκαστη έχει διαστάσεις 60 μέτρα μήκος 8,4 μέτρα πλάτος και 4.50 μέτρα ωφέλιμο βάθος. Σε κάθε δεξαμενή υπάρχει ανοξική και αερόβια ζώνη. Τα λύματα οξυγονώνονται μέσω διαχυτήρων μεμβράνης λεπτής φυσαλλίδος που βρίσκονται στον πυθμένα των δεξαμενών. Έχουν τοποθετηθεί 1440 διαχυτήρες. Παράλληλα με την αφαίρεση του οργανικού φορτίου γίνεται και μερική νιτρίκοποίηση - απονιτρίκοποίηση. Με την ολοκλήρωση του έργου Αύξηση δυναμικότητας Συγκροτήματος θα έχουν κατασκευασθεί δύο ακόμα δεξαμενές αερισμού με 420 διαχυτήρες κάθε μία.

Δεξαμενές Δευτεροβάθμιας Καθίζησης

Υπάρχουν δύο κυκλικές δεξαμενές διαμέτρου 33 μέτρων και όγκου 2.130 m³ η μία. Η ροή των λυμάτων έχει την ίδια μορφή με την πρωτοβάθμια. Η πλεονάζουσα ίλυς αντλείται προς την προπάχυνση και η ίλυς ανακυκλοφορίας αντλείται προς την δεξαμενή επιλογής. Κατασκευάζεται και Τρίτη δεξαμενή ίδιας διαμέτρου με τις υφιστάμενες.

Δεξαμενή Χλωρίωσης

Η απολύμανση του λύματος επιτυγχάνεται μέσω τροφοδοσίας διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου με 15% ενεργό χλώριο. Η δεξαμενή χλωρίωσης έχει διαστάσεις 24 μέτρα μήκος, 10 μέτρα πλάτος και 2.5 μέτρα βάθος δίνοντας ωφέλιμο όγκο 600m³. Ο χρόνος επαφής είναι 30 min δίνοντας μία συγκέντρωση κολοβακτηριδίων μετά την απολύμανση της τάξεως 176/100 ml. Ο υποθαλάσσιος αγωγός διάθεσης από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διαμέτρου 710 mm έχει μήκος 80 m και καταλήγει σε βάθος 19m.

Προπάχυνση

Πρωτοβάθμια & Δευτεροβάθμια λάσπη τροφοδοτείται με δύο αντλίες στο κέντρο δύο δεξαμενών διαμέτρου 8.50 μέτρα έκαστη. Η ίλυς κινούμενη ακτινικά προς την περιφέρεια της δεξαμενής καθιζάνει υποβοηθούμενη από μια περιστρεφόμενη γέφυρα που φέρει καθέτους ράβδους υπό μορφή κτένας. Με τις τροποποιήσεις που γίνονται σήμερα το μίγμα πρωτοβάθμιας, και δευτεροβάθμιας ιλύος θα υφίσταται μηχανική πάχυνση σε φυγόκεντρους δυναμικότητας κάθε μίας 25m³/h και 175 kg/h (εγκαθίστανται δύο φυγόκεντροι)

Αναερόβιοι Χωνευτές

Η παχυμένη ιλύς με δύο περιστροφικές ογκομετρικές αντλίες (Mohno) μεγίστης παροχής $22\text{m}^3/\text{h}$ και μανομετρικού 40m αντλείται προς τους δύο χωνευτές αφού θερμανθεί μέσω δύο εναλλακτών σε θερμοκρασία 35°C (Μεσοφιλική ζώνη). Με την αναερόβια χώνευση επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της λάσπης με την αποσύνθεση των οργανικών ενώσεων απουσία αέρος. Παράλληλα το παραγόμενο αέριο (βιοαέριο) αφού υποστεί αποθείωση μεταφέρεται στο αεροφυλάκιο διαμέτρου 12.80m και όγκου 650m^3 . Το βιοαέριο χρησιμοποιείται για την θέρμανση των χωνευτών και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που επαναχρησιμοποιείται για τις ανάγκες του έργου.

Μεταπάχυνση

Η σταθεροποιημένη ιλύς οδηγείται από τους χωνευτές σε δύο κυκλικές δεξαμενές διαμέτρου 11m οι οποίες λειτουργούν όπως οι δεξαμενές προπάχυνσης. Η λάσπη παχύνεται μέχρι ποσοστού 8%

Αφυδάτωση

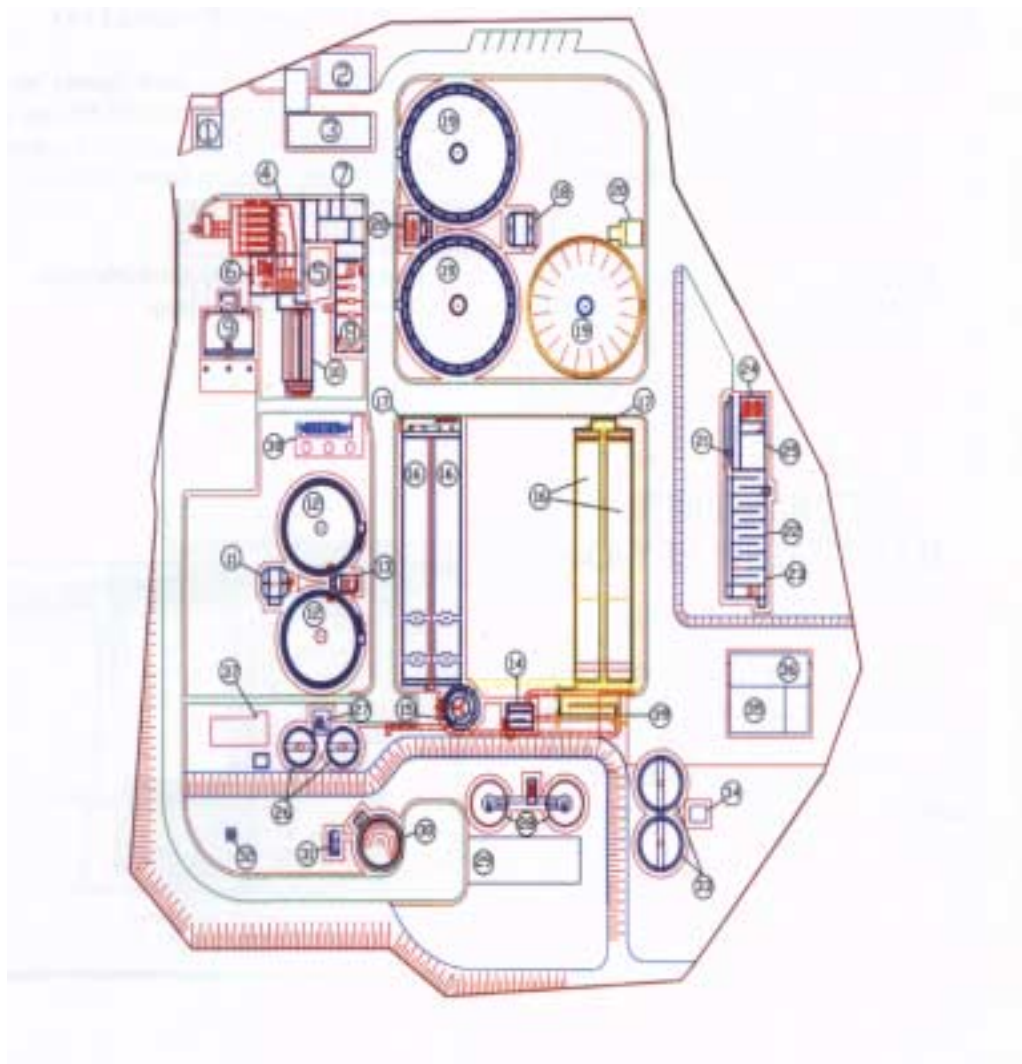
Λάσπη από την μεταπάχυνση τροφοδοτείται προς την αφυδάτωση. Η αφυδάτωση επιτυγχάνεται με δύο ταινιοφιλτρόπρεσσες με πλάτος ιμάντα 2m και μέγιστο ωριαίο φορτίο 848 kgss/h . Η συγκέντρωση στερεών της αφυδατωμένης λάσπης είναι περίπου 20%.

Λειτουργικά Στοιχεία του Έργου

Η μέση ημερήσια παροχή στο έργο έφθασε το καλοκαίρι του 2000 τα $12000\text{ m}^3/\text{d}$ ενώ κατά τους χειμερινούς μήνες ανέρχεται σε $9-10.000\text{ m}^3/\text{d}$. Η μέση ετήσια ποσότητα βοθρολυμάτων υπολογίζεται σε $500\text{ m}^3/\text{d}$.

Η ποιότητα της εκροής της εγκατάστασης τηρεί πλήρως τους περιβαλλοντικούς όρους διάθεσης, με μέσα ποσοστά απομάκρυνσης του BOD 98%, των στερεών 97% και την αμμωνίας κατά 98% (στοιχεία 1999). Μετά την απολύμανση, η μικροβιολογική ποιότητα της εκροής κατεβαίνει στα επίπεδα των πόσιμων επιφανειακών νερών.

Για την παρακολούθηση του επηρεασμού του θαλάσσιου περιβάλλοντος η Δ.Ε.Υ.Α.Χ. συνεργάζεται με το Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης (Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ.) ο οποίο διενεργεί τακτικές δειγματοληψίες και αναλύσεις. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι εξαιρετικά θετικά για την λειτουργία του Βιολογικού Καθαρισμού. Όσον αφορά την επεξεργασία της λάσπης ο βαθμός απόδοσης των χωνευτών φθάνει σε επίπεδα 25-30% ενώ η παραγωγή βιοαερίου σε $0,35\text{ m}^3/\text{kg}$ πτητικών στερεών που τροφοδοτούνται στην μονάδα. Σήμερα παράγονται περίπου $1000\text{ κυβικά βιοαερίου ανά μέρα}$. Η εγκατάσταση παράγει περίπου $1000\text{ τόνους στερεών ανά έτος}$.



Εικόνα 20
Κάτοψη του βιολογικού καθαρισμού Χανίων

5.2.3 Τρόπος Συλλογής και Διατήρηση Δειγμάτων

Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν σε καθαρά, γυάλινα φιαλίδια των 100 ml κάθε 15 λεπτά με προσεκτικό τρόπο ώστε να αποφευχθεί επαφή του νερού με οτιδήποτε που θα μπορούσε να αλλοιώσει τη σύσταση του δείγματος. Πριν το δείγμα κλειστεί με το πλαστικό καπάκι του φιαλιδίου, καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο, προκειμένου να μην έρθει σε επαφή το νερό με το πλαστικό πώμα, ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα προσκόλλησης των φθαλικών του δείγματος σε αυτό.

Αμέσως μετά τη συλλογή τους, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο εσωτερικού του φορητού ψυγείου χωρητικότητας 50 l, στο οποίο είχαν τοποθετηθεί παγοθήκες ώστε τα δείγματα να διατηρηθούν σε θερμοκρασία 0°C καθ' όλη τη διάρκεια δειγματοληψίας. Μετά το τέλος της δειγματοληψίας, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C, σε σκοτεινό σημείο, όπου και παρέμειναν για 24 ώρες, μέχρι την ανάλυση τους.

5.2.4 Σημεία και Συνθήκες Δειγματοληψίας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην πρώτη δειγματοληψία, πέντε δείγματα νερού συλλέχθηκαν από τον βιολογικό καθαρισμό των Χανίων. Η δειγματοληψία αυτή πραγματοποιήθηκε στις 11 Μαΐου 2003. Η θερμοκρασία στην περιοχή ήταν 23°C και είχε σε όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας ηλιοφάνεια. Τις τρεις προηγούμενες ημέρες ο καιρός ήταν πολύ καλός γεγονός που ίσως σημαίνει ότι οι όγκοι των όμβριων υδάτων ήταν αρκετά μειωμένοι. Η δειγματοληψία από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού Χανίων έγινε σε δυο σημεία.

Το πρώτο σημείο είναι μια βρύση που συνδεόταν με την έξοδο με ένα πλαστικό λάστιχο. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει περίπτωση να επηρέασε την συγκέντρωση των φθαλικών εστέρων που υπήρχε στο δείγμα.



Εικόνα 21 Δειγματοληψία από έξοδο βιολογικού καθαρισμού (λάστιχο)

Στην δεύτερη περίπτωση έγινε δειγματοληψία απευθείας από την έξοδο για να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με αυτά από την βρύση.



Εικόνα 22 Δειγματοληψία από έξοδο βιολογικού καθαρισμού

Και στις δυο περιπτώσεις το νερό δεν είχε καλή διαύγεια, το χρώμα του ήταν γκρίζο, λόγω των πολλών αιωρημάτων που υπήρχαν και είχε άσχημη οσμή.

5.3 Προετοιμασία και Ανάλυση των δειγμάτων

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, στην ανάλυση των δειγμάτων έχουμε σύζευξη της τεχνικής SPME με τον αέριο χρωματογράφο GC-MS. Η σύζευξη αυτή, καθιστά ικανή την ανίχνευση των φθαλικών ενώσεων των υδάτινων δειγμάτων σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων τις τάξης $\mu\text{g/L (ppb)}$.

5.3.1 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης

Η μέθοδος SPME εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας μια χειροκίνητη ίνα πολυδιμεθυλοσιλοξανίου-διβινυλοβενζινίου (PDMS-DVB) των $65\mu\text{m}$ και μια συναρμολογούμενη συσκευή συγκράτησης ίνας SPME, τα οποία αποκτήθηκαν από τη Supelco.

Η ίνα αρχικά προετοιμάστηκε σύμφωνα με τις προϋποθέσεις του κατασκευαστή. Καθημερινά και πριν από την εκχύλιση κάποιου δείγματος, η ίνα βυθιζόταν για λίγα λεπτά μέσα σε αναδευόμενο διάλυμα ακετονιτριλίου και στη συνέχεια μια τυφλή ανάλυση γινόταν για εξασφαλίσουμε ότι η ίνα δεν περιείχε κανένα μολυσμένο υλικό.

Για την εκχύλιση, η συναρμολογούμενη συσκευή συγκράτησης της ίνας SPME σταθεροποιήθηκε σε καθορισμένη θέση πάνω από το φιαλίδιο των 7 ml, το οποίο περιείχε 5 ml εμβολισμένου διαλύματος από το δείγμα μας και εφαρμόσθηκε ανάδευση στις 1000 στροφές το λεπτό με υάλινο αναδευτήρα.

Επειδή τα δείγματα περιείχαν μεγάλη ποσότητα αιωρούμενων σωματιδίων (Suspended Solids), διηθήθηκαν με ειδική σύριγγα, προκειμένου να απομακρυνθούν και να μην βλάψουν την ίνα κατά την ανάλυση με SPME.

Πριν γίνει η εκχύλιση με την μέθοδο SPME, είχαμε ομογενοποιήσει του δείγματος με την χρήση χαμηλής συχνότητας υπεροίχων που παράγονταν από τη συσκευή julabo, USR-3(julab cabotechnik, seelbatch-Germany) για ένα λεπτό.

Η ίνα SPME εκτέθηκε στην υδάτινη φάση και ύστερα από δειγματοληψία 45 λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου, η ίνα αποσύρθηκε και μεταφέρθηκε στον θερμαινόμενο θάλαμο εισαγωγής του δείγματος (260°C) του GC-MS στον οποίο έμεινε για 30 λεπτά. Κατά την μεταφορά, η ίνα έμπαινε στο εσωτερικό της βελόνας για να προστατευθεί από τυχόν ρυπαντές που βρισκόντουσαν στο περιβάλλον του εργαστηρίου.

Επειδή είχαμε απευθείας εκχύλιση, αποφύγαμε να αλλάξουμε την τιμή του pH γιατί αυτό υπήρχε μεγάλη πιθανότητα να οδηγήσει στη καταστροφή της ίνας. Επίσης δεν έγινε προσθήκη άλατος γιατί αφενός θα είχαμε την πρόωρη καταστροφή της ίνας και αφετέρου υπήρχε η πιθανότητα μεταφοράς φθαλικών από την πλαστική συσκευασία του άλατος.

Όλα τα υάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο κατά την διάρκεια των πειραματικών αναλύσεων, καθαρίζονταν πριν και μετά από κάθε ανάλυση αρκετές φορές με του εξής δυο υπερκάθαρους διαλύτες: Αρχικά με ακετόνη(Acetone) και στη συνέχεια με Ακετονιτρίλιο(MeCN) με σειρά αυξανόμενης καθαρότητας. Έπειτα μεταφέροντας στον φούρνο στους 70°C για τη γρήγορη εξάτμιση των διαλυτών, πριν από τη χρήση τους.

Η θερμοκρασία κατά την δειγματοληψία, ήταν περίπου 20°C.

5.3.2 Ανάλυση GC-MS

Όλες οι αναλύσεις έγιναν σε ένα σύστημα GC-MS το Shimadzu GC-17A (Version 3) QP-5050A. Αυτό το όργανο είχε εξοπλιστεί με την τριχοειδή στήλη HP-5MS διαστάσεων 30m× 0.25mm (Agilent Technologies). Όλες οι αναλύσεις έγιναν με μη διαχωρισμό, με τον διαχωρισμό κλειστό για 5 λεπτά. Χρησιμοποιήθηκε καθυστέρηση του διαλύματος για 8 λεπτά. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ήταν 260°C.

Σαν φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε Ήλιο(πάνω από 99,999% καθαρό) και η ροή αυτού ήταν 1.2ml×min⁻¹. Η θερμοκρασία στο φούρνο της στήλης αρχικά καθορίστηκε στους 60°C για ένα λεπτό και στη συνέχεια προγραμματίστηκε στους 300°C με ρυθμό αύξησης 10°C ανά λεπτό, όπου διατηρήθηκε για 5 λεπτά. Η θερμοκρασία αλληλεπίδρασης ορίστηκε στους 310°C και η τάση του ανιχνευτή στα 1.40 kV.



Διάγραμμα 6

Η μέθοδος ιονισμού ήταν ιονισμός με ηλεκτρόνια (70eV). Βασισμένοι στην βιβλιογραφία, η μέθοδος παρακολούθησης των ιόντων που επιλέξαμε (SIM) χρησιμοποιήθηκε σαν εργαλείο ευαισθησίας για να έχουμε ποσοτικοποιημένες μετρήσεις. Οι εστέρες αναλύθηκαν σύμφωνα με την αναλογία m/z των ακόλουθων ιόντων που στοχεύσαμε DMP: 163, 194, DEP: 149, 177, DBP: 149, 223, BBP: 149, 206, 91, DEHP: 167, 149, 279, DOP: 149, 279. Πριν από την ποσοτικοποίηση στην κατάσταση SIM, η ολική ανάλυση (m/z 50-465) χρησιμοποιήθηκε για την αναγνώριση όλων των ενώσεων που θέλαμε να αναλύσουμε βασισμένη στα μαζικά φάσματα αυτών και στους χρόνους συγκράτησης του GC.

Τα όργανα του Αέριου Χρωματογράφου της Shimadzu απαιτούνε ένα λεπτό septum. Αν και χρησιμοποιήθηκε η Θέρμο ανθεκτική Thermogreen LB-2 μεμβράνη, η λεπτή προστατευτική διάταξη της ίνας SPME, την κατέστρεφε αμετάκλητα. Έτσι είχαμε μια μόλυνση των φθαλικών λόγο των μικρών κομματιών από πολυμερή που εισερχόντουσαν μέσα στο φέρον αέριο από το σημείο εισαγωγής του GC και είχαμε τη δημιουργία εξωτερικών αιχμών. Αυτό το πρόβλημα θα μπορούσαμε να το ξεπεράσουμε απλώς με το να τρυπήσουμε το septum πριν από την χρησιμοποίησή του.

Στην αρχή κάθε ημέρας, για την πλήρη εξάτμιση των ουσιών και τον πλήρη καθαρισμό της στήλης, γίνεται μια <<τυφή>> ανάλυση με τοποθέτηση του Holder απ' ευθείας στον εισαγωγέα για 5 λεπτά, ενώ η ανάλυση συνεχίζεται κανονικά έως ότου να συμπληρωθούν τα 35 λεπτά.

Οι συνθήκες τις αέριας χρωματογραφίας αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 11

Αέριος Χρωματογράφος	GC-17A (Ver. 3) Shimadzu Corporation (Japan)
Εισαγωγέας	μη διαχωρισμό(Split less)
Στήλη	Τριχοειδής στήλη SPB-1701
Χαρακτηριστικά στήλης	30m×0.25mm×0.25μm (μήκος ×εσωτερική διάμετρος× πάχος στατικής φάσης)
Υλικό πλήρωσης της στήλης	Poly(14% cyanopropylphenyl/86%dimethylsiloxane)
Φέρον αέριο	Ήλιο (He), καθαρότητας 99,999%
Ροή φέροντος αερίου	1,2ml/min
Ολική ροή	28ml/min
Ολική πίεση	99kPa
Ροή Purge	3,00ml/min
Septum Purge	3.00ml/min
Χρόνος εκρόφησης	5min
Θερμοκρασία εκρόφησης ή θερμοκρασία εισαγωγέα	260°C
Πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου	Αρχική θερμοκρασία 60°C, ρυθμός αύξησης 10°C/min έως τους 300°C για 11min, χρόνος ισορροπίας 1min
Ανιχνευτής	MS

5.3.3 Επεξεργασία Δεδομένων

Για την επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν από τις αναλύσεις στο GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα δεδομένων χρωματογραφίας Shimadzu CLASS-VP, το οποίο είναι λογισμικό πακέτο για τον έλεγχο χρωματογραφημάτων.

5.4 Ελαχιστοποίηση Πιθανότητας Μόλυνσης των Δειγμάτων με Φθαλικές Ενώσεις στο Εργαστήριο

Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι δεν πρέπει να αγνοείται ο κίνδυνος μιας ενδεχόμενης επιπρόσθετης μόλυνσης των δειγμάτων με φθαλικές ενώσεις κατά τη διάρκεια των αναλύσεων στο εργαστήριο, ο οποίος είναι από τα κύρια προβλήματα της ανάλυσης των φθαλικών ενώσεων. Αποτέλεσμα είναι ο μη αντιπροσωπευτικός ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων που περιέχονται στα δείγματα και μάλιστα να εμφανίζονται υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης απ' τα πραγματικά. Μια τέτοια μόλυνση ενδέχεται να συμβεί κατά την προετοιμασία των δειγμάτων, ή τη δειγματοληψία. Επομένως, συνιστάται προσοχή και ιδιαίτερη παρακολούθηση. Σκοπός είναι η ελαχιστοποίηση του κινδύνου αυτού. Για την επίτευξη αυτή εφαρμόζονται προληπτικά τα εξής:

- Αποφυγή οποιασδήποτε επαφής με πλαστικά υλικά
- Προσεκτικός καθαρισμός όλων των γυάλινων σκευών που χρησιμοποιήθηκαν και καλό στέγνωμα μετά τον καθαρισμό τους με διαλύτες υψηλής καθαρότητας ώστε να μην υπάρχει το παραμικρό ίχνος, που πιθανότατα να αλλοιώνει τη σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος
- Χρησιμοποίηση μαγνητικού αναδευτήρα με γυάλινη επικάλυψη, ώστε να μην προσκολληθούν ενώσεις πάνω σε αυτό
- Αποφεύχθηκε η προσθήκη αλατιού που αυξάνει μεν την ιοντική ισχύ του δείγματος και άρα μειώνει τη διαλυτότητα των φθαλικών ενώσεων, αυξάνει δε τον κίνδυνο μεταφοράς φθαλικών στο δείγμα από το πλαστικό υλικό συσκευασίας του αλατιού
- Το γυάλινο φιαλίδιο με το περιεχόμενο δείγμα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης καλύφθηκε με φύλλο αλουμινίου αντί για πλαστικό πώμα
- Μόνο ένα δείγμα να αναλύεται μέσω της SPME μεθόδου στο GC/MS από κάθε φιαλίδιο
- Για κάθε σειρά αναλύσεων δειγμάτων στο GC/MS, απαιτείται μία τουλάχιστον «τυφλή» μέτρηση καθημερινά

Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι η πιθανότητα μόλυνσης των δειγμάτων με φθαλικές ενώσεις ελαχιστοποιείται δεν μπορεί όμως να μηδενιστεί. Αυτό συμβαίνει καθώς κανείς δεν μπορεί να εγγυηθεί την καθαρότητα και την απουσία φθαλικών στα εξής:

1. Πολυμερής επίστρωση της ίνας και, της στήλης. Η επίστρωση έχει μεν πολύ λεπτό πάχος, λόγω όμως του υλικού που χρησιμοποιείται στην

κατασκευή της είναι *πιθανή* η μετάγγιση φθαλικών στο δείγμα, έστω και κατά ελάχιστο.

2. Υπερκάθαροι διαλύτες. Συνήθως στη συσκευασία τους χρησιμοποιούνται πλαστικά πώματα.
3. Ειδικά γάντια που χρησιμοποιούνται σε όλη τη διάρκεια των εργαστηριακών αναλύσεων
4. Παραφίλμ
5. Γενικά, ότι πλαστικά αντικείμενα έχει ένας εργαστηριακός εξοπλισμός.

6.1 Εισαγωγή

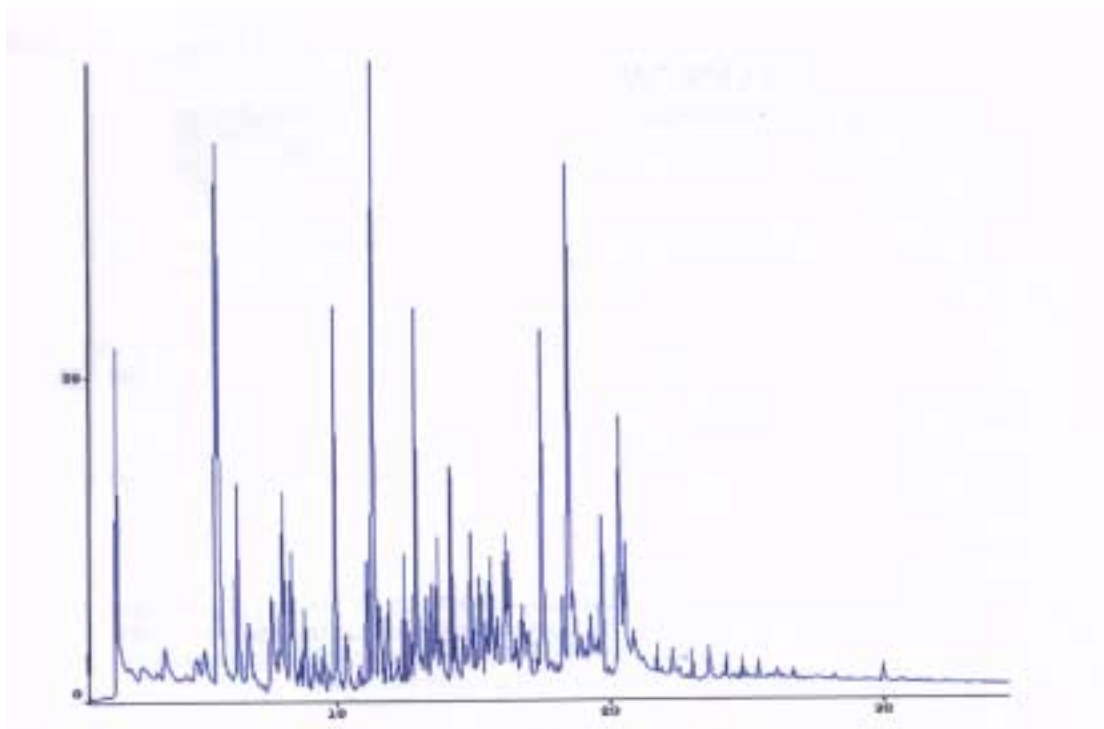
Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάστηκε αναλυτικά ο τρόπος που συλλέχτηκαν τα περιβαλλοντικά δείγματα καθώς και οι συνθήκες δειγματοληψίας. Σε αυτό το κεφάλαιο, κάθε δείγμα παρουσιάζεται ξεχωριστά και αναλύεται ως προς το περιεχόμενο του σε φθαλικές ενώσεις. Εκτός από τον ποσοτικό προσδιορισμό των φθαλικών στα δείγματα νερού, η ανάλυση που έγινε με το GC-MS, οδήγησε στην ανίχνευση και ορισμένων άλλων οργανικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές σημειώνονται για να δοθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα από την ποιότητα των υδάτων που αναλύθηκαν και για να γίνουν χρήσιμες επισημάνσεις για την πιθανή προέλευση τους καθώς και για τα πιθανά μέτρα που θα πρέπει να ληφθούν για την προστασία των υδάτων.

6.2 Αποτελέσματα

Αρχικά είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι κανονικά θα έπρεπε να γίνουν περισσότερες δειγματοληψίες σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, έτσι ώστε να είχαμε πιο γραμμικά και επαληθευμένα αποτελέσματα. Τα δείγματα είχαν δυσάρεστη οσμή και είχαν αυξημένη την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων(SS).

6.2.1 Έξοδος Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων (όχι από την βρύση)

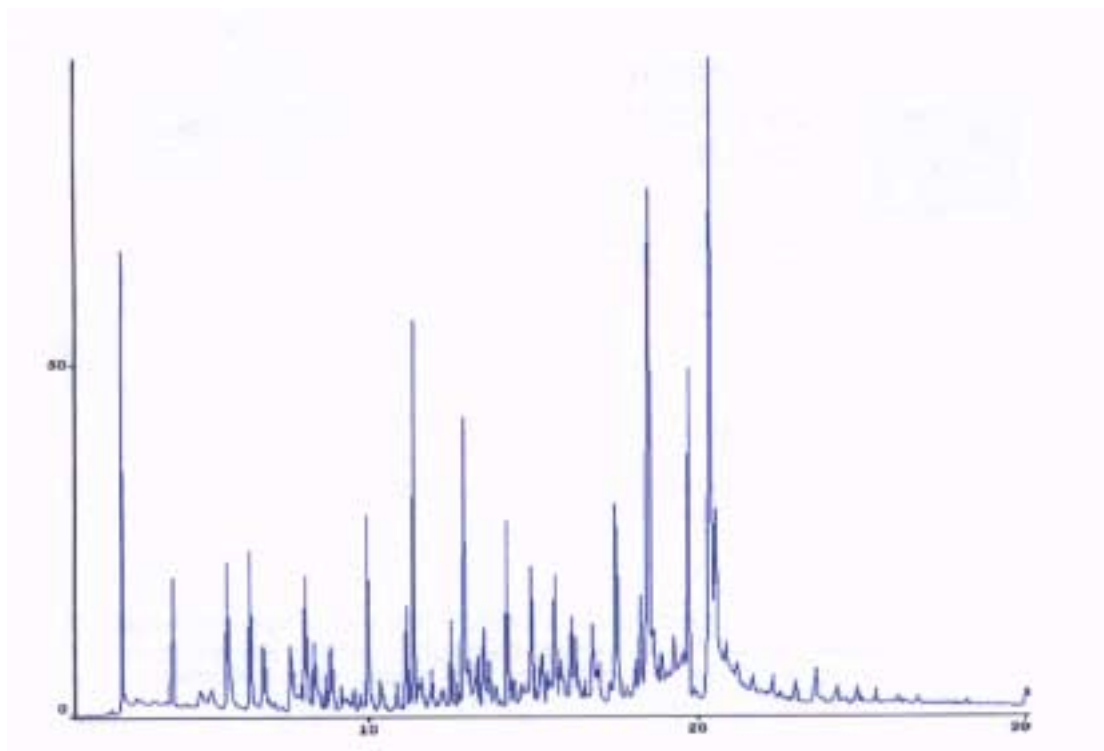
Και τα δύο δείγματα που πήραμε από τη βρύση με διαφορά 15 λεπτών είχαν τα ίδια αποτελέσματα. Βρέθηκαν τα φθαλικά Diethyl-phthalate, Dibutyl-Phthalate και Di-(2-ethylhexyl) phthalate. Εκτός όμως από τα παραπάνω φθαλικά βρέθηκαν ο πλαστικοποιητής Hexanedioic acid, το oleic acid που χρησιμοποιείται στα φυτοφάρμακα, το indolizine που είναι πολυκυκλικός υδρογονανθρακός που περιέχει Άζωτο, τον αρωματικό υδρογονάνθρακα Benzene-tert-butyl και την πολυκυκλική ένωση 1H-indole, 3-methyl που χρησιμοποιείται στην κατασκευή φαρμάκων. Επίσης βρέθηκε και ένας σημαντικός αριθμός επίπεδων αλκενίων. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που πήραμε από την ανάλυση των δυο δειγμάτων.



Εικόνα 23 Χρωματογράφημα των δειγμάτων που πήραμε από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων (όχι από βρύση)

6.2.2 Έξοδος Βιολογικού Καθαρισμού Χανίων (Από την βρύση)

Και τα δύο δείγματα που πήραμε απευθείας από την έξοδο του βιολογικού με διαφορά 15 λεπτών είχαν τα ίδια αποτελέσματα. Ομοίως και εδώ βρέθηκαν τα φθαλικά Diethyl-phthalate, Dibutyl-Phthalate και Di-(2-ethylhexyl) phthalate. Εκτός όμως από τα παραπάνω φθαλικά βρέθηκαν ο πλαστικοποιητής Hexanedioic acid, το oleic acid που χρησιμοποιείται στα φυτοφάρμακα, το indolizine που είναι πολυκυκλικός υδρογονάνθρακας που περιέχει Άζωτο, τον αρωματικό υδρογονάνθρακα Benzene-tert-butyl και την πολυκυκλική ένωση 1H-indole, 3-methyl που χρησιμοποιείται στην κατασκευή φαρμάκων. Επίσης βρέθηκε και ένας σημαντικός αριθμός επίπεδων αλκενίων. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που πήραμε από την ανάλυση των δυο δειγμάτων. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το χρωματογράφημα των τριών δειγμάτων.



Εικόνα 24 Χρωματογράφημα των δειγμάτων που πήραμε από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού των Χανίων (Από βρύση)

6.2.3 Ενεργός Λάσπη στους Αναερόβιους Χωνευτές

Εκτός όμως από την έξοδο του βιολογικού καθαρισμού, σαν έξοδο θα πρέπει να θεωρηθεί και η ενεργός λάσπη στους αναερόβιους χωνευτές. Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, οι φθαλικές ενώσεις είναι υδρόφοβες ενώσεις και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να <<προτιμάνε>> την προσρόφηση στην λάσπη από ότι να συνεχίσουν να παραμένουν στο νερό.

Έτσι η συγκέντρωση τους στην λάσπη θα περιμένουμε να είναι μεγαλύτερη στην ενεργό λάσπη από ότι στο νερό στην έξοδο του βιολογικού. Είναι γνωστό ότι ισχύει:

$$k_d = \frac{S_a}{S_b}$$

όπου k_d ο συντελεστής κατανομής των φθαλικών σε l/Kg, η συγκέντρωση των φθαλικών που παραμένει στο νερό και τελικός καταλήγει στην έξοδο του βιολογικού σε $\mu\text{g/l}$ και S_b η συγκέντρωση των φθαλικών στην ενεργό λάσπη σε $\mu\text{g/Kg}$. Τα όρια ανίχνευσης για τα φθαλικά που βρέθηκαν στην έξοδο μπορούν να βρεθούν από παλαιότερες εργαστηριακές μετρήσεις. Στην περίπτωση μας φαίνονται στον πίνακα παρακάτω:

Φθαλική Ένωση	Όρια Ανίχνευσης(LOD's) (μg/l) ^α
DEP	0.01
DBP	0.003
DEHP	0.01

^αΥπολογισμένα χρησιμοποιώντας το κριτήριο Long και Wineforder [Eleftheria Psilakis, Nicolas Kalogerakis, Hollow-Fibre Liquid-Phase Microextraction of phthalates esters from water, Journal of Chromatography A, 1 (2003) 000-000]

Επίσης βιβλιογραφικά μπορεί να βρεθεί ο συντελεστής κατανομής αυτών των φθαλικών. Στην περίπτωση μας φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Φθαλική Ένωση	Συντελεστής Κατανομής K_d (l/Kg)
DEP	1500
DBP	2700
DEHP	5600

[Patrik Fauser, J_rgen Vikels_e, Peter B. S_ensen, Lars Carlsen, Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge, Water Research 37 (2003) 1288–1295]

Έτσι τώρα μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των φθαλικών ενώσεων στην λάσπη στους αναερόβιους χωνευτές. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Φθαλική Ένωση	Συγκέντρωση στην λάσπη στους αναερόβιους χωνευτές(μg/Kg λάσπης)
DEP	15
DBP	8,1
DEHP	56

Έτσι παρατηρείτε σημαντική ποσότητα φθαλικών στην λάσπη είναι πολύ σημαντικότερη από αυτή στην έξοδο του βιολογικού.

6.3 Συμπεράσματα

- Ένα αρχικό συμπέρασμα είναι ότι αφού δεν βρήκαμε διαφορετικά αποτελέσματα στις δυο ομάδες δειγμάτων (από βρύση-όχι από βρύση), δεν επηρεάστηκε η όλη διαδικασία από το πλαστικό του λάστιχου που ήταν στη βρύση.
- Σε κανένα δείγμα δεν εντοπίστηκαν τα φθαλικά Di-n-octyl phthalate, Dimethyl phthalate, Butylbenzyl phthalate και αυτό σημαίνει ότι είτε δεν υπήρχαν στα δείγματα μας, είτε λόγω αδυναμίας του GC-MS όπου έχει δυνατότητα ανίχνευσης έως ένα ορισμένο σημείο.
- Η παρουσία του πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονάνθρακων μπορεί να οφείλεται στην επιφανειακή ροή νερών καταιγίδας από δρόμους στην περίπτωση που χρησιμοποιείται συνδυαστικό σύστημα υπονόμου.
- Οι φθαλικοί εστέρες και τα PAHs που βρίσκονται στα απόβλητα ύδατα είναι υδροφοβικοί και έτσι εύκολα απορροφούνται στα στερεά υδάτινων αποβλήτων, πράγμα που σημαίνει ότι μεγάλες ποσότητες αυτών κατακρατούνται στους αναερόβιους χωνευτές
- Ένα σημαντικό μέρος του DEHP είναι πιθανό να προέρχεται από τα νοικοκυριά της πόλης των Χανίων.
- Είναι πιθανό να βρήκαμε τα τρία αυτά φθαλικά επειδή είχαμε αυξημένη θερμοκρασία την περίοδο που έγινε η δειγματοληψία (23°C), αφού η μεταφορά των φθαλικών από τις πλαστικές σωλήνες εξαρτάται από την θερμοκρασία.
- Γνωρίζουμε ότι το ολικό φορτίο των φθαλικών ενώσεων σε επεξεργασμένα λύματα που διαθέτονται στο περιβάλλον, εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα των λημμάτων και επειδή την περίοδο της δειγματοληψίας ήταν περίοδος τουρισμού θα είχαμε αυξημένη ποσότητα λημμάτων και άρα φθαλικών.
- Το ότι βρέθηκε το ολεϊκό οξύ στην έξοδο του βιολογικού μπορεί να επισημαίνει την αυξημένη χρησιμοποίηση φυτοφαρμάκων στις αγροτικές περιοχές των Χανίων.
- Η παρουσία φθαλικών ενώσεων αλλά και του πλαστικοποιητή Hexanedioic acid στην έξοδο του βιολογικού, αυξάνει την πιθανότητα μετανάστευσης αυτών από σωλήνες που κατασκευάζονται από πολυμερή υλικά.

6.4 Προτάσεις

- Μείωση των πολυμερών πλαστικών που χρησιμοποιούνται στα νοικοκυριά της πόλης των Χανίων.
- Συλλογή, διαλογή και ανακύκλωση των πλαστικών συσκευασιών που χρησιμοποιούνε καθημερινά οι κάτοικοι των Χανίων.
- Βελτίωση της ποιότητας των πολυμερών πλαστικών που χρησιμοποιούνται στα δίκτυα ύδρευσης και αποχέτευσης.
- Βελτίωση του ελέγχου και της παρακολούθησης όλων των τμημάτων του βιολογικού, έτσι ώστε να έχουμε μεγαλύτερη απόδοση στην κατακράτηση φθαλικών ενώσεων.
- Περαιτέρω επεξεργασία της ενεργής ιλύος που συσσωρεύεται στον βιολογικό, γιατί υπάρχει η πιθανότητα να υπάρχουν μεγάλες ποσότητες φθαλικών ενώσεων σε αυτή αφού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι ενώσεις υδροφοβικές.
- Προτίμηση προϊόντων σε γυάλινη συσκευασία
- Μείωση της ποσότητας των φθαλικών που χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές που είναι και η σημαντικότερη εφαρμογή τους.
- Να γίνει μια περαιτέρω μελέτη, η οποία θα προσδιορίζει την ποσότητα των φθαλικών στην ενεργή λάσπη στους αναερόβιους χωνευτές του βιολογικού.

