



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

*Ανάπτυξη και εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών χαρακτηρισμού του
κλάσματος των ρητινών (NSO) του πετρελαίου*

Μητσιοπούλου Όλγα

Εξεταστική επιτροπή :

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής

Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής

Απρίλιος 2017

Χανιά

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εισαγωγή.....	1
1 Σύντομη περιγραφή του πετρελαίου.....	1
1.1 Η προέλευση και η χημική σύσταση του πετρελαίου.....	1
1.2 Θεωρίες προέλευσης του πετρελαίου	2
1.3 Η χημική σύσταση του πετρελαίου.....	3
1.4 Ο ρόλος του κλάσματος των ρητινών	4
1.4.1 Η σημασία των μικκυλίων.....	6
1.4.2 Ορισμός	6
1.4.3 Η δομή των μικκυλίων.....	7
1.4.4 Τα μικκύλια στο πετρέλαιο	7
1.5 Διαχωρισμός και προσδιορισμός του κλάσματος των ρητινών.....	8
1.6 Η σύσταση του κλάσματος των ρητινών.....	12
1.7 Μέθοδοι ανάλυσης του κλάσματος των ρητινών	14
1.8 Δομή και μοριακά βάρη του κλάσματος των ρητινών	15
1.9 Περιγραφή και σημασία των ετεροενώσεων	17
2 Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	18
2.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και περιοχές ηλεκτρομαγνητικού φάσματος 20	
2.2 Φασματοσκοπία.....	22
2.3 Φασματοσκοπικές μέθοδοι.....	23
2.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	23
2.5 Απορρόφηση Υπέρυθρης Ακτινοβολίας.....	23
2.6 Προβλήματα που παρουσιάζονται με την χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων 25	
2.7 Ερμηνεία του υπέρυθρου φάσματος	26
2.8 Οι αρχές του υπέρυθρου φάσματος.....	27
2.9 Τα είδη υδρογονανθράκων και μοριακού σκελετού.....	30
2.9.1 Κορεσμένες Αλειφατικές και αλεικυκλικές ενώσεις	30
2.9.2 Ακόρεστες ενώσεις	31
2.9.3 Αρωματικές ενώσεις	31
2.9.4 Η σειρά των ακετυλενίων	31
2.9.5 Αλογονίδια	31

2.9.6	Ενώσεις υδροξυλίου και αιθέρες.....	32
2.9.7	Αμίνες.....	32
2.9.8	Ομάδα των καρβονυλίων.....	32
2.9.9	Αζωτούχες ενώσεις πολλαπλών και διπλών δεσμών.....	33
2.9.10	Ομάδες ετερο-οξέων.....	33
2.9.11	Ομάδες θειο-ενώσεων.....	33
2.9.12	Απλές ανόργανες ουσίες.....	34
3	Πειραματικό μέρος.....	38
3.1	Μέθοδοι ανάλυσης για δείγματα ρητινών.....	38
3.2	Σύντομη περιγραφή της Μεθόδου Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την τεχνική Εσωτερικής Ανάκλασης.....	39
3.3	Ο Μετασχηματισμός Φουριέ.....	39
3.4	Αρχή λειτουργίας της Μεθόδου Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ.....	40
3.5	Αρχή λειτουργίας της Τεχνικής Εσωτερικής Ανάκλασης (ATR).....	43
3.6	Προκαταρκτικές δοκιμές ανάλυσης δειγμάτων ρητινών.....	45
3.7	Πραγματοποίηση δοκιμών σε δείγματα ρητινών για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας για την Μέθοδο Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την Τεχνική Εσωτερικής Ανάκλασης.....	45
3.7.1	Αναλυτική περιγραφή της τελικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των ρητινών για την τεχνική ATR.....	49
3.8	Μέθοδος Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την τεχνική Δισκίων Βρωμιούχου Καλίου (KBr Pellets).....	50
3.9	Προκαταρκτικές δοκιμές για τη δημιουργία δισκίων KBr.....	50
3.10	Σύντομη περιγραφή της μεθοδολογίας για την Τεχνική KBr Δισκίων.....	52
3.11	Ανάπτυξη μεθοδολογιών για την επεξεργασία των υπέρυθρων φασμάτων των δειγμάτων ρητινών.....	55
3.11.1	Σκοπός και εφαρμογή του αλγορίθμου σε φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας δειγμάτων ρητινών.....	55
3.11.2	Περιγραφή του μαθηματικού αλγορίθμου.....	56
3.11.3	Εφαρμογή του αλγορίθμου σε δείγματα πετρελαίου.....	58
3.11.4	Εφαρμογή του αλγορίθμου σε δείγματα ρητινών και τα αποτελέσματα.....	58
3.12	Περιγραφή των δειγμάτων ρητινών.....	59
3.12.1	Υπολογισμός των εμβαδών που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή απορρόφησης.....	62
3.12.2	Υπολογισμός δεικτών.....	62
3.12.3	Στατιστική ανάλυση ακρίβειας και επαναληψιμότητας φασμάτων.....	64

4	Επεξεργασία της σειράς των δειγμάτων ρητινών UL από βιοαποδομημένα πετρέλαια	68
4.1	Ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων στις αντίστοιχες κορυφές των δειγμάτων UL1	68
4.1.1	Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα UL1	69
4.1.2	Σύγκριση των αποτελεσμάτων	73
4.2	Επεξεργασία της σειράς των δειγμάτων ρητινών PB_26	74
4.2.1	Ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων στις αντίστοιχες κορυφές των δειγμάτων PB_26	74
4.2.2	Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα PB_26	75
	Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι δείκτες για όλα τα δείγματα.	77
4.2.3	Σύγκριση των αποτελεσμάτων	78
4.3	Επεξεργασία των δειγμάτων PA_35	79
4.3.1	Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα PA_35	80
	Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται οι δείκτες για όλα τα δείγματα.	82
4.3.2	Σύγκριση των αποτελεσμάτων	83
4.4	Επεξεργασία των δειγμάτων DV	84
4.4.1	Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα DV	84
4.4.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων	87
4.5	Επεξεργασία των δειγμάτων σε μορφή δισκίων KBr (Pellets)	88
4.5.1	Επεξεργασία των δειγμάτων 1B και 2B σε μορφή δισκίων KBr της σειράς PB_26	88
4.5.2	Σύγκριση αποτελεσμάτων	92
4.5.3	Επεξεργασία των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 σε μορφή δισκίων KBr της σειράς PA_35	93
4.5.4	Επεξεργασία του δείγματος DV_32.2 σε μορφή δισκίων KBr της σειράς DV	97
4.6	Συμπεράσματα από την σύγκριση των αναλύσεων ATR και δισκίων KBr	100
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 : Πίνακας χαρακτηριστικών ομάδων σε κλάσμα ρητινών	16
Πίνακας 2 : Χαρακτηριστικές ομάδες και οι απορροφήσεις του στο υπέρυθρο φάσμα ...	36
Πίνακας 3 : Πίνακας μαζών των δειγμάτων ‘δοκιμές’	46
Πίνακας 4 : Πίνακας δεικτών με τον συμβολισμό τους	63
Πίνακας 5 : Πίνακας τυπικών αποκλίσεων εμβადών του επαναληπτικού δείγματος πετρελαίου Ionian	66
Πίνακας 6 : Πίνακας τυπικών αποκλίσεων των δεικτών για το επαναληπτικό δείγμα Ionian	67
Πίνακας 7 : Κανονικοποιημένα εμβαδά της ομάδας UL.....	70
Πίνακας 8 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας UL.....	71
Πίνακας 9 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας UL.....	72
Πίνακας 10 : Κανονικοποιημένα εμβαδά της ομάδας PB_26..... Error! Bookmark not defined.	76
Πίνακας 11 : Τιμές εμβαδών από λογάριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας PB_26	77
Πίνακας 12 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας PB_26	78
Πίνακας 13 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35	80
Πίνακας 14 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας PA_35	82
Πίνακας 15 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας PA_35	83
Πίνακας 16 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV	84
Πίνακας 17 : Τιμές εμβαδών της ομάδας DV από αλγόριθμο αποσυνέλιξης	85
Πίνακας 18 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας DV	86
Πίνακας 19 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PB_26 (ATR-KBr).....	88
Πίνακας 20 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης των δειγμάτων PB_26 (ATR-KBr)	90
Πίνακας 21 : Υπολογισμός δεικτών PB_26 (ATR-KBr)	91
Πίνακας 22 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35(ATR-KBr)	93
Πίνακας 23 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης των δειγμάτων PA_35 (ATR-KBr)	94
Πίνακας 24 : Υπολογισμός δεικτών PA_35 (ATR-KBr)	95
Πίνακας 25 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV (ATR-KBr).....	97
Πίνακας 26 : Εμβαδά κάθε κορυφής διαιρεμένα με τις μάζες των δειγμάτων DV (ATR-KBr)	98
Πίνακας 27 : Υπολογισμός δεικτών DV (ATR-KBr).....	99

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων UL από το λογισμικό Spectrum	70
Διάγραμμα 2 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων UL από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης	71
Διάγραμμα 3 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος UL	73
Διάγραμμα 4 : Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά από το λογισμικό Spectrum της ομάδας PB_26.....	76
Διάγραμμα 5 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PB_26 μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης	77
Διάγραμμα 6 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους της ομάδας PB_26	78
Διάγραμμα 7 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35 από το λογισμικό Spectrum.....	81
Διάγραμμα 8 : Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά των δειγμάτων PA_35 μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης	82
Διάγραμμα 9 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος PA_35	83
Διάγραμμα 10 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV από το λογισμικό Spectrum.....	85
Διάγραμμα 11 : Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά των δειγμάτων DV μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης	86
Διάγραμμα 12 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος DV.....	87
Διάγραμμα 13 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος 1B από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)	89
Διάγραμμα 14 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος 2B από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)	89
Διάγραμμα 15 : Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά του δείγματος 1B μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης (ATR-KBr).....	90
Διάγραμμα 16 : Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά του δείγματος 2B μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης (ATR-KBr).....	90
Διάγραμμα 17 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους του δείγματος 1B(ATR-KBr).....	91
Διάγραμμα 18 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους του δείγματος 2B(ATR-KBr).....	92
Διάγραμμα 19 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr).....	94
Διάγραμμα 20 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης (ATR-KBr)	95
Διάγραμμα 21 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7(ATR-KBr).....	96
Διάγραμμα 22 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος DV_32.2 από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr).....	98
Διάγραμμα 23 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος DV_32.2 από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης (ATR-KBr)	99
Διάγραμμα 24 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους του δείγματος DV_32.2 (ATR-KBr).....	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Σχηματική αναπαράσταση ενός μικκυλίου σε υδατικό διάλυμα.....	7
Εικόνα 2 : Μέθοδος διαχωρισμού ASTM D-2007	11
Εικόνα 3 : Προσδιορισμός ασφατενίων και ρητινών με βάση το μοριακό βάρος (M.W.) και την πολικότητα.....	13
Εικόνα 4 : Ποσοστό υπολειμματικού άνθρακα ως συνάρτηση του γενικού κλάσματος ...	14
Εικόνα 5 : Μετάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο χώρο ως συνδυασμός δύο εναλλασσόμενων πεδίων, που ταξιδεύει κατά μήκος του άξονα x.	20
Εικόνα 6 : Περιοχές ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.....	22
Εικόνα 7 : Αλλαγή διπολικής ροπής σε ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο	24
Εικόνα 8 : Δονήσεις τάσης και κάμψης.....	24
Εικόνα 9 : Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης.....	25
Εικόνα 10 : Δονήσεις Παραμόρφωσης - Αιώρησης - Σείσης – Συστροφής.....	25
Εικόνα 11 : Παράδειγμα φάσματος με υψηλό θόρυβο	26
Εικόνα 12 : Συσκευή Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR).....	41
Εικόνα 13 : Αρχή Λειτουργίας της Συσκευής FTIR.....	42
Εικόνα 14 : Αρχή λειτουργίας της τεχνικής εσωτερικής ανάκλασης (ATR).....	44
Εικόνα 15 : Κυψελίδα εσωτερικής ολικής ανάκλασης ATR.....	44
Εικόνα 16 : Επαναληπτικά φάσματα του δείγματος Resin1	46
Εικόνα 17 : Φάσμα του δείγματος Resin 2	47
Εικόνα 18 : Φάσμα του δείγματος Resin 3	48
Εικόνα 19 : Φάσμα του δείγματος Resin 4	49
Εικόνα 20 : Φάσμα του δείγματος Resin 5	51
Εικόνα 21 : Φάσμα του δείγματος Resin 6	52
Εικόνα 22 : Υποδοχέας δισκίων KBr	53
Εικόνα 23 : Μήτρα στην οποία δημιουργούνται τα δισκία	53
Εικόνα 24 : Πρέσα για την δημιουργία δισκίων	54
Εικόνα 25 : Δισκίο KBr σε ανάμειξη με δείγμα ρητίνης.....	54
Εικόνα 26 : Παράδειγμα φάσματος από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης που παρουσιάζει τις αντίστοιχες κατανομές	57
Εικόνα 27 : Επαναληπτικά φάσματα του δείγματος Ionian.....	65
Εικόνα 28 : Δείγμα UL1_0 με χαρακτηριστικές ομάδες	69
Εικόνα 29 : Δείγμα 2A με χαρακτηριστικές ομάδες.....	75

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη χημική ανάλυση του πετρελαίου έχει επικρατήσει τα δείγματα να διαχωρίζονται σε κλάσματα αρωματικών, κορεσμένων, ασφατενίων και ρητινών. Τα κλάσματα των κορεσμένων και αρωματικών είναι εκείνα που συνήθως αναλύονται περαιτέρω λόγω της απλούστερης σύστασής τους. Το κλάσμα των ρητινών αποτελείται από πολικά μόρια, τα οποία συχνά περιέχουν ετεροάτομα όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Επιπλέον, οι ρητίνες έχουν μεγαλύτερη αναλογία H/C από τα ασφατένια, είναι δομικά παρόμοιες με τα ασφατένια, αλλά έχουν μικρότερο μοριακό βάρος. Το κλάσμα των ρητινών κατέχει σημαντικό ρόλο τόσο όσο αφορά την σταθερότητα του πετρελαίου όσο και την δημιουργία γαλακτωμάτων νερού στο πετρέλαιο, λόγω προβλημάτων που αντιμετωπίζονται κατά την παραγωγή και την επεξεργασία του πετρελαίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται δείγματα ρητινών, τα οποία έχουν διαχωριστεί με διαφορετικές μεθόδους και προέρχονται από διαφορετικά πετρελαϊκά δείγματα. Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR). Η υπέρυθρη φασματοσκοπία παρέχει πληροφορίες για την χημική σύσταση των οργανικών υλικών καθώς και για την δομή των χαρακτηριστικών ομάδων που απαντώνται στα δείγματα που αναλύονται. Οι δύο τεχνικές που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας για τον σκοπό αυτό είναι η τεχνική Εσωτερικής Ανάκλασης (ATR) και η τεχνική ανάλυσης δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr Pellets). Από τις αναλύσεις, έγινε εντοπισμός των χαρακτηριστικών ομάδων στα δείγματα ρητινών καθώς και σύγκριση των εμβαδών για κάθε περιοχή απορρόφησης στα φάσματα των δειγμάτων μεταξύ τους. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε μέσω δεικτών και εμβαδών που προέκυψαν από το λογισμικό Spectrum, για όλο το φάσμα, και από έναν αλγόριθμο αποσυνέλιξης (Deconvolution), για τις περιοχές του φάσματος που απαντώνται οι ομάδες των αρωματικών, των μεθυλίων και των μεθυλενίων. Τα αναλυτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η τεχνική της φασματοσκοπίας FTIR μπορεί – υπό προϋποθέσεις - να εντοπίσει διαφορές ανάμεσα σε ίδιας φύσης δείγματα πετρελαίου, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην συνολική κατανόηση της σύστασης των σύνθετων πετρελαϊκών μιγμάτων.

Εισαγωγή

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιείται έρευνα σε συγκεκριμένο κλάσμα δειγμάτων πετρελαίου, το κλάσμα των ρητινών. Η έρευνα επικεντρώνεται στην μεθοδολογία και στην ακρίβεια των μεθόδων υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ για την ανάλυση και ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων του κλάσματος

1 Σύντομη περιγραφή του πετρελαίου

Η ιστορία της σύγχρονης βιομηχανικής κοινωνίας είναι άρρηκτα συνυφασμένη με το πετρέλαιο. Η χρήση του πετρελαίου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία και ανάπτυξη της οικονομίας και έχει καθιερωθεί ως ο κύριος ενεργειακός πόρος λόγω της μεγάλης ενεργειακής του πυκνότητας σε σύγκριση με άλλα συμβατικά καύσιμα (άνθρακας), της εύκολης σχετικά μεταφοράς του (διότι είναι υγρό) και των πολλών χρήσεων του, καθώς προσφέρει τις πρώτες ύλες για την παραγωγή πλαστικών και άλλων προϊόντων αλλά και καύσιμα για την ενέργεια, τη βιομηχανία, την θέρμανση, και τις μεταφορές ^[1]. Η ζήτηση πετρελαίου αυξάνεται κυρίως στον τομέα των μεταφορών, καθώς οι μεταφορές εξαρτώνται σχεδόν αποκλειστικά από το πετρέλαιο και αποτελούν τον κυριότερο καταναλωτή του. Το 90% του παραγόμενου πετρελαίου χρησιμοποιείται ως καύσιμο και μόνο το 10% ως πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία (πλαστικά, χρώματα κλπ.) και για την παραγωγή λιπαντικών και δομικών υλικών. Η Ευρώπη εισάγει περίπου το 80% του πετρελαίου που καταναλώνει, με τη Νορβηγία να αποτελεί τη μεγαλύτερη παραγωγό χώρα στην Ευρώπη ^[2].

1.1 Η προέλευση και η χημική σύσταση του πετρελαίου

Η δημιουργία του πετρελαίου αποτέλεσε επί μακρόν θέμα έρευνας. Για την ερμηνεία της δημιουργίας του πετρελαίου υπάρχουν δύο και μάλιστα αλληλοσυγκρουόμενες θεωρίες. Η θεωρία της ανόργανης προέλευσής του, υποστηρίχτηκε τον 19^ο αιώνα, αλλά η θεωρία της οργανικής προέλευσης είναι αυτή που υποστηρίζεται και επικρατεί μέχρι σήμερα.

1.2 Θεωρίες προέλευσης του πετρελαίου

Κατά τον 19ο αιώνα, επικρατούσε η άποψη ότι το πετρέλαιο δεν είχε καμία συγγένεια με τη βιόσφαιρα. Ο Mendeleev, ένας από τους διάσημους χημικούς εκείνης της περιόδου, πίστευε ότι το πετρέλαιο δημιουργήθηκε από τα καρβίδια (μια ανόργανη ένωση του άνθρακα) τα οποία σχηματίστηκαν βαθιά μέσα στη γη κι έπειτα αντέδρασαν με υδροθερμικά διαλύματα για να σχηματισθούν τελικά υδρογονάνθρακες όπως το ακετυλένιο. Επιπλέον, η θεωρία αυτή υποστηρίζει ότι το πετρέλαιο δημιουργείται όταν το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υδρογονανθράκων. Άλλοι επιστήμονες, υποστήριζαν μια θεωρία σύμφωνα με την οποία το πετρέλαιο αποτελεί μίγμα αβιοτικών και βιολογικά παραγόμενων συστατικών, όπως και μια νέα, ότι το φυσικό αέριο, κυρίως το μεθάνιο, μπορεί να σχηματίστηκε αβιογενικά (abiogenic) σε βαθύτερα στρώματα της γης και το οποίο δεν προέρχεται από αποδόμηση οργανικής ύλης. Από χημική άποψη, οι θεωρίες αυτές είναι ενδιαφέρουσες λόγω της ιστορικής τους σημασίας, αλλά δεν έχουν λάβει πολύ προσοχή ^[1].

Η πλέον αποδεκτή θεωρία σήμερα για την προέλευση του πετρελαίου είναι αυτή της οργανικής, δηλαδή ότι οι υδρογονάνθρακες προέρχονται από την αποικοδόμηση της νεκρής φυτικής και ζωικής οργανικής ύλης λόγω της βακτηριακής δράσης σε αναερόβιες συνθήκες. Η δημιουργία του σχετίζεται με την δημιουργία ιζηματογενών πετρωμάτων από αποθέσεις σε θαλάσσια ή λιμναία περιβάλλοντα. Θεωρείται ότι η κύρια ποσότητα του πετρελαίου έχει δημιουργηθεί από μονοκύτταρους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι οργανισμοί αυτοί, με την ανάμειξή τους με την ύλη και με την επίδραση αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών σε μεγάλα βάθη, δημιούργησαν συστατικά πλούσια σε άνθρακα και υδρογόνο. Με την πάροδο εκατομμυρίων ετών, η αυξημένη πίεση και η υψηλή θερμοκρασία ολοκληρώνουν τη μετατροπή της οργανικής ύλης σε πετρέλαιο. Το οργανικό υλικό το οποίο τελικά παράγει τους υδρογονάνθρακες, βρίσκεται είτε με τη μορφή κηρογόνου (αδιάλυτη μορφή), είτε με τη μορφή βιτουμενίων (διαλυτή μορφή σε οργανικούς διαλύτες). Αξίζει να αναφερθεί πως κάθε πετρέλαιο έχει μία μοναδική σύσταση κάτι που οφείλεται στη διαφορετική οργανική ύλη και τις συνθήκες υπό τις οποίες δημιουργήθηκε ^[3].

1.3 Η χημική σύσταση του πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο μείγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο, που ανήκουν κατά ένα μεγάλο μέρος στην ομόλογη σειρά των αλκανίων. Επιπλέον, περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλλά και άλλες οργανικές ενώσεις. Η σύνθεσή του ποικίλλει ευρέως και εξαρτάται από την τοποθεσία, τον τρόπο σχηματισμού του, και την ηλικία του. Ακόμη και στα όρια του ίδιου ταμιευτήρα ή και σε μια γεώτρηση, δείγματα του παραγόμενου πετρελαίου μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Οι υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι παρόντες σε τρεις τύπους μοριακών δομών, ευθείας αλυσίδας, διακλαδωμένης αλυσίδας και δακτυλίου, και μπορούν να υποδιαιρεθούν στους ακόλουθους τύπους ομάδων :

- 1) Κορεσμένων υδρογονανθράκων (saturated) : αποτελούνται από κανονικά και διακλαδισμένα αλκάνια (παραφίνες) με γενικό τύπο C_nH_{2n+2} και κυκλοαλκάνια (ναφθενικά), τα οποία περιλαμβάνουν έναν ή περισσότερους κορεσμένους δακτυλίους ατόμων άνθρακα και μπορούν να έχουν μια ή περισσότερες αλυσίδες (διακλαδισμένες ή ευθείες), ενωμένες στο δακτύλιο. Οι ναφθενικοί δακτύλιοι περιλαμβάνουν συνήθως πέντε ή έξι άτομα άνθρακα.
- 2) Αρωματικών υδρογονανθράκων (aromatics) : διαφέρουν αρκετά από τις παραφίνες και τα ναφθένια και περιέχουν έναν ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους. Ο όρος αρωματικά παραπέμπει στο βενζόλιο και τα παράγωγά του. Τα αρωματικά είναι κοινά για όλα τα πετρέλαια και η πλειοψηφία των αρωματικών περιέχουν αλκυλο-αλυσίδες και κυκλοαλκανικούς δακτυλίους, μαζί με πρόσθετους αρωματικούς δακτυλίους. Συχνά ταξινομούνται ως μονο, δι- και τρι-αρωματικά, ανάλογα με τον αριθμό των αρωματικών δακτυλίων στο μόριο. Πολικά και υψηλότερου μοριακού βάρους αρωματικά, μπορούν να περάσουν στο κλάσμα των ρητινών ή των ασφαλτενίων. Το αργό πετρέλαιο περιέχει μια ευρεία ποικιλία αρωματικών υδρογονανθράκων που κυμαίνονται από μονο-αρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως το βενζόλιο μέχρι τους πολύ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) με πολλούς συζυγείς αρωματικούς δακτυλίους.
- 3) Ρητινών (resins) : Το κλάσμα αυτό αποτελείται από πολικά μόρια, τα οποία συχνά περιέχουν ετεροάτομα όπως άζωτο, οξυγόνο και θείο. Το κλάσμα των

ρητινών ορίζεται ως το κλάσμα που είναι διαλυτό σε ελαφριά αλκάνια όπως το πεντάνιο και το επτάνιο, αλλά είναι αδιάλυτο σε υγρό προπάνιο. Δεδομένου ότι οι ρητίνες ορίζονται ως ομάδα διαλυτότητας, αναμένεται επικάλυψη, τόσο για τα αρωματικά όσο και για το κλάσμα των ασφαλτενίων. Παρά το γεγονός ότι, το κλάσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό όσον αφορά τις ιδιότητες του αργού πετρελαίου, δεν έχει πραγματοποιηθεί αρκετή έρευνα σχετικά με τα χαρακτηριστικά των ρητινών, σε σύγκριση, με αυτά των ασφαλτενίων. Ωστόσο, ορισμένα γενικά χαρακτηριστικά τους έχουν αναγνωριστεί. Οι ρητίνες έχουν μεγαλύτερη αναλογία H/C από τα ασφατένια, 1,2 - 1,7 σε σύγκριση με 0,9 - 1,2 για το κλάσμα των ασφαλτενίων. Είναι δομικά παρόμοιες με τα ασφατένια, αλλά έχουν μικρότερο μοριακό βάρος ($<1000\text{g/mol}$). Επιπλέον, τα ναφθενικά οξέα είναι μέρος του κλάσματος των ρητινών. ^[4]

- 4) Ασφαλτενίων (asphaltenes) : αποτελούνται από συστατικά παρόμοιας πολικότητας με τα συστατικά των ρητινών αλλά έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Το κλάσμα των ασφαλτενίων ορίζεται ως το κλάσμα που είναι αδιάλυτο σε ελαφριά αλκάνια όπως το πεντάνιο, το εξάνιο και το επτάνιο. Διαλύονται σε αρωματικούς διαλύτες όπως το τολουόλιο και το βενζόλιο. Το κλάσμα περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε ετεροάτομα (O, S, N) και οργανομεταλλικά συστατικά (Ni, V, Fe) στο αργό πετρέλαιο.

Επιπλέον, σε μικρότερες συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο ανιχνεύονται και οργανομεταλλικές ενώσεις κοβαλτίου, νικελίου, χαλκού και σιδήρου ^{[1], [2]}. Η φύση αυτών των μετάλλων και η αφθονία τους στο αργό πετρέλαιο, μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την προέλευση, τη μετανάστευση και την ωρίμανση του πετρελαίου ^[4].

1.4 Ο ρόλος του κλάσματος των ρητινών

Οι έρευνες για τα συστατικά των βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου επικεντρώνονται κυρίως στο κλάσμα των ασφαλτενίων. Το κλάσμα αυτό μελετάται περισσότερο για τον λόγο ότι περιέχει περισσότερο πολικά και υψηλότερου μοριακού βάρους συστατικά, είναι υπεύθυνο για την απενεργοποίηση των καταλυτών στις καταλυτικές διεργασίες και για τα προβλήματα που δημιουργούνται λόγω των αποθέσεών τους. Μολονότι, το κλάσμα των ρητινών μπορεί να περιέχει

συστατικά της ίδιας πολικότητας με αυτή των συστατικών των ασφαλενίων, και είναι επίσης υπεύθυνο για τις ίδιες διεργασίες, η έμφαση στην ανάλυσή του είναι πολύ μικρότερη. Από την άποψη της δομής και της σταθερότητας των πετρελαίων, το κλάσμα των ρητινών είναι εξαιρετικά σημαντικό^[5]. Η ανάλυση των ρητινών είναι σημαντική στο αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του λόγω της σημασίας που φαίνεται να έχουν στη δημιουργία των γαλακτωμάτων (emulsions), και ειδικότερα στη δημιουργία γαλακτωμάτων νερού στο πετρέλαιο (water-in-oil emulsions). Έχει τεκμηριωθεί ότι τα γαλακτώματα αυτά δημιουργούνται κυρίως με την βοήθεια των ασφαλενίων, ενώ στη διαδικασία αυτή έχουν ρόλο και οι ρητίνες. Η προσρόφηση πολύ μικρών ποσών υδρόφοβων στερεών σωματιδίων, συμβάλλει σημαντικά στη σταθερότητα του γαλακτώματος, ακόμη και με την παρουσία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ασφαλενίων. Μια σύγκριση της αναλογίας ρητινών/ασφαλενίων (R/A) υποδεικνύει ότι τα κλάσματα που διαχωρίζονται εύκολα έχουν υψηλότερη αναλογία R/A, υποδηλώνοντας ότι όταν η αναλογία R/A μειώνεται, τα γαλακτώματα κατατάσσονται σε σφιχτά και πιο δύσκολο να διασπαστούν^{[6][9]}.

Το κλάσμα των ρητινών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην σταθερότητα του πετρελαίου και αποτρέπει τον διαχωρισμό των συστατικών του κλάσματος των ασφαλενίων ή μέρος αυτού του κλάσματος ως ξεχωριστή φάση. Τα συστατικά των ρητινών είναι απαραίτητα για το σχηματισμό των μικκυλίων. Τα μικκύλια (micelle), είναι σωματίδια μεγέθους κολλοειδούς (συνήθως 2-20 nm) που σχηματίζονται από τη σύζευξη μορίων, τα οποία έχουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο άκρο. Σε υδατικά διαλύματα έχουν περίπου σφαιρικό σχήμα, με τα υδρόφοβα άκρα στο κέντρο του μικκυλίου και τα υδρόφιλα άκρα να περιβάλλουν το μικκύλιο (στη περιφέρεια της σχηματιζόμενης σφαίρας). Οι πολικές κεφαλές των ρητινών περιβάλλουν τα ασφαλένια, ενώ οι αλειφατικές ουρές εκτείνονται μέσα στο πετρέλαιο. Επίσης, υπάρχουν και τα αντίστροφα μικκύλια, τα οποία σχηματίζονται σε μη υδατικούς διαλύτες, με τα υδρόφιλα άκρα στο κέντρο^[7]. Τα μικκύλια διατηρούν την σταθερότητα του κολλοειδούς στα πετρελαία, εφόσον τα συστατικά των ασφαλενίων παραμένουν διασκορπισμένα στο πετρέλαιο και το σύνολο υπάρχει ως ένα σταθερό σύστημα. Οι ρητίνες μπορούν να σταθεροποιήσουν τη διασπορά των σωματιδίων των ασφαλενίων και μπορούν να μετατραπούν σε ασφαλένια με οξείδωση. Γενικά, το πετρέλαιο που παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε ρητίνες, είναι σχετικά σταθερό^[8].

1.4.1 Η σημασία των μικκυλίων

Η έννοια των μικκυλίων στο πετρέλαιο, προέρχεται από την θεώρηση του πετρελαίου ως ένα κολλοειδές σύστημα.

1.4.2 Ορισμός

Κολλοειδή ονομάζονται όλα τα συστήματα διασποράς (μίγματα σε οποιαδήποτε κατάσταση, αέρια, υγρή ή στερεή) σε μορφή σωματιδίων τάξης μεγέθους 10^{-7} - 10^{-4} cm. Είναι ομογενή μίγματα και ανάλογα με τη φάση (κατάσταση ύλης) που βρίσκεται το κύριο συστατικό, διακρίνονται αντίστοιχα σε αερολύματα, υγρολύματα και στερεολύματα. Παραδείγματα αερολυμάτων είναι ο καπνός, που προέρχεται από την ανάμιξη αέρα με καυσαέρια, πιθανά υδρατμούς, αιθάλη και τέφρα. Από τα συστατικά αυτά τα συστατικά του αέρα, τα καυσαέρια και οι υδρατμοί βρίσκονται στην αέρια κατάσταση, ενώ η αιθάλη και η τέφρα στη στερεή, με τη μορφή υπομικροσκοπικών σωματιδίων (μικρότερα από το ελάχιστο όριο ανίχνευσης με μικροσκόπιο). Από τα υδρολύματα πιο συνηθισμένα είναι τα διάφορα γαλακτώματα (διασπορά ημιδιαλυτών στερεών και υγρών σε υγρό νερό) και ο αφρός (διασπορά ημιδιαλυτών αερίων σε υγρό νερό).

Μικκύλια ονομάζονται τα διεσπαρμένα σωματίδια ενός κολλοειδούς. Μπορούν να διακριθούν στις εξής κατηγορίες :

1. Συσσωματώματα μορίων

2. Μικροκρύσταλλοι

3. Μεγαλομόρια (μόρια πολύ μεγάλου μοριακού βάρους και διαστάσεων, όπως πρωτεΐνες, πολυμερή, νουκλεϊκά οξέα, πολυσακχαρίτες κ.α.)

Επίσης, ανάλογα με την ικανότητα ή όχι να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους, διακρίνονται σε:

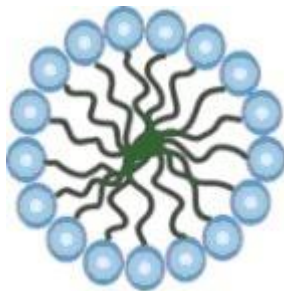
1. Λυόφιλα (ή υδρόφιλα, αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και να αυξάνουν το μέγεθός τους.

- 2. Λυόφοβα** (ή υδρόφοβα, αν το κύριο συστατικό είναι το νερό) αν δεν έχουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια του κύριου συστατικού και δεν αυξάνουν το μέγεθός τους.

Τα μικκύλια των κολλοειδών, ενώ είναι σχετικά μεγάλα και βαριά δεν καταβυθίζονται, λόγω της αμοιβαίας απώθησης μεταξύ τους, που οφείλεται στο εξωτερικό ηλεκτρικό φορτίο (θετικό ή αρνητικό). ^[9]

1.4.3 Η δομή των μικκυλίων

Στα μικκύλια, οι πολικές ή ιοντικές κεφαλές δημιουργούν ένα εξωτερικό περίβλημα σε επαφή με το νερό, ενώ οι μη πολικές ουρές ελκύονται στο εσωτερικό, με αποτέλεσμα, ο πυρήνας των μικκυλίων να σχηματίζεται από μη πολικές ουρές. Το μήκος των μη πολικών ουρών, η φύση και το μέγεθος των πολικών ή ιοντικών κεφαλών, η θερμοκρασία και η παρουσία αλάτων είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν το είδος των μικκυλίων. Σε περίπτωση αλλαγής των παραμέτρων, υπάρχει πιθανότητα να αλλάξει το σχήμα και το μέγεθος των μικκυλίων. Ο αριθμός των μη πολικών μορίων που αποτελούν το σύνολο, χρησιμοποιείται για την περιγραφή του μεγέθους του μικκυλίου. ^[10]



Εικόνα 1 : Σχηματική αναπαράσταση ενός μικκυλίου σε υδατικό διάλυμα

1.4.4 Τα μικκύλια στο πετρέλαιο

Τα μικκύλια στο πετρέλαιο σχηματίζονται από ασφαλτένια τα οποία αλληλοεπιδρούν κυρίως με μόρια ρητινών. Τα μικκύλια μπορεί να έχουν ομοιογενή ή ετερογενή σύσταση. Η ετερογενής σύσταση των μικκυλίων είναι και η πιο πιθανή περίπτωση,

καθώς τα ασφαλτένια και οι ρητίνες περιέχουν ένα ευρύ φάσμα δομών και συνεπώς τα μικκύλια, πρέπει με τη σειρά τους, να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, τόσο ως προς το μέγεθος όσο και προς την σύνθεσή τους.

Μια εκδοχή ^[11] της φυσικής δομής του πετρελαίου αναφέρει ότι τα ασφαλτένια είναι τα κέντρα των μικκυλίων, τα οποία σχηματίζονται μέσω προσρόφησης ή ακόμη και απορρόφησης των μαλτενίων, πάνω στις επιφάνειες ή στο εσωτερικό των σωματιδίων των ασφαλτενίων. Σύμφωνα με αυτή την υπόθεση, οι ρητίνες ή τα μαλτένια είναι απαραίτητα για τον δομή του πυρήνα, και έτσι η δομή των μικκυλίων είναι συνδυασμός ασφαλτενίων και ρητινών. Με την αποδοχή αυτού του μοντέλου, η ιδέα της δομής του μικκυλίου γίνεται πιο κατανοητή, εφόσον τα συστατικά των ρητινών και των ασφαλτενίων παρουσιάζονται ως γειτονικά μέρη μίας συνεχής σύνθεσης από πολικά, αρωματικά και υψηλότερου μοριακού βάρους συστατικά του πετρελαίου. Αυτό το μοντέλο επιτρέπει την περαιτέρω αποδοχή των δομικών ομοιοτήτων σε ασφαλτένια και ρητίνες για την διευκόλυνση του σχηματισμού των μικκυλίων. Αργότερα, προτάθηκε ένα νέο μοντέλο (Eric Y. Sheu and Oliver C. Mullins) ^[12] για την δομή, κατά το οποίο τα ασφαλτένια, έχοντας ισχυρή τάση για αυτό-συσχέτιση, σχηματίζουν πυρήνες μεταξύ τους ως το κεντρικό κομμάτι του μικκυλίου. Το κέντρο του μικκυλίου σχηματίζεται από πολικά μόρια ασφαλτενίων περιτριγυρισμένα από ένα ή περισσότερα στρώματα μορίων ρητινών. Σε πολλές περιπτώσεις, θεωρείται απίθανη η ύπαρξη περισσότερων του ενός μορίου ασφαλτενίων ανά μικκύλιο.

1.5 Διαχωρισμός και προσδιορισμός του κλάσματος των ρητινών

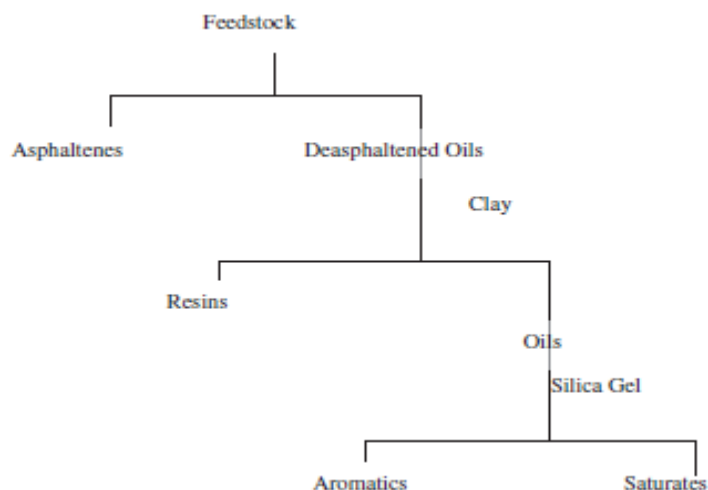
Οι ρητίνες αποτελούν μέρος του κλάσματος των μαλτενίων. Ο όρος μαλτένια (maltenes ή petrolenes) υποδεικνύει ένα μίγμα των ρητινών και υδρογονανθράκων που λαμβάνεται ως διήθημα από την καθίζηση των ασφαλτενίων και είναι κλάσμα διαλυτό σε διαλύτες κανονικών-αλκανίων, όπως κ-πεντάνιο ή κ-επτάνιο. Οι ρητίνες διαχωρίζονται από τα μαλτένια με προσρόφηση σε στερεή επιφάνεια, όπως τα οξείδια του αργιλίου (αλούμινα) και του πυριτίου (σίλικα), και στη συνέχεια ανακτώνται με χρήση ενός περισσότερο πολικού διαλύτη όπως η μεθανόλη. Αρκετές άλλες μέθοδοι έχουν προταθεί για το διαχωρισμό του κλάσματος των ρητινών. Μια διαδεδομένη διαδικασία στη βιομηχανία διύλισης που μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε εργαστηριακή πρακτική είναι η κατακρήμνιση των ρητινών με

ασφαλτένια με χρήση υγρού προπανίου ή υγρού βουτανίου ή μείγματα αυτών σε ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία και πίεση. Πολλές διαφορετικές μέθοδοι για τον διαχωρισμό κλασμάτων έχουν εφαρμοστεί σε πετρέλαια. Πολλές μέθοδοι είναι παρόμοιες αλλά παρουσιάζουν διαφορές όσο αφορά τον τρόπο δημιουργίας των κλασμάτων και τον τρόπο που διαχωρίζονται οι ρητίνες. Συνεπώς, πρέπει να αναμένονται διαφορές στη σύνθεση του κλάσματος των ρητινών μεταξύ διαφορετικών μεθόδων διαχωρισμού. Τα προϊόντα θα παρουσιάζουν έντονες διαφορές στην ποσότητα και τη χημική τους σύνθεση, καθώς και στον λόγο ασφαλτένια/ρητίνες [5].

Η συνήθης μέθοδος για τον διαχωρισμό των ενώσεων του πετρελαίου είναι η κλασματοποίηση SARA, η οποία διαχωρίζει το πετρέλαιο σε τέσσερις κατηγορίες: κορεσμένα, αρωματικά, ρητίνες και ασφαλτένια (Saturated, Aromatics, Resins, Asphaltenes). Η χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί. Η μέθοδος ανήκει στις χρωματογραφικές τεχνικές, και ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Στην HPLC, το δείγμα εισάγεται στη κορυφή της στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης, τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκλούνται διαδοχικά. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται κάποιο πολικό υλικό, όπως οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ή οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Η πολικότητα των υλικών αυτών οφείλεται στις υδροξυλομάδες που περιέχουν. Αντίθετα, η κινητή φάση είναι μειωμένης πολικότητας. Γενικά, χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες, όπως εξάνιο ή χλωροφόρμιο. Έτσι, οι πολικές ενώσεις στο διαχωριζόμενο μίγμα αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με την πολική στατική φάση, σε σύγκριση με τις μη πολικές ενώσεις. Συνεπώς, οι λιγότερο πολικές ενώσεις διασχίζουν τη στήλη ταχύτερα και εκλούνται από αυτήν νωρίτερα. Η κατακράτηση ενός πολικού μορίου από τη στατική φάση οφείλεται στη προσρόφησή του. Η έκλυση των πολικών μορίων από τη χρωματογραφική στήλη επιτυγχάνεται με την αύξηση της πολικότητας της κινητής φάσης κατά την πορεία της ανάλυσης. Με την αύξηση της πολικότητάς της, αλλάζει ο συντελεστής κατανομής. Ως αποτέλεσμα επιτυγχάνεται η εκλεκτική (με προγραμματισμένη μεταβολή της πολικότητας της κινητής φάσης) έκλυση των προσροφημένων πολικών μορίων. Σε οποιοδήποτε

διαχωρισμό προπορεύονται τα μόρια ουσιών με πολικότητα αντίστοιχης της κινητής φάσης, ενώ καθυστερούν αυτά με πολικότητα αντίστοιχης της στατικής φάσης.^[13] Τα συστατικά των ρητινών είναι διαλυτά στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, εκτός από το υγρό προπάνιο και το υγρό βουτάνιο. Ο διαχωρισμός των κορεσμένων και των αρωματικών, πραγματοποιείται σε στήλες κυανίου. Συχνά, χρησιμοποιούνται συχνά δύο στήλες όπως κυανίου/αμινο-κυανίου ή το διοξείδιο του πυριτίου/κυανίου. Στην περίπτωση αυτή, ο σκοπός της πρώτης στήλης είναι να κατακρατήσει τις ρητίνες, ενώ η δεύτερη τις αρωματικές ουσίες. Οι ρητίνες και τα αρωματικά εκλούνται από τις αντίστοιχες στήλες με κατάλληλους διαλύτες ^[14].

Έχουν αναπτυχθεί αρκετές πρότυπες εργαστηριακές μέθοδοι για την κλασματοποίηση του πετρελαίου. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι ASTM που πραγματοποιούν τον διαχωρισμό του πετρελαίου σε τέσσερα ή πέντε επιμέρους κλάσματα. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι με την εξέλιξη των μεθόδων, υπήρξε αλλαγή από τη χρήση πεντανίου (ASTM D2006 και ASTM D2007) σε χρήση επτανίου (ASTM D4124) για τον διαχωρισμό των ασφαλενίων, όπου παράγεται ένα κλάσμα που αντιπροσωπεύει τα πιο σύνθετα και υψηλότερου μοριακού βάρους συστατικά του πετρελαίου. Δύο από τις μεθόδους (ASTM D2007 και ASTM D4124) χρησιμοποιούν προσροφητές για τον διαχωρισμό του απασφατωμένου πετρελαίου, ενώ η τρίτη μέθοδος (ASTM D2006) χρησιμοποιεί θειικό οξύ για τον διαχωρισμό του υλικού. Ωστόσο, συνιστάται προσοχή κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, δεδομένου ότι η μέθοδος δεν λειτουργεί καλά με όλες τις τροφοδοσίες, όπως για παράδειγμα, κατά τον διαχωρισμό βαρέων μιγμάτων τροφοδοσίας όπου μπορεί να υπάρξουν αλλαγές στη χημική σύσταση ή/και να παραχθούν γαλακτώματα.



Εικόνα 2: Μέθοδος διαχωρισμού ASTM D-2007

Η ορολογία που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των μεθόδων αυτών είναι συγκεκριμένες. Οι όροι που χρησιμοποιούνται για τις ομάδες ανάλυσης των πετρελαιοειδών είναι : PONA (παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικά), PIONA (παραφίνες, ισο-παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικά), και SARA (κορεσμένα, αρωματικά, ρητίνες και ασφαλτένια). Ωστόσο, πρέπει να αναγνωριστεί ότι τα κλάσματα που παράγονται με τη χρήση διαφορετικών προσροφητών διαφέρουν ως προς τη σύσταση και διαφέρουν επίσης, από τα κλάσματα που παράγονται από τεχνικές διαχωρισμού μέσω διαλυτών. Η ποικιλία των κλασμάτων που απομονώνονται από αυτές τις μεθόδους και οι πιθανότητες διαφορών στη σύνθεση των κλασμάτων, καθιστά απαραίτητο η μέθοδος να περιγράφεται επακριβώς και να πραγματοποιείται όχι μόνο σε ένα εργαστήριο.

Συνοπτικά, η καθίζηση των ασφαλτενίων πραγματοποιείται συνήθως με την χρήση κ-επτανίου αντί κ-πεντανίου. Η χρήση του κ-επτανίου αποβάλλει από το ίζημα των ασφαλτενίων οποιοδήποτε υλικό που ενδέχεται να βρίσκεται σε ημιστερεή κατάσταση. Η μέθοδος ASTM που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η D-4142, στην οποία χρησιμοποιείται κ-επτάνιο για την απομάκρυνση των ασφαλτενίων^[1].

Στην πραγματικότητα, πλέον αναγνωρίζεται ότι για να εξασφαλιστεί αποτελεσματικός διαχωρισμός των ρητινών από τα ασφαλτένια, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες παράμετροι:

1. Υγροί υδρογονάνθρακες (κανονικό-επτάνιο)
2. Περισσότερα από 30 ml υδρογονανθράκων ανά γραμμάριο τροφοδοσίας

3. Η προτεινόμενη περίοδος επαφής είναι από 8 έως 10 ώρες και
4. Η καταβύθιση των συστατικών των ασφαλτενίων για την αφαίρεση προσροφημένων συστατικών ρητίνης

Η καθίζηση συνεπάγεται την διάλυση των ασφαλτενίων σε βενζόλιο και τολουόλιο (10 ml ανά γραμμάριο ασφαλτενίων) και ακολουθείται από την προσθήκη υδρογονανθράκων (50 ml διαλύματος ανά ml τολουολίου ή βενζολίου) στο διάλυμα. Η ακολουθία αυτή πρέπει να επαναλαμβάνεται τρεις φορές για να αφαιρεθούν τα προσροφημένα συστατικά των ρητινών. Επιπλέον, πρέπει επίσης να αναγνωριστεί ότι η χρήση του προσροφητή μπορεί να είναι ο μόνος τρόπος για να αποχωριστεί το μεγαλύτερο κλάσμα των ρητινών.

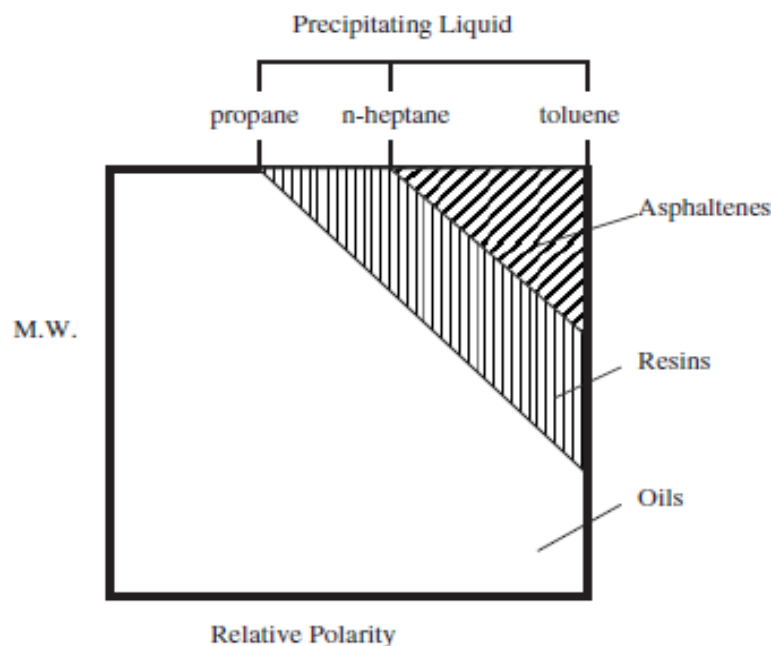
1.6 Η σύσταση του κλάσματος των ρητινών

Το κλάσμα των ασφαλτενίων και των ρητινών έχουν παρόμοια δομή. Το προϊόν VR (vacuum residue) είναι ένα προϊόν, όπου τα ασφαλτένια έχουν χαμηλό λόγο υδρογόνου/άνθρακα (H/C), και αυξημένο αριθμό συμπυκνωμένων αρωματικών δομών, με μειωμένο μήκος των αλειφατικών αλυσίδων. Ο χαρακτηρισμός της μοριακής δομής των ασφαλτενίων και των ρητινών είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση των λειτουργικών ιδιοτήτων τους και της ικανότητάς τους να σχηματίζουν μικκύλια.

Από έρευνα έχει προκύψει ότι οι αναλογίες του άνθρακα και του υδρογόνου στο κλάσμα των ρητινών, όπως και στα ασφαλτένια, μεταβάλλονται σε ένα στενό εύρος $85 \pm 3\%$ άνθρακα και $10,5 \pm 1\%$ υδρογόνο. Επίσης οι αναλογίες του αζώτου ($0,5 \pm 0,15\%$) και οξυγόνου ($1,0 \pm 0,2\%$) φαίνεται να μεταβάλλονται σε ένα στενό εύρος, αλλά το ποσό του θείου (0,4 έως 5,1%) μεταβάλλεται σε ένα πολύ ευρύτερο φάσμα. Παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική αύξηση του λόγου άνθρακα/υδρογόνο (H/C) στις ρητίνες σε σχέση με τα ασφαλτένια, όπου ο λόγος βρίσκεται συνήθως σε εύρος από 0,9 – 1,2. Επιπλέον, στα ασφαλτένια, το 50 % του συνολικού άνθρακα απαντάται ως αρωματικός άνθρακας, σε αντίθεση με τις ρητίνες, όπου το αντίστοιχο ποσοστό, είναι σημαντικά χαμηλότερο. Αυτό το χαρακτηριστικό, μπορεί να εξηγηθεί ως το ότι τα ασφαλτένια είναι το προϊόν ωρίμανσης που προέρχεται από τις ρητίνες, και συνεπώς υποδεικνύει μεγαλύτερη ποσότητα παραφινικών αλυσίδων στις ρητίνες, ή ότι οι αρωματικές ενώσεις των ρητινών περιέχουν μεγαλύτερο μήκος αλκυλικών

αλυσίδων. Σε μερικές περιπτώσεις, οι χημικές αναλύσεις των ρητινών υποδεικνύουν έλλειψη μακριάς αλκυλικής αλυσίδας.

Ένας τρόπος για την εξήγηση της σύστασης των ρητινών σε σύγκριση με τα ασφαλτένια είναι το διάγραμμα που παρουσιάζεται παρακάτω.

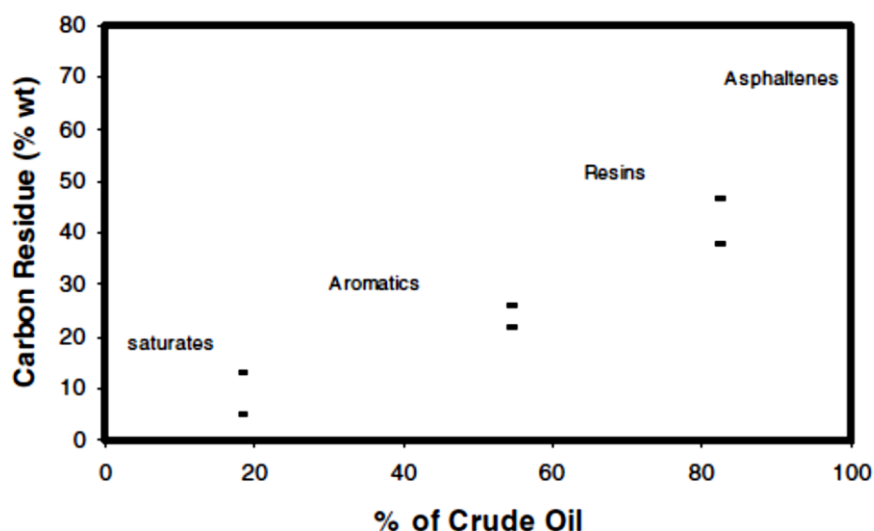


Εικόνα 3: Προσδιορισμός ασφαλτενίων και ρητινών με βάση το μοριακό βάρος (M.W.) και την πολικότητα

Το διάγραμμα παρουσιάζει το αποτέλεσμα του διαχωρισμού των ρητινών και των ασφαλτενίων από το πετρέλαιο, με βάση τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για το διαχωρισμό του κάθε κλάσματος. Οι ρητίνες φαίνεται να έχουν χαμηλότερο μοριακό βάρος αλλά παρόμοια πολικότητα με τα ασφαλτένια. Επιπλέον, παρατηρείται στο σχήμα, επικάλυψη των γραμμών των ασφαλτενίων από εκείνων των ρητινών, η οποία μπορεί να εξηγηθεί ως η αδυναμία των ρητινών, στο συγκεκριμένο δείγμα αργού πετρελαίου, να διαχωριστούν τελείως από τα ασφαλτένια, σε σύγκριση με άλλα δείγματα.

Ένας ακόμα τρόπος για την ερμηνεία της σύνθεσης των κλασμάτων του πετρελαίου είναι η σύγκριση των κλασμάτων του ως προς ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, όπως το ποσοστό του υπολειμματικού άνθρακα. Ο υπολειμματικός άνθρακας μπορεί να οριστεί ως η τάση του καυσίμου να σχηματίζει ιζήματα άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία και σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και μετριέται σε ποσοστό βάρους

(wt %) ή μέρη ανά εκατομμύριο κατά βάρος (ppm wt).^[15] Η υψηλή συγκέντρωση υπολειμματικού άνθρακα είναι ανεπιθύμητη για ένα καύσιμο. Όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα, το ποσοστό του υπολειμματικού άνθρακα στο κλάσμα των ρητινών κυμαίνεται συνήθως στο 35 % κατά βάρος. ^[5]



Εικόνα 4: Ποσοστό υπολειμματικού άνθρακα ως συνάρτηση του γενικού κλάσματος

1.7 Μέθοδοι ανάλυσης του κλάσματος των ρητινών

Πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη δομή των κλασμάτων του αργού πετρελαίου. Η αναγνώριση των συστατικών σε ένα δείγμα πετρελαίου, μπορεί να επιτευχθεί με μια αρκετές μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες, 1) τις φασματοσκοπικές μεθόδους, 2) τις χημικές και 3) τις φυσικές μεθόδους. Η στοιχειακή ανάλυση (CHNS), η ανάλυση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και η τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR) είναι σημαντικά εργαλεία ανάλυσης για το χαρακτηρισμό των κλασμάτων του αργού πετρελαίου. Η στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιείται για να καθορίσει τις συγκεντρώσεις του άνθρακα, του υδρογόνου, του οξυγόνου, του αζώτου, και του θείου στα πετρελαϊκά δείγματα. Η ανάλυση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) χρησιμοποιείται για να καθορίσει την κατανομή του υδρογόνου και του άνθρακα. Με την εφαρμογή των φασματοσκοπικών μεθόδων σε κλάσματα ρητινών έχει ανιχνευθεί η δομή τους και έχει παρουσιαστεί η ένδειξη ότι τα συστατικά της περιέχουν αρωματικές ομάδες με αλκυλικές αλυσίδες. Μία από τις τεχνικές ανάλυσης είναι η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Φουριέ

(FT-IR), η οποία χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τις χαρακτηριστικές ομάδες στα κλάσματα των πετρελαίων ^[5]. Με την χρήση της μεθόδου έχει αποδειχθεί, με βάση τις περιοχές απορρόφησης της ακτινοβολίας, ότι οι ρητίνες όπως και τα ασφατενία αποτελούνται, εκτός από τις ετεροενώσεις NSO, από αρωματικές ομάδες, μεθυλικές αλειφατικές αλυσίδες και μεθυλενικές αλυσίδες με ναφθενικούς δακτυλίους. Οι ρητίνες επίσης περιέχουν ομάδες όπως αλκοόλες, φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, αμίνες, αμίδια, κετόνες και άλλες ομάδες οι οποίες αναλύονται σε επόμενα κεφάλαια.

1.8 Δομή και μοριακά βάρη του κλάσματος των ρητινών

Τα μοριακά βάρη των ρητινών, σύμφωνα με έρευνα ανάμεσα σε μια ποικιλία πετρελαίων, αλλά και σε έρευνα που διεξήχθη σε δείγματα αργού πετρελαίου στην περιοχή Batman της Τουρκίας ^[16], παρουσιάστηκαν χαμηλότερα από τα αντίστοιχα των ασφατενίων και ανεξάρτητα από τη φύση του διαλύτη ή τη θερμοκρασίας προσδιορισμού. Αυτό υποδεικνύει ότι τα μοριακά βάρη των ρητινών, που προκύπτουν από διάφορες μεθόδους, είναι πραγματικά και δεν επηρεάζονται καθόλου ή σχεδόν καθόλου από τις διαμοριακές δυνάμεις που ενεργούν.

Η διαφορά μεταξύ των συστατικών των ρητινών και των ασφατενίων βασίζεται σε χαρακτηριστικές ιδιότητες όπως η διαλυτότητα. Οι δομικές διαφορές που οδηγούν σε διαφορετική συμπεριφορά σε διαλύτες μπορεί να είναι μικρές, δεδομένου ότι ακόμη και μια μικρή διαφορά στην μοριακή δομή μπορεί να αλλάξει ένα συστατικό από το να είναι διαλυτό στο πεντάνιο μέχρι να μην είναι διαλυτό σε αυτό. Το γεγονός αυτό, έχει επίσης αποδειχθεί σε μελέτες οξείδωσης, στις οποίες τα μόρια που μπορεί να διαφέρουν κατά ένα μόνο άτομο οξυγόνου, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην συμπεριφορά τους ως προς την διαλυτότητα. Έρευνες με υπέρυθρη φασματοσκοπία και πυρηνική φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού, έχουν εντοπίσει χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται εντός του κλάσματος των ρητινών. Συγκεκριμένα, υπάρχει ποικιλία σε δομές υδρογονανθράκων και χαρακτηριστικών ομάδων σε κλάσματα ρητινών. Στον παρακάτω πίνακα ^[5] απαντώνται ενδεικτικά μερικές από τις χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο.

Functional Group	Absorption Band (cm ⁻¹)
Phenolic OH stretch (non-H-bonded)	3610
NH, OH stretch (H-bonded)	3500–3200 broad
CH stretch aromatic C	3100–3000
CH stretch aliphatic	
CH ₃	2950, 2850
CH ₂	2920, 2830
Carbonyl stretch	
C=O in COOH (non-H-bonded)	1730
Aldehyde, ketone and H bonded acid	1720–1680
Amide carbonyls	1700–1650
Conjugated C=C and aromatic C=C	1600
C-CH ₃ and methylenic asymmetric	1465
C-CH ₃ asymmetric	1375
HC-N (possible)	1285
Ether–O-link	1050
Sulfoxides	1030
Aromatic bending H-C modes	
One H on ring	860
Two adjacent H on ring	810
Three adjacent H on ring	770
Four adjacent H on ring	745
Alkyl chain-(CH ₂) _x -, $x > 4$ lower ν with increasing x	728–720

Πίνακας 1 : Πίνακας χαρακτηριστικών ομάδων σε κλάσμα ρητινών

Έχει διατυπωθεί ότι στις ρητίνες απαντώνται μακριές παραφινικές αλυσίδες με ναφθενικούς δακτυλίους. Παρ' όλα αυτά, οι δομή των ρητινών μπορεί να επηρεαστεί από τον διαλύτη και την στατική φάση που χρησιμοποιούνται κατά την μέθοδο διαχωρισμού του κλάσματος. Άλλο χαρακτηριστικό της δομής των ρητινών αποτελεί η ύπαρξη αρωματικών και ναφθενικών δακτυλίων και η διασπορά ετεροατόμων στα μόρια. Επιπλέον, οι υπέρυθρες φασματοσκοπικές έρευνες για τις ρητίνες, δείχνουν την παρουσία των δεσμών υδρογόνου σε ομάδες υδροξυλίου. Επίσης, σε υψηλές συγκεντρώσεις (10%), είναι εμφανής μια ζώνη που αντιστοιχεί σε ομάδες με δεσμό αζώτου- υδρογόνου N-H, και έχει διαπιστωθεί η παρουσία εστέρων, οξέων καθώς και αιθέρων και σουλφοξιδίων. Η σύγκριση των φασμάτων των ρητινών με αυτών των ασφατενίων από την τεχνική υπέρυθρης φασματοσκοπίας, έδειξε ότι οι ρητίνες σε σχέση με τα ασφατενία, περιέχουν περισσότερες καρβονυλικές ενώσεις. Η κύρια διαφορά μεταξύ ασφατενίων και ρητινών, είναι η αναλογία των αρωματικών τους. Έχει επίσης διατυπωθεί ότι οι ρητίνες και τα ασφατενία είναι μικρά υπολείμματα

κηρογόνου ^[17] ή έχουν την ίδια προέλευση όπως το κηρογόνο και συνεπώς, η ομοιότητα στη σύστασή τους είναι αναμενόμενη.

1.9 Περιγραφή και σημασία των ετεροενώσεων

Σε σύγκριση με τα κλάσματα των υδρογονανθράκων του πετρελαίου, οι πληροφορίες για τα κλάσματα των ετεροενώσεων NSO που περιλαμβάνουν τις ρητίνες και τα ασφαλτένια, είναι πολύ λιγότερες. Αυτό οφείλεται εν μέρει στη δυσκολία της ανάλυσής, λόγω της πολικότητάς τους. Παρά το γεγονός ότι περισσότερες από 100 πολικές ενώσεις έχουν προσδιορισθεί σε διάφορα δείγματα αργού πετρελαίου, οι ενώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο ένα μικρό ποσοστό των πολικών κλασμάτων.

Το θείο S είναι το στοιχείο που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία σε ένα αργό πετρέλαιο, μετά τον άνθρακα C και το υδρογόνο. Οι ενώσεις του θείου του πετρελαίου ανήκουν σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: 1) θειόλες, 2) σουλφίδια, 3) δι-σουλφίδια, και 4) παράγωγα θειοφαινίου.

Το άζωτο N βρίσκεται σε χαμηλότερη συγκέντρωση στο πετρέλαιο από ότι το θείο και φθάνει έως 0,5 % κατά βάρος.

Η συνολική περιεκτικότητα του οξυγόνου στο πετρέλαιο φθάνει το 2%. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεών του αυξάνουν με το σημείο βρασμού των κλασμάτων. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις πετρελαίων με πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, αλλά πιστεύεται ότι αυτό προέρχεται από παρατεταμένη έκθεση του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι συνηθέστερες οργανικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και έχουν εντοπιστεί στο πετρέλαιο είναι τα καρβοξυλικά οξέα και τα φαινολικά συστατικά. Έχει αναφερθεί επίσης παρουσία ενώσεων όπως κετόνες, εστέρες, αιθέρες κ.λ.π. Τα οξέα απαντώνται σε μεγάλη αφθονία στο αργό πετρέλαιο. Περισσότερες από 40 κατηγορίες οξέων έχουν εντοπισθεί σε πετρελαϊκά δείγματα.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για τις ετεροενώσεις στα κλάσματα του πετρελαίου, καθώς έχουν σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις κατά την παραγωγή και την διύλισή του. Για παράδειγμα, στα ασφαλτένια, υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού ιζήματος, το οποίο προκαλεί ρύπανση κατά τα διάφορα στάδια παραγωγής (Joshi et al.,2001). Κατά το στάδιο της διύλισης, οι θειούχες ενώσεις πρέπει να αφαιρεθούν. Ωστόσο, η αφαίρεση του θείου, μπορεί να εμποδιστεί από την

παρουσία των αζωτούχων ενώσεων, οι οποίες, παρά τη χαμηλή συγκέντρωσή τους, δημιουργούν σημαντικά προβλήματα κατά την επεξεργασία του πετρελαίου γιατί λειτουργούν ως «δηλητήρια» των καταλυτών αλλά και ενισχύουν την δημιουργία αποθέσεων στα προϊόντα. Επιπλέον, οι αζωτούχες ενώσεις συμβάλλουν στην αστάθεια των καυσίμων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Οι θειοενώσεις των βενζινών δημιουργούν, κατά την καύση, διοξείδιο του θείου το οποίο μαζί με την παρουσία νερού προκαλεί διάβρωση του κινητήρα. Στο ντίζελ και τα λιπαντικά οι θειοενώσεις θεωρείται ότι προκαλούν μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας και επιταχύνουν την δημιουργία επικαθίσεων. Τα οξέα στο πετρέλαιο, κατά τη διάρκεια της διύλισης, προκαλούν διάβρωση υγρής φάσης σε υψηλές θερμοκρασίες.^[18]

Ωστόσο, οι ετεροενώσεις μπορεί να δώσουν χρήσιμες γεωχημικές πληροφορίες. Για παράδειγμα, οι φαινόλες έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος εναπόθεσης της οργανικής ύλης (π.χ. χερσαία ή θαλάσσια). Τα ναφθενικά οξέα, όταν υπάρχει χαμηλή συγκέντρωση, χρησιμεύουν ως γεωχημικά απολιθώματα της αρχικής πηγής και ως δείκτες ωριμότητας του αργού πετρελαίου. Υψηλή συγκέντρωση σε οξέα συνήθως υποδηλώνει βιοαποδόμηση, ενώ οι φαινόλες και τα καρβοξυλικά οξέα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της μετανάστευσης του αργού πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα προς τον ταμιευτήρα.

2 Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Δεδομένου ότι η κύρια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν η φασματοσκοπία υπερύθρου, είναι απαραίτητη εδώ μια εισαγωγή

στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Η κατανόηση της φύσης του φωτός, απασχόλησε για αιώνες την επιστημονική κοινότητα. Οι δυσκολίες για την εξήγηση ορισμένων φυσικών φαινομένων του μικρόκοσμου αποτέλεσαν τις πρώτες ενδείξεις για την ανάγκη ενός τρόπου θεώρησης και ερμηνείας. Αυτό φάνηκε σε μεγάλο βαθμό στη μελέτη των ιδιοτήτων του φωτός και ιδιαίτερα για την κατανόηση λεπτομερειών της **ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας του φωτός**.

Οι θεωρίες της κλασικής φυσικής (θεωρίες του Νεύτωνα και του Maxwell) δεν μπόρεσαν να ερμηνεύσουν το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειχναν ότι με φως ορισμένου μήκους κύματος, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται, αυξάνεται ανάλογα με την ένταση του φωτός, η ενέργεια όμως που αποκτά κάθε εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ($h\nu$) παραμένει η ίδια. Ο Einstein ανέλυσε συστηματικά το φυσικό αυτό φαινόμενο και σύμφωνα με την εξήγησή του, η **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία** συνίσταται από σωματίδια, καλούμενα φωτόνια ή κβάντα φωτός, που έχουν καθορισμένη ενέργεια και κινούνται στο χώρο με την ταχύτητα του φωτός. Το φως εκδηλώνει κυματικές και σωματιδιακές ιδιότητες. Ο δυϊσμός κύματος–σωματιδίου ή κυματοσωματιδιακός δυϊσμός του φωτός αποτελεί γενική ιδιότητα της κβαντικής φυσικής. Η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι η ίδια σε κάθε μέσο ενώ η ταχύτητα και το μήκος κύματος αλλάζει.

Οι διάφορες μορφές ακτινοβολούμενης ενέργειας, όπως οι κοσμικές ακτίνες, το ορατό φως, το υπεριώδες φως, τα ραδιοκύματα, είναι γνωστές με τη γενική ονομασία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας πάνω στην ύλη έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας στις διάφορες περιοχές του **ηλεκτρομαγνητικού φάσματος**.

Το 1900 ο Max Planck, προσπάθησε να εξηγήσει την εκπομπή και απορρόφηση της ακτινοβολίας και κατέληξε στην εξίσωση :

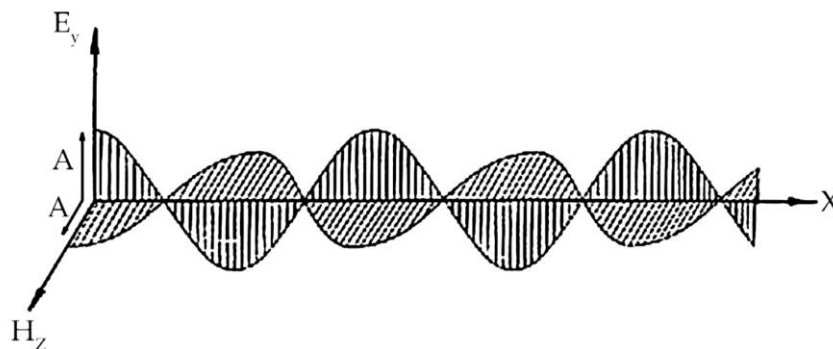
$$E = h * \nu$$

όπου **E** είναι η ακτινοβολούμενη κβαντική ενέργεια, **ν** είναι η συχνότητα και **h** είναι η σταθερά Planck (παγκόσμια σταθερά), ίση με $6.6260 * 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Η εξίσωση αυτή αποτελεί την θεμελιώδη σχέση της κβαντικής θεωρίας για την ακτινοβολία.

Με την συμβολή του Einstein, προέκυψε η γενίκευση της κβαντικής θεωρίας: κάθε είδος ακτινοβολούμενης ή απορροφούμενης ενέργειας από ένα υλικό σώμα πρέπει να απορροφάται ή να εκπέμπεται σε ποσότητες (κβάντα) των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από τη συχνότητα, σύμφωνα με την εξίσωση Planck $E = h \nu$, ή τα πολλαπλάσια αυτής, δηλαδή $E = n h \nu$, όπου n ακέραιος αριθμός 1, 2, 3, 4,..., n . ^[19]

2.1 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και περιοχές ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φως) αποτελείται από κύματα ενέργειας που είναι συνδυασμός ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Τα πεδία αυτά διαδίδονται στο χώρο με την ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8$ m/s) σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 90° μοιρών.



Εικόνα 5: Μετάδοση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο χώρο ως συνδυασμός δύο εναλλασσόμενων πεδίων, που ταξιδεύει κατά μήκος του άξονα x.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεταδίδεται σε ευθεία γραμμή ως ένα απλό αρμονικό κύμα. Η σχέση του μήκους κύματος (λ) με την συχνότητα ν , ορίζεται από την εξίσωση :

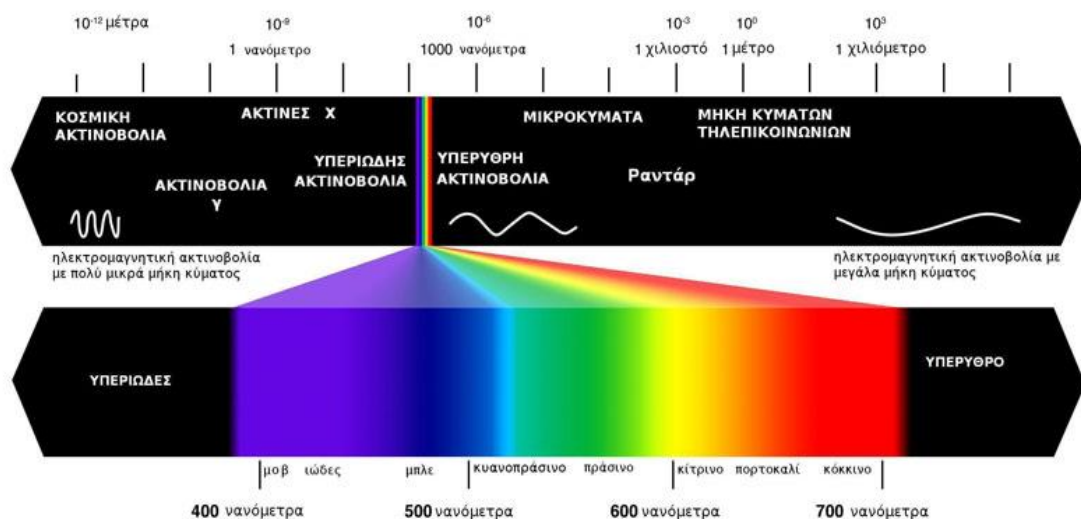
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Οι περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εκφράζονται στην φασματοσκοπία από το μήκος κύματος.

Ο διαχωρισμός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε περιοχές είναι σχετικά αυθαίρετος, αν και κάθε περιοχή χαρακτηρίζεται από ορισμένες μοριακές, πυρηνικές ή ηλεκτρονικές αλλαγές που οδηγούν σε ενεργειακές μεταβολές (κβαντικές) στις

καταστάσεις των χημικών μορίων. Οι διαφορετικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αλληλοεπιδρούν διαφορετικά με την ύλη και αυτό το φαινόμενο είναι η βάση για την χρήση διαφορετικών αναλυτικών μεθόδων. Παρακάτω παρατίθενται οι περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και οι αντίστοιχες αναλυτικές τεχνικές που λειτουργούν στις περιοχές αυτές.

- Περιοχή Ραδιοσυχνότητας (Radiofrequency): συχνότητα $3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$ Hz, μήκος κύματος 10m – 10cm. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι: **Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός** (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) και **Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός** (Electron Paramagnetic Resonance, EPR).
- Περιοχή Μικροκυμάτων (Microwave): $3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$ Hz, 1cm – 100μm. Κύρια μέθοδος είναι η **Φασματοσκοπία Μικροκυμάτων** (Microwave Spectroscopy).
- Περιοχή Υπερύθρου (Infrared): $3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ Hz, 100μm – 1m. Η **Υπέρυθρη Φασματοσκοπία** (Infrared Spectroscopy) είναι η πιο γνωστή φασματοσκοπική μέθοδος στην Οργανική Χημεία.
- Περιοχή Ορατού και Υπεριώδους (Visible, Ultra Violet): $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ Hz, 1μm – 10nm. Η **φασματοσκοπία Ορατού και Υπεριώδους** είναι αρκετά γνωστή για τις εφαρμογές της στην Οργανική Χημεία.
- Περιοχή Ακτινών-X (X-ray): $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Hz, 10nm – 100pm. Μεγάλες εφαρμογές της φασματοσκοπικής μεθόδου απαντώνται σε όλους τους κλάδους της Χημείας.
- Περιοχή Ακτινών-γ (γ-ray): $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Hz, 100pm – 1pm. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην περιοχή αυτή καλείται **Φασματοσκοπία Mössbauer** (Mössbauer spectroscopy).
- Περιοχή Κοσμικών Ακτινών (cosmic rays): $\sim 10^{22}$ Hz, 0.01pm. Η περιοχή αυτή δεν έχει παρουσιάσει φασματοσκοπικό ενδιαφέρον στη Χημεία. ^[20]



Εικόνα 6: Περιοχές ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

2.2 Φασματοσκοπία

Η Φασματοσκοπία έχει ως προέλευσή της το περίφημο πείραμα του Νεύτωνα, ο οποίος πρώτος το 1668, κατάφερε να λάβει φάσμα του ηλιακού φωτός με παρεμβολή ενός διαφανούς πρίσματος στη πορεία λεπτής φωτεινής δέσμης. Με αυτό τον τρόπο έλαβε μια πολύχρωμη επιμήκη δέσμη η οποία αποτελούνταν από μια σειρά χρωμάτων : κόκκινο, πορτοκαλί, κίτρινο, πράσινο, μπλε και ιώδες. Το 1820, εξετάσθηκε λεπτομερέστερα το ηλιακό φάσμα και παρατηρήθηκε πλήθος σκοτεινών παράλληλων ραβδώσεων. Το 1814, ο Φραουνχόφερ μελέτησε τις ραβδώσεις αυτές και σύγκρινε διάφορα φάσματα με το ηλιακό. Έκτοτε οι ραβδώσεις αυτές του ηλιακού φάσματος αναφέρονται ως ραβδώσεις Φραουνχόφερ. Μερικές εξ αυτών είναι πιο λεπτές και άλλες εντονότερες, ενώ η όψη και η διάταξη αυτών είναι ανεξάρτητες της ύλης και της διαθλαστικής γωνίας του πρίσματος. Την εξήγηση των ραβδώσεων έδωσε το 1859 ο Κίρχοφ που διαπίστωσε πως οφείλονται στην ύπαρξη διάπυρων αερίων στοιχείων στον Ήλιο, όπως νατρίου, καλίου, σιδήρου κ.λπ. Η διαπίστωση όμως αυτή ήταν αρκετή για την γένεση της φασματοσκοπικής χημικής ανάλυσης.^[21]

2.3 Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι τεχνικές που μας επιτρέπουν να μετρήσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις σε μεγάλη ποικιλία περιοχών συχνοτήτων (ή μήκη κύματος). Τα φάσματα μας παρέχουν χρήσιμο πληροφοριακό υλικό για την πιστοποίηση της δομής των ενώσεων. Οι πλέον βασικές μέθοδοι για την οργανική χημεία είναι η φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού (NMR), η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) και η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis).

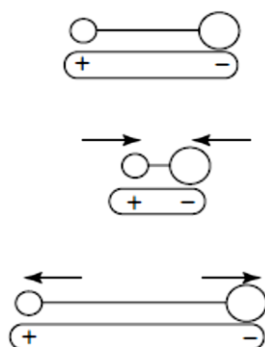
2.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα επικεντρωθούμε στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, στην τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μία ευέλικτη πειραματική τεχνική, η οποία επιτρέπει την λήψη σημαντικών πληροφοριών από ευαίσθητα βιολογικά δείγματα μέχρι και δείγματα ορυκτών^[22]. Επιπλέον, είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την εξέταση της χημικής σύστασης των οργανικών υλικών. Εάν το υλικό που εξετάζεται είναι μία ουσία ή μείγμα, η υπέρυθρη φασματοσκοπία απορρόφησης προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τον σκελετό των υδρογονανθράκων και τις χαρακτηριστικές ομάδες που απαντώνται στο δείγμα^[23]. Θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της εύκολης λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων.

2.5 Απορρόφηση Υπέρυθρης Ακτινοβολίας

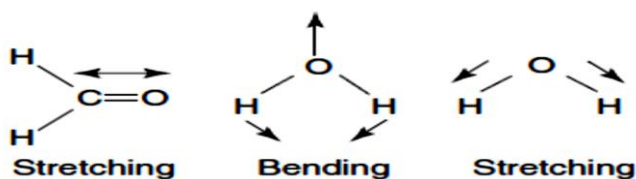
Στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των μορίων. Ένα χαρακτηριστικό της απορρόφησης υπέρυθρου είναι ότι η δόνηση των μορίων δημιουργεί αλλαγές στην ηλεκτρονική διπολική ροπή τους και κατά συνέπεια, επίδραση επί του κυματοειδούς ηλεκτρονικού πεδίου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην εικόνα που ακολουθεί, απεικονίζεται ένα ετεροατομικό διατομικό μόριο, το οποίο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία και η διπολική του ροπή αλλάζει καθώς ο δεσμός του διαστέλλεται και συστέλλεται.



Εικόνα 7: Αλλαγή διπολικής ροπής σε ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο

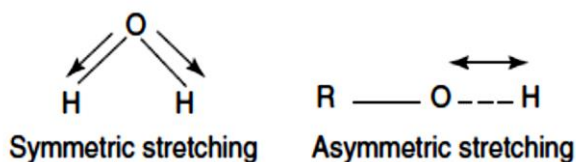
Η διεύρυνση της απορρόφησης υπέρυθρου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Για τα αέρια ισχύει το φαινόμενο Doppler, κατά το οποίο η ακτινοβολία μετατοπίζεται με συχνότητα ανάλογη της θέσης της πηγής ακτινοβολίας καθώς πλησιάζει ή απομακρύνεται από τον παρατηρητή. Ένας άλλος παράγοντας διεύρυνσης είναι η σύγκρουση μεταξύ των μορίων^[21]. Όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία αλληλεπιδράσει με το δείγμα που μελετάται, τα μόρια διεγείρονται, αυξάνοντας έτσι την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Για να μπορούν τα μόρια του δείγματος να απορροφήσουν την υπέρυθρη ακτινοβολία, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες, με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο, εξαρτώνται από τα μοριακά βάρη (τα πιο βαριά μόρια δονούνται σε χαμηλότερες συχνότητες), τον τύπο του δεσμού (πολλοί και ισχυροί δεσμοί δονούνται σε υψηλότερες συχνότητες) και το σχήμα του μορίου. Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα μόριο διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- τις δονήσεις τάσης (stretching modes), όταν τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κατά μήκος του δεσμού και
- τις δονήσεις κάμψης (bending modes), όταν τα άτομα των δεσμών κινούνται με τέτοιο τρόπο, ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών.

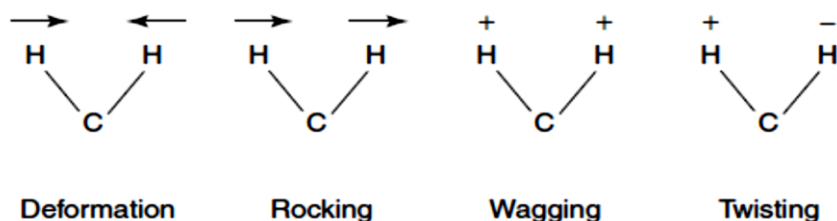


Εικόνα 8: Δονήσεις τάσης και κάμψης

Οι δονήσεις διακρίνονται, επίσης, ως συμμετρικές ή ασύμμετρες, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 9. Τα συμμετρικά μόρια είναι λιγότερο ενεργά ως προς την απορρόφηση της ακτινοβολίας σε σύγκριση με τα ασύμμετρα. Αυτό το χαρακτηριστικό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συμμετρικές δονήσεις είναι ασθενείς σε σχέση με τις ασύμμετρες που θεωρούνται ισχυρές, καθώς δεν οδηγούν σε μεγάλη αλλαγή της διπολικής ροπής των μορίων. Ως επακόλουθο, οι δεσμοί που περιλαμβάνουν άτομα από ξεχωριστές ομάδες του περιοδικού πίνακα, τείνουν να παρουσιάζουν πιο έντονες δονήσεις τάσης ή κάμψης. Έτσι, οι δονήσεις των δεσμών C-C ή N=N είναι ασθενείς. Εκτός από τις δονήσεις τάσης και κάμψης, υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), αιωρείται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή παραμορφώνεται (deformation), όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 10.



Εικόνα 9: Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης

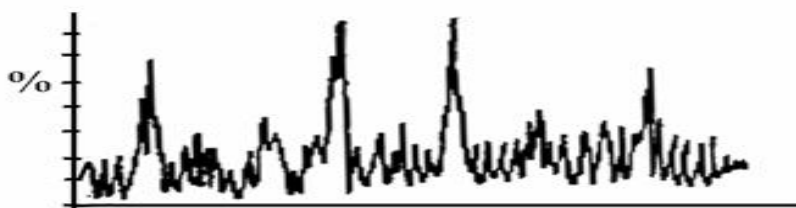


Εικόνα 10: Δονήσεις Παραμόρφωσης - Αιώρησης - Σείσης – Συστροφής

2.6 Προβλήματα που παρουσιάζονται με την χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων

Η διαδικασία της φασματοσκοπίας παρουσιάζει προβλήματα και περιορισμούς, τόσο στην ευαισθησία, όσο και στην ακρίβεια του σήματος. Η ακρίβεια της έντασης και της θέσης των σημάτων εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες: τη σχέση σήματος – θορύβου και το βαθμό διαχωρισμού ή διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου για τα σήματα, που εξαρτάται από την ποιότητα του μηχανήματος. Το πρόβλημα της σχέση σήματος- θορύβου, το παρουσιάζουν όλα τα φασματόμετρα. Ο θόρυβος είναι οι τυχαίες αυξομειώσεις του σήματος, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Για να

διαχωριστεί επιτυχώς, το σήμα από τον θόρυβο, πρέπει η ένταση του σήματος να είναι τουλάχιστον τριπλάσια από αυτή του θορύβου.



Εικόνα 11: Παράδειγμα φάσματος με υψηλό θόρυβο

Ο βαθμός διαχωρισμού ή διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου είναι ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα. Οι μοριακές απορροφήσεις δεν συμβαίνουν σε μία μόνο συχνότητα, αλλά συνήθως σε μία μικρή περιοχή που περιέχει αρκετές συχνότητες. Αυτός είναι ο λόγος που οι φασματικές ταινίες ή γραμμές παρουσιάζουν διεύρυνση του σχήματος τους, ιδιαίτερα στη βάση του. Τα πρακτικά αυτά προβλήματα μπορούν να λυθούν με πιο ευαίσθητους ανιχνευτές και καλύτερους μονοχρωμάτορες (ακτίνες λέιζερ) της ακτινοβολίας.

2.7 Ερμηνεία του υπέρυθρου φάσματος

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να παρουσιάσει τη σχέση ανάμεσα στη μορφή των φασμάτων και τη δομή των ενώσεων. Η ταυτοποίηση μιας δομής επιτυγχάνεται με την αναγνώριση χαρακτηριστικών σχημάτων και μορφών εντός του φάσματος, και χρησιμοποιώντας τις πληροφορίες που προέρχονται από δημοσιευμένα δεδομένα συχνοτήτων, μαζί με άλλα δεδομένα χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λάβουμε υπόψη είναι ότι μια επιτυχημένη ερμηνεία βασίζεται όχι μόνο στην παρουσία των κύριων ζωνών εντός του φάσματος, αλλά και στην απουσία άλλων σημαντικών ζωνών. Ολόκληρες κατηγορίες ενώσεων μπορούν γρήγορα να αποκλειστούν κατά την ερμηνεία μιας ζώνης.

Αν και έχουν πραγματοποιηθεί προσπάθειες για την εξασφάλιση της ακρίβειας, υπάρχουν περιπτώσεις όπου χαρακτηριστικές ομάδες ξεφεύγουν από την προτεινόμενη ζώνη. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω των επιρροών των άλλων

χαρακτηριστικών ομάδων μέσα στο μόριο, της επίπτωσης των προτιμώμενων κατευθύνσεων στο χώρο, και των επιδράσεων των γειτονικών μορίων (φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων).

2.8 Οι αρχές του υπέρυθρου φάσματος

Το υπέρυθρο φάσμα σχηματίζεται ως συνέπεια της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συχνότητες που συσχετίζονται με τη δόνηση συγκεκριμένων χημικών δεσμών μέσα σε ένα μόριο. Αρχικά, η εξίσωση που παρουσιάζει την κατανομή της ενέργειας που δεσμεύεται από ένα μόριο σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή, ορίζεται ως το άθροισμα των συμβαλλόμενων ενεργειών (εξίσωση 1):

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibrational}} + E_{\text{rotational}} + E_{\text{translational}} \quad (1)$$

Η ενέργεια μετάβασης ($E_{\text{translational}}$), σχετίζεται με την μετατόπιση των μορίων στο χώρο λόγω των κινήσεών τους που αντιστοιχούν στη θερμοκρασία τους. Η περιστροφική ενέργεια ($E_{\text{rotational}}$), παρατηρείται ως η ροπή κίνησης ενός μορίου, το οποίο είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης ενέργειας στην περιοχή μικροκυμάτων. Η παλμική ενέργεια ($E_{\text{vibrational}}$), είναι υψηλότερη ενέργεια και αντιστοιχεί στην απορρόφηση ενέργειας από ένα μόριο καθώς τα άτομα που το απαρτίζουν πάλλονται γύρω από το κέντρο των χημικών δεσμών τους. Η ενέργεια ηλεκτρονίων ($E_{\text{electronic}}$), συνδέεται με την ενεργειακή μετάβαση των ηλεκτρονίων που είναι κατανεμημένα σε όλο το μόριο, είτε βρίσκονται εντός συγκεκριμένων δεσμών, ή δομών. Για την παρατήρηση των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων, είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί η ενέργεια υπό μορφή ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (εξίσωση 2):

$$E = h \cdot \nu \quad \text{συχνότητα/ενέργεια} \quad (2)$$

Η θεμελιώδης προϋπόθεση για υπέρυθρη δραστηριότητα, η οποία οδηγεί στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, είναι ότι πρέπει να υπάρχει μια καθαρή μεταβολή στη πολικότητα κατά την δόνηση του μορίου ή της χαρακτηριστικής ομάδας που μελετάται.

Όσο αφορά τη θεμελιώδη παλμική συχνότητα του μοριακού συνόλου, εκφράζεται στην εξίσωση (3), με τη βοήθεια του νόμου του Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (3)$$

όπου ν = θεμελιώδη συχνότητα δόνησης, κ = σταθερά και μ = ανηγμένο βάρος. Το ανηγμένο βάρος ορίζεται ως $\mu = m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)$, όπου m_1 και m_2 είναι οι μάζες των ατόμων για τον υπό εξέταση χημικό δεσμό. Αυτή η απλή εξίσωση παρέχει τη σύνδεση ανάμεσα στην ισχύ του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, την μάζα των ατόμων που αλληλοεπιδρούν και τη συχνότητα δόνησης.

Αφού καθοριστεί η βάση για τις απλές δονήσεις των ατομικών δεσμών, είναι απαραίτητο να δούμε το μόριο ως σύνολο. Υπάρχει απεριόριστος αριθμός δονήσεων, που στην πραγματικότητα θα μπορούσε να οδηγήσει σε ένα εντελώς χαοτικό μοντέλο για ερμηνεία. Όλες οι πιθανές παραλλαγές των παλμικών κινήσεων του μορίου μπορούν να μειωθούν σε ένα ελάχιστο σύνολο συντεταγμένων 3 αξόνων. Μπορεί να αποδειχθεί ότι ο αριθμός των τρόπων δόνησης για ένα συγκεκριμένο μόριο, μπορεί να προσδιοριστεί από τις εξισώσεις (4) και (5):

$$\text{ο αριθμός των τρόπων} = 3N - 6 \text{ (μη γραμμική)} \quad (4)$$

$$= 3N - 5 \text{ (γραμμική)} \quad (5)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Στην πράξη, εκτός από τις απλούστερες ενώσεις, τα περισσότερα μόρια έχουν γραμμική δομή.

Οι ομάδες συχνοτήτων βοηθούν στον χαρακτηρισμό των δεσμών, και ο συνδυασμός των ομάδων που σχετίζονται με αυτές τις συχνότητες και τις συχνότητες σκελετού χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίησή τους. Το τελευταίο αποτελεί τη βάση της χρήσης των φασμάτων αναφοράς για φασματική ταυτοποίηση με οπτική σύγκριση ή με βάση την αναζήτηση από τον υπολογιστή, για την αναγνώριση ενός αγνώστου υπέρυθρου φάσματος.

Οι ομάδες συχνοτήτων μπορούν να προβληθούν τόσο ποσοτικά, όσο και ποιοτικά. Μια δεδομένη ζώνη απορρόφησης, που έχει αντιστοιχιστεί σε μια χαρακτηριστική ομάδα, αυξάνεται αναλογικά με τον αριθμό παρουσίας της μέσα στο μόριο. Για παράδειγμα, στο φάσμα του κ-εξάνιου, οι εντάσεις που μετρούνται για τις ομάδες συχνοτήτων απορρόφησης που αποδίδονται σε μεθύλια και μεθυλένια αντιστοιχούν σε τέσσερις ομάδες μεθυλενίου και δύο ομάδες μεθυλίου. Αν εξετάσουμε τη

διαστολή (ή κάμψη) του δεσμού C-H, των εντάσεων του CH₃ και CH₂, θα παρατηρήσουμε ότι η σχετική ένταση του CH₃ σε CH₂ μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας. Δηλαδή, υπάρχει μικρότερη συμβολή του μεθυλίου και περισσότερη συμβολή του μεθυλενίου με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας ή του μοριακού βάρους. Το αντίθετο ισχύει εάν εξετάσουμε τα φάσματα των γραμμικών υδρογονανθράκων με αλυσίδα μήκους μικρότερου από εκείνο του εξανίου.

Στην πράξη, διαπιστώνεται ότι διάφορες άλλες παραμορφώσεις, όπως η κάμψη και η περιστροφή σε ορισμένα κέντρα εντός ενός μορίου, έχουν επίσης αντίκτυπο, και συμβάλλουν στο συνολικό φάσμα απορρόφησης. Στη προσπάθεια που απαιτείται για την μετακίνηση των ατόμων μεταξύ τους, εκτιμάται ότι χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για την κάμψη ενός δεσμού από την ενέργεια που χρειάζεται για την διαστολή του. Κατά συνέπεια, αποδεικνύεται ότι η απορρόφηση επιμήκυνσης ενός δονούμενου χημικού δεσμού συμβαίνει σε υψηλότερες συχνότητες (wavelength nm) από τις αντίστοιχες δονήσεις κάμψης ή παραμόρφωσης, με την προϋπόθεση, ότι η ενέργεια και η συχνότητα είναι αναλογικά. Ένα καλό παράδειγμα είναι οι δονήσεις του δεσμού C-H, που παρατηρούνται στα φάσματα υδρογονανθράκων, και σχεδόν σε όλες τις οργανικές ενώσεις. Εδώ, η απλή δόνηση διαστολής C-H για τύπους κορεσμένων αλειφατικών ενώσεων συμβαίνουν μεταξύ 3000 και 2800 cm⁻¹ και οι αντίστοιχες απλές δονήσεις κάμψης εμφανίζονται μεταξύ 1500 και 1300 cm⁻¹.

Επίσης μπορεί να χρειαστεί περισσότερη ενέργεια για τη διέγερση ενός μορίου σε ασύμμετρη δόνηση παρά σε συμμετρική. Ένα καλό παράδειγμα επίσης είναι η διαστολή του C-H μιας αλειφατικής ένωσης, όπου παρατηρείται η ασύμμετρη διαστολή C-H του μεθυλίου και του μεθυλενίου (2960 και 2930 cm⁻¹, αντίστοιχα), που συμβαίνουν σε ελαφρώς υψηλότερη συχνότητα, από τη συμμετρική δόνηση (2875 και 2855 cm⁻¹, αντίστοιχα).

Για την κατανόηση του υπέρυθρου φάσματος, είναι χρήσιμη η εξοικείωση με τη ρίζα των περισσότερων οργανικών ενώσεων, δηλαδή τη βασική ένωση της δομής των υδρογονανθράκων. Αρχικά, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες υπάρχουν σε απλές γραμμικές αλυσίδες, διακλαδισμένες αλυσίδες και σε κυκλικές δομές. Ένα μόριο μπορεί να συνυπάρχει σε μία ή περισσότερες από αυτές τις δομές της ένωσης. Το υπέρυθρο φάσμα παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ύπαρξη αυτών των διάφορων δομών, είτε άμεσα είτε μέσω κάποιων συμπερασμάτων.

Η εισαγωγή των ακόρεστων υπό τη μορφή ενός διπλού ή τριπλού δεσμού έχει μια σημαντική επίδραση στην χημεία του μορίου, και επίσης έχει μια σημαντική επιρροή στο υπέρυθρο φάσμα. Επίσης, το ίδιο παρατηρείται όταν μια αρωματική δομή είναι παρούσα μέσα σε ένα μόριο. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό της παρουσίας αυτών των χαρακτηριστικών ομάδων. Παρέχει συγκεκριμένες πληροφορίες για την ίδια την ομάδα, καθώς επίσης και την αλληλεπίδραση της ομάδας με άλλα τμήματα του μορίου και τις 'χωροταξικές' ιδιότητες της ομάδας.

Οι σχετικές μεταβολές στη χωρική διάταξη των εμπλεκόμενων ομάδων αντανακλάται στο υπέρυθρο φάσμα ως επιπλέον ομάδες. Καθώς κινούμαστε σε απλές οργανικές ενώσεις, όπου μία ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες ή ετεροάτομα προστίθενται στο μόριο, βλέπουμε πολλές αλλαγές να συντελούνται στο φάσμα.

Παραδείγματα τέτοιων χαρακτηριστικών δομών είναι τα αλογόνα, ρίζες που περιέχουν οξυγόνο, όπως υδροξύλια και αιθέρες, ομάδες και ενώσεις αμινοξέων. Μια πολύ χαρακτηριστική ομάδα ενώσεων, από φασματική άποψη, είναι οι πολλαπλών δεσμών αζωτούχες ενώσεις, καθώς έχουν συνήθως πολύ χαρακτηριστική απορρόφηση, που είναι εύκολο να αναγνωριστεί. Το ίδιο μπορεί να ειπωθεί και για τους υδρίτες ετεροατόμων, όπως σουλφίδια (θειόλες). Τέλος, υπάρχουν άλλες χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως τα οξείδια αζώτου (NO_x), φωσφόρου (PO_x), το πυριτίου (SiO_x), και του θείου (SO_x). Οι ενώσεις αυτές καλύπτουν την περιοχή του φάσματος, κυρίως μεταξύ 1350 και 950 cm^{-1} . Επίσης, πολλές από τις ενώσεις αυτές διαθέτουν δεσμό C-O , που είναι κοινός και σε άλλες ομάδες όπως αιθέρες και εστέρες.

2.9 Τα είδη υδρογονανθράκων και μοριακού σκελετού

2.9.1 Κορεσμένες Αλειφατικές και αλεικυκλικές ενώσεις

Οι δονήσεις διαστολής C-H των μεθυλίων και των μεθυλενίων είναι οι πιο χαρακτηριστικές από άποψη αναγνώρισης των οργανικών ενώσεων που περιέχουν τουλάχιστον ένα αλειφατικό κέντρο. Οι δονήσεις κάμψης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη βασική δομή. Για παράδειγμα, μια ισχυρή ζώνη μεθυλενίου/μεθυλίου (1470 cm^{-1}) και μια ασθενής ζώνη μεθυλίου (1380 cm^{-1}), με μία ζώνη στα $725 - 720$

cm^{-1} (δόνηση μεθυλενίου), είναι ενδεικτική μιας δομής μακριάς γραμμικής αλυσίδας αλειφατικών. Αντίθετα, ισχυρές ζώνες του μεθυλίου και μια συγκριτικά ασθενέστερη ζώνη μεθυλενίου/μεθυλίου, δηλώνουν διακλαδισμένη αλυσίδα και την πιθανότητα ισοπροπυλικών υποκαταστατών.

2.9.2 Ακόρεστες ενώσεις

Οι ζώνες κάτω από την περιοχή 3000 cm^{-1} υποδηλώνουν απορρόφηση διαστολής C-H κορεσμένων υδρογονανθράκων. Η ζώνη μεταξύ του $3000\text{-}3150 \text{ cm}^{-1}$ είναι αποκλειστική ένδειξη ακόρεστων (C=C-H) και/ή αρωματικών δακτυλίων.

2.9.3 Αρωματικές ενώσεις

Η ύπαρξη ενός ή περισσότερων αρωματικών δακτυλίων σε μια δομή συνήθως καθορίζεται εύκολα από τις δονήσεις δακτυλίων C-H και C=C-C. Η διαστολή του C-H εμφανίζεται πάνω από 3000 cm^{-1} και παρουσιάζει συνήθως μια ασθενή ως μέτρια σε ένταση ζώνη, σε σύγκριση με τη διαστολή C-H των αλειφατικών. Η δομή των ζωνών καθορίζεται από τον αριθμό και τη θέση των δεσμών C-H γύρω από το δακτύλιο, ο οποίος με τη σειρά του σχετίζεται με τη φύση και τον αριθμό των λοιπών υποκαταστατών στο δακτύλιο.

2.9.4 Η σειρά των ακετυλενίων

Μολονότι οι ενώσεις της σειράς του ακετυλενίου δεν είναι πολύ συνηθισμένες στο πετρέλαιο, το φάσμα που σχετίζεται με τη $\text{C}\equiv\text{C}$ δομή μπορεί να είναι χαρακτηριστικό. Είναι σημαντική η επίδραση της δόνησης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα ως ένδειξη μονού, διπλού ή τριπλού δεσμού :

Δόνηση C-C: $\sim 1350 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (δόνηση σκελετού)

Δόνηση C=C: $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$

Δόνηση C \equiv C: $2260 - 2100 \text{ cm}^{-1}$

2.9.5 Αλογονίδια

Το χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας είναι ότι μόνο ένα μόριο συνδέεται με τον άνθρακα σε μορφή ομάδας. Ο πολικός χαρακτήρας αυτής της ομάδας, προσδίδει

χαρακτηριστικό γνώρισμα στο φάσμα. Τα αλογονίδια όπως C-F, C-Cl, C-Br και C-I καλύπτουν τις περιοχές απορρόφησης 1150 – 1000, 800 – 700, 700 – 600 και 600 – 500 cm^{-1} του φάσματος.

2.9.6 Ενώσεις υδροξυλίου και αιθέρες

Οι ενώσεις υδροξυλίου αποτελούν κάποιες από τις κύριες χαρακτηριστικές ομάδες στο φάσμα. Η επίδραση του δεσμού υδρογόνου παράγει σημαντική ζώνη διεύρυνσης και μειώνει τη μέση συχνότητα απορρόφησης. Η μείωση της συχνότητας τείνει να είναι συνάρτηση του βαθμού και της ισχύς των δεσμών υδρογόνου. Σε ενώσεις καρβοξυλικών οξέων, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικά ισχυρό δεσμό υδρογόνου, σχηματίζεται μια ισχυρή δομή, χαρακτηριστικό της μεγάλης μετατόπισης προς τις χαμηλότερες συχνότητες.

Η διαφορά μεταξύ αλκοολών και αιθέρων οφείλεται κυρίως στην επίδραση του υδρογόνου στις ομάδες υδροξυλίων. Ωστόσο, πολλές από τις σχέσεις που υπάρχουν για τον δεσμό C-O των αλκοολών, μεταφέρονται και στον αντίστοιχο αιθέρα. Οι σχέσεις που αφορούν τις πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς δομές παραμένουν άθικτες. Η κύρια διαφορά είναι ότι ο δεσμός υπάρχει και στις 2 πλευρές του οξυγόνου, διότι αν ο άνθρακας βρίσκεται και στις δύο πλευρές, τότε θα υπάρχουν 2 δεσμοί αιθέρα. Οι αιθέρες υφίστανται ως απλοί αιθέρες (ίδια ομάδα και από τις δύο πλευρές) και πολύπλοκοι αιθέρες (διαφορετικές ομάδες και από τις δύο πλευρές). Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι αρκετά ευαίσθητη για τη διαφοροποίηση αυτών των λειτουργιών του αιθέρα, ιδιαίτερα όταν οι δομές συνυπάρχουν με αλειφατικά ή αλειφατικά/αρωματικά συστατικά.

2.9.7 Αμίνες

Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες παρουσιάζουν χαρακτηριστική ομάδα συχνοτήτων, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με τον δεσμό N-H. Οι τριτοταγείς παρουσιάζουν ομοιότητα με τους αιθέρες και οι περισσότερες πληροφορίες οφείλονται στη δόνηση του δεσμού C-N.

2.9.8 Ομάδα των καρβονυλίων

Οι καρβονυλικές ενώσεις περιέχουν την χαρακτηριστική ομάδα C = O και έχουν χαρακτηριστική απορρόφηση στην περιοχή 1580-1900 cm^{-1} . Ο δεσμός C=O

απορρόφησης είναι σχεδόν πάντα ένας από τους πιο χαρακτηριστικούς σε ολόκληρο το φάσμα, και επίσης είναι πιθανό να είναι το πιο έντονο χαρακτηριστικό φάσματος. Για τις περισσότερες αλδεΐδες, αυτή η ομάδα βρίσκεται στο τέλος της ανθρακικής αλυσίδας ενώ στις κετόνες βρίσκεται στη μέση της αλυσίδας. Οι αλδεΐδες HCO απορροφούν γενικά $10-15\text{ cm}^{-1}$ υψηλότερα από τις αντίστοιχες κετόνες και παρουσιάζουν δύο ασθενείς δονήσεις τάσης του C-H στην περιοχή $2700-2900\text{ cm}^{-1}$. Η εμφανιζόμενη ζώνη στα $2700-2800\text{ cm}^{-1}$ θεωρείται χαρακτηριστική των αλδεϋδών. Επιπλέον, το καρβοξυλικό οξύ παρουσιάζει μια πολύ ισχυρή και διευρυμένη ζώνη, λόγω της δόνηση τάσης του δεσμού O-H, η οποία επηρεάζεται από φαινόμενα έλξης ή απώθησης των ηλεκτρονίων στο διπλό δεσμό άνθρακα- οξυγόνου.

2.9.9 Αζωτούχες ενώσεις πολλαπλών και διπλών δεσμών

Ενώσεις αζώτου με τριπλούς ή διπλούς δεσμούς, όπως οι κυανιούχες ενώσεις ή τα νιτρίλια ($\text{-C}\equiv\text{N}$), προσφέρουν ένα μοναδικό φάσμα, με έντονη απορρόφηση στα $2280 - 2200\text{ cm}^{-1}$ και στα $2285-1990\text{ cm}^{-1}$. Οι ομάδες με διπλό δεσμό αζώτου, παρουσιάζουν απορροφήσεις παρόμοιες με αυτές των καρβονυλίων (C=O) και των αλκενίων (C=C). Αν και είναι χαρακτηριστικές, μερικές φορές είναι δύσκολο να αναγνωριστούν λόγω της επικάλυψης από άλλες κοινές χαρακτηριστικές ομάδες της περιοχής. Για παράδειγμα, όταν εξαρτώνται από υποκατάστατα ή την θέση, η ομάδα >C=N- , μπορεί να εμφανιστεί στην ίδια φασματική περιοχή όπως η ομάδα C=O .

2.9.10 Ομάδες ετερο-οξέων

Ομάδες ετεροξέων είναι οι ομάδες που καλύπτονται με δεσμούς X-O (όπου X= άζωτο, θείο, φώσφορο και πυρίτιο) και X=O . Η χαρακτηριστική απορρόφηση είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του δεσμού C-O, στο εύρος απορρόφησης $1500-1400\text{ cm}^{-1}$.

2.9.11 Ομάδες θειο-ενώσεων

Σε αντίθεση με τις ομάδες ετερο-οξέων, οι δονήσεις των δεσμών C-S και C-S-H τείνουν να προκαλέσουν πολύ ασθενή απορρόφηση στο φάσμα. Η παρουσία του δεσμού S-H είναι το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των ενώσεων.

2.9.12 Απλές ανόργανες ουσίες

Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας δεν περιορίζεται σε οργανικές ενώσεις. Τα ανόργανα στοιχεία που σχηματίζουν δεσμούς μέσα σε ένα μοριακό πλέγμα ιόντων, κατιόντων και ανιόντων, παράγει ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης, με αντίστοιχη ομάδα συχνότητας.

Ο πίνακας 2 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ομάδες με το εύρος απορρόφησης και την ένταση ^[24].

1. Κορεσμένοι Αλιφατικοί Υδρογονάνθρακες		
Group Frequency cm ⁻¹	Functional Group	Assignment
2970-2950/2880-2860	-CH ₃	Μεθύλια, δόνηση C-H
1470/1430/1380-1370	-CH ₃	Μεθύλια, κάμψη C-H
2935-2915/2865-2845	>CH ₂	Μεθυλένια, δόνηση C-H
1485-1445	>CH ₂	Μεθυλένια, κάμψη C-H
2900-2800	>CH-	Μεθύνια, δόνηση C-H
1350-1330	>CH-	Μεθύνια, κάμψη C-H
1300-700	>CH-	Μεθύνια, δόνηση σκελετού C-H
2. Ακόρεστοι Υδρογονάνθρακες		
Group Frequency cm ⁻¹	Functional Group	Assignment
1680-1620, 1625, 1600	C=C	Αλκένια, δόνηση C=C
3095-3075, 3040-3010	C-H	Δόνηση C-H
3. Αρωματικοί Δακτύλιοι		
Group Frequency cm ⁻¹	Functional Group	Assignment
1615-1580, 1510-1450	C=C-C ^a	Δόνηση αρωματικού δακτυλίου
3130-3070, 1225-950	C=C-C ^a	Δόνηση αρωματικού δακτυλίου
900-670	C-H	Αρωματικοί δακτύλιοι
770-730+710-690	C-H	Αρ. δ. με ένα υποκατάστατο
770-735	C-H	Αρ. δ. με 2 υποκατάστατα (θέσεις 1,2)
810-750+900-860	C-H	Αρ. δ. με 2 υποκατάστατα (θέσεις 1,3)
860-800	C-H	Αρ. δ. με 2 υποκατάστατα (θέσεις 1,4)
4. Αλκίνια		
Group Frequency cm ⁻¹	Functional Group	Assignment
2140-2100	C≡C	Αλκίνια με ένα υποκατάστατο
2260-2190	C≡C	Αλκίνια με 2 υποκατάστατα

5. Αλογόνα		
Group Frequency cm^{-1}	Functional Group	Assignment
1150-1000	C-F	Δόνηση αλειφατικού δεσμού C-F
800-700	C-Cl	Δόνηση αλειφατικού δεσμού C-Cl
700-600	C-Br	Δόνηση αλειφατικού δεσμού C-Br
600-500	C-I	Δόνηση αλειφατικού δεσμού C-I
6. Αλκοόλες		
Group Frequency cm^{-1}	Functional Group	Assignment
$\sim 1050^b$	C-O	Πρωτοταγής αλκοόλη, δόνηση C-O
$\sim 1100^b$	C-O	Δευτεροταγής αλκοόλη, δόνηση C-O
$\sim 1150^b$	C-O	Τεταρτοταγής αλκοόλη, δόνηση C-O
$\sim 2000^b$	C-O	Φαινόλες, δόνηση C-O

b : Το κατά προσέγγιση κέντρο του εύρους συχνότητας

7. Αλκοόλες		
Group Frequency cm^{-1}	Functional Group	Assignment
3570-3200	O-H	Ομάδα υδροξυλίου, δόνηση OH
3635-3630	O-H	Πρωτοταγής αλκοόλη, δόνηση OH
3620-3540	O-H	Δευτεροταγής αλκοόλη, δόνηση OH
3640-3530	O-H	Τεταρτοταγής αλκοόλη, δόνηση OH
720-590	O-H	Αλκοόλη, δόνηση OH
8. Αιθέρες και ενώσεις οξέων		
Group Frequency cm^{-1}	Functional Group	Assignment
2820-2810	C-H	Μεθοξύ, δόνηση C-H, ($\text{CH}_3\text{-O-}$)
1150-1050	C-O-C	Αιθέρας, δόνηση C-O
1140-1070	C-O-C	Κυκλικός αιθέρας, μεγάλος δακτύλιος, δόνηση C-O

1270-1230	φ-O-C	Αρωματικός αιθέρας, δόνηση C-O
9. Ομάδες αζώτου		
Group Frequency cm⁻¹	Functional Group	Assignment
3400-3380+3345-3325	N-H	Πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες
3510-3460+3415-3380	N-H	Πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες
1650-1590	N-H	Πρωτοταγείς αμίνες, κάμψη N-H
1090-1020	C-N	Πρωτοταγείς αμίνες, δόνηση C-N
3360-3310	>N-H	Δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες
3450	>N-H	Δευτεροταγείς αρωματικές αμίνες
3490-3430	>N-H	Ετεροκυκλικές αμίνες
1650-1550	>N-H	Δευτεροταγείς αμίνες, κάμψη N-H
1190-1130	C-N	Δευτεροταγείς αμίνες, δόνηση C-N
1210-1150	C-N	Τεταρτοταγείς αμίνες, δόνηση C-N
1340-1250	C-N	Αρωματικές πρωτοταγείς αμίνες
1350-1280	C-N	Αρωματικές δευτεροταγείς αμίνες
1360-1310	C-N	Αρωματικές τεταρτοταγείς αμίνες

10. Ομάδες Θείου		
Group Frequency cm⁻¹	Functional Group	Assignment
2600-2550	S-H	Θειόλες, δόνηση S-H
710-685	C-S	Θειόλες ή θειο-αιθέρες, CH ₂ -S-, δόνηση C-H
660-630	C-S	Θειο-αιθέρες, CH ₃ -S-, δόνηση C-H

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές ομάδες και οι απορροφήσεις του στο υπέρυθρο φάσμα

3 Πειραματικό μέρος

Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για την ανάλυση των δειγμάτων ρητινών, μετά από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε ορισμένα δοκιμαστικά δείγματα.

3.1 Μέθοδοι ανάλυσης για δείγματα ρητινών

Για το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές της μεθόδου υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Φουριέ. Η πρώτη, με την οποία έγινε και η ανάλυση των δοκιμαστικών δειγμάτων, είναι η τεχνική εσωτερικής ανάκλασης και η δεύτερη είναι η τεχνική ανάλυσης δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr pellets). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ, Perkin-Elmer 1000 με ανιχνευτή που αποτελείται από δευτεριωμένη θειική τριγλυκίνη (DTGS). Ο ανιχνευτής DTGS είναι ένας πυροηλεκτρικός ανιχνευτής που λειτουργεί σε θερμοκρασία δωματίου και

προσφέρει μικρούς χρόνους απόκρισης λόγω του ότι παρέχει τη μέτρηση θερμοκρασιακών μεταβολών και όχι θερμοκρασιακών τιμών. Στερεά δείγματα, μετά την διάλυσή τους με διαλύτη, εισήχθησαν σε κυψελίδα εσωτερικής ολικής ανάκλασης ATR με κελί από κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe).

3.2 Σύντομη περιγραφή της Μεθόδου Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την τεχνική Εσωτερικής Ανάκλασης

Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Φουριέ και συγκεκριμένα με την τεχνική εσωτερικής ολικής ανάκλασης (ATR). Στα παρακάτω υποκεφάλαια παρατίθενται οι αρχές λειτουργίας της μεθόδου, η ανάλυση της τεχνικής και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα δείγματα ρητινών.

3.3 Ο Μετασχηματισμός Φουριέ

Η ευαισθησία του υπέρυθρου φασματοφωτομέτρου σε ορισμένες περιοχές απορρόφησης είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να καλύπτει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (Φουριέ Transform IR Spectroscopy, F.T.IR). Η ανάλυση κατά Φουριέ ή μετασχηματισμός Φουριέ είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Ο όρος Μετασχηματισμός Φουριέ αναφέρεται σε μία μαθηματική διεργασία η οποία αποσυνθέτει μία συνάρτηση σε άθροισμα απείρων περιοδικών ημιτονοειδών και συνημιτονοειδών συναρτήσεων. Το αποτέλεσμα του μετασχηματισμού είναι μία νέα συνάρτηση με διαφορετικό πεδίο ορισμού, η οποία περιγράφει το κατά πόσο συμμετέχει κάθε στοιχειώδες ημίτονο στον σχηματισμό της αρχικής συνάρτησης. Η

μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Ζοζέφ Φουριέ στην προσπάθειά του να ερευνήσει τη μετάδοση της θερμότητας. ^[25]

Με την μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει σάρωση του δείγματος όσες φορές χρειαστεί για την εξουδετέρωση του "θορύβου", την αφαίρεση ενός φάσματος από ένα άλλο (διάλυμα), την μεγέθυνση τμημάτων του φάσματος και την επεξεργασία στην οθόνη του υπολογιστή.

3.4 Αρχή λειτουργίας της Μεθόδου Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ

Η μέθοδος που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR). Πρόκειται για μία τεχνική μέτρησης για την συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία, αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Η FT-IR, δηλαδή ο μετασχηματισμός Φουριέ, είναι η προτιμώμενη μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Ένα μέρος από την υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφάται από το δείγμα και ένα άλλο το διαπερνάει (μετάδοση). Το προκύπτον φάσμα αντιπροσωπεύει τη μοριακή απορρόφηση και μετάδοση, δημιουργώντας ένα μοναδικό μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Οι πληροφορίες που μπορεί να παρέχει είναι :

- Ο εντοπισμός άγνωστων υλικών
- Ο προσδιορισμός της ποιότητας ή της συνοχής ενός δείγματος
- Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των συστατικών σε ένα μίγμα

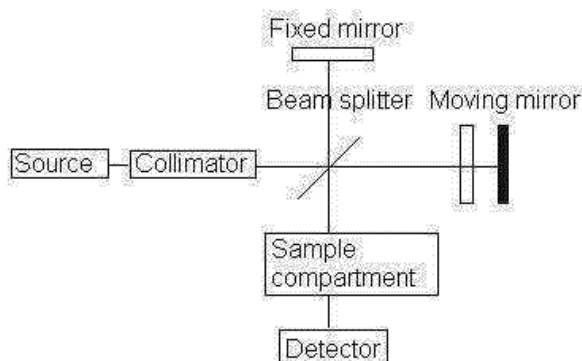


Εικόνα 12: Συσκευή Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)

Ένα τυπικό σύστημα φασματοσκοπίας αποτελείται από τα παρακάτω μέρη :

- 1. Πηγή:** Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από μία πηγή. Αυτή η δέσμη περνά μέσα από ένα διάφραγμα που ελέγχει το ποσό της ενέργειας που φθάνει στο δείγμα.
- 2. Ο διαχωριστής:** η δέσμη εισέρχεται στον διαχωριστή και χωρίζεται σε δύο ακτίνες. Η πρώτη κατευθύνεται σε ένα σταθερό και η άλλη ακτίνα σε ένα κινητό κάτοπτρο. Τα δύο σήματα δημιουργούν ένα γράφημα (interferogram) της έντασης προς το πεδίο του χρόνου. Τα δύο σήματα συναντιούνται πάλι στον διαχωριστή και επανασυνδέονται.
- 3. Το δείγμα:** η δέσμη εισέρχεται στο χώρο του δείγματος, όταν μεταδίδεται μέσω ή αντανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, ανάλογα με το είδος της ανάλυσης. Αυτό είναι το σημείο όπου απορροφώνται συγκεκριμένες συχνότητες της ενέργειας, τα οποία είναι μοναδικά χαρακτηριστικά του δείγματος.
- 4. Ο ανιχνευτής:** η δέσμη περνάει στον ανιχνευτή για την τελική μέτρηση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικά σχεδιασμένοι για τη μέτρηση του σήματος.
- 5. Ο υπολογιστής:** το μετρούμενο σήμα ψηφιοποιείται και στέλνεται στον υπολογιστή όπου γίνεται ο μετασχηματισμός Φουριέ. Ο μετασχηματισμός μετατρέπει το πεδίο του χρόνου σε πεδίο συχνοτήτων, αφού προσθέτει τα σήματα από το ιντερφερόγραμμα. Το τελικό υπέρυθρο φάσμα παρουσιάζεται στο χρήστη για την ερμηνεία και την περαιτέρω επεξεργασία τους.

Επειδή πρέπει να υπάρχει μια σχετική κλίμακα για την απορρόφηση φωτός, ένα υπόβαθρο φάσματος (background) πρέπει επίσης να μετρηθεί. Αυτό είναι συνήθως μια μέτρηση χωρίς δείγμα. Έτσι, όλα τα φασματικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν είναι αυστηρά εξαιτίας του δείγματος. Μία μέτρηση υποβάθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλά δείγματα μετρήσεων, διότι αυτό το φάσμα είναι χαρακτηριστικό του οργάνου.



Εικόνα 13: Αρχή Λειτουργίας της Συσκευής FTIR

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι :

- **Ταχύτητα:** Επειδή όλες οι συχνότητες μετρώνται ταυτόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις από την FT-IR γίνονται σε δευτερόλεπτα αντί για αρκετά λεπτά.
- **Ευαισθησία:** Η ευαισθησία είναι θεαματικά βελτιωμένη με την μέθοδο FT-IR για πολλούς λόγους. Οι ανιχνευτές είναι πολύ πιο ευαίσθητοι και η οπτική απόδοση είναι υψηλότερη. Τα χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα θορύβου, και επιτρέπουν ταχύτερες και περισσότερες σαρώσεις προκειμένου να μειωθεί η τυχαία μέτρηση θορύβου σε οποιαδήποτε επιθυμητή στάθμη.
- **Μηχανική απλότητα:** Το κινητό κάτοπτρο στο συμβολόμετρο είναι το μόνο κινητό μέρος του οργάνου με αποτέλεσμα να δημιουργείται πολύ μικρή πιθανότητα μηχανικής βλάβης.
- **Εσωτερική βαθμονόμηση:** τα όργανα αυτά περιέχουν με laser HeNe ως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης του μήκους κύματος. Έτσι είναι αυτο-βαθμονομημένα και δεν ρυθμίζονται από τον χρήστη.

Τα πλεονεκτήματα αυτά κάνουν τις μετρήσεις από την FT-IR εξαιρετικά ακριβείς και επομένως, είναι μια πολύ αξιόπιστη τεχνική σχεδόν για κάθε δείγμα, όσο αφορά την ταυτοποίηση. Η ευαισθησία των παροχών επιτρέπουν την αναγνώριση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. ^[26]

3.5 Αρχή λειτουργίας της Τεχνικής Εσωτερικής Ανάκλασης (ATR)

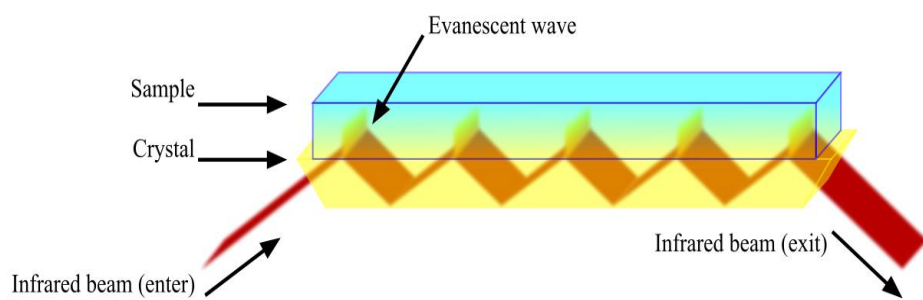
Η χρήση της μεθόδου εσωτερικής ανάκλασης (ATR) σε συνδυασμό με τα φασματομέτρα μετασχηματισμού Φουριέ υπερύθρων (FTIR) είναι συνηθισμένη. Μέσω της μεθόδου ATR απορροφάται η υπέρυθρη ακτινοβολία και μειώνεται το ποσό της ενέργειας που φθάνει στον ανιχνευτή υπερύθρων, επιτρέποντας την εύκολη ανάλυση υγρών δειγμάτων. Η εξασθένηση που προκαλείται κυμαίνεται συνήθως από 70-90%. ^[27]

Το εξάρτημα εσωτερικής ανάκλασης λειτουργεί μετρώντας τις αλλαγές που συμβαίνουν σε μια εσωτερικά αντανακλώμενη δέσμη υπερύθρων μέχρι να έρθει σε επαφή με το δείγμα. Η υπέρυθρη δέσμη κατευθύνεται σε οπτικό κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης, σε συγκεκριμένη γωνία. Η εσωτερική διάταξη ανάκλασης δημιουργεί ένα κύμα που εξασθενεί και εκτείνεται πέρα από την επιφάνεια των κρυστάλλων μέσα στο δείγμα έχοντας επαφή με τον κρύσταλλο. Το κύμα διαδίδεται μόνο λίγα μικρόμετρα (0,5 μm -5 μm) πέρα από την κρυστάλλινη επιφάνεια και μέσα στο δείγμα. ^[28] Κατά συνέπεια, πρέπει να υπάρχει καλή επαφή μεταξύ του δείγματος και της κρυστάλλινης επιφάνειας. Στις περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το κύμα θα είναι εξασθενημένο ή θα τροποποιηθεί. Το εξασθενημένο ενέργειας κύμα αντανακλάται πίσω στην δέσμη IR, η οποία βγαίνει στο αντίθετο άκρο του κρυστάλλου και περνάει στον ανιχνευτή του υπέρυθρου φασματομέτρου.

Για να είναι επιτυχής η τεχνική, πρέπει να πληρούνται οι ακόλουθες δύο απαιτήσεις:

- Το δείγμα πρέπει να έρχεται σε άμεση επαφή με τον κρύσταλλο ATR, επειδή το κύμα διαπερνά μόνο λίγα μικρόμετρα πέρα από τον κρύσταλλο.
- Ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου θα πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερος από εκείνον του δείγματος. Συνήθως, η ATR κρύσταλλοι έχουν δείκτη διάθλασης τιμές μεταξύ 2,38 και τα 4,01 στα 2000 cm^{-1} . Η πλειοψηφία των στερεών και υγρών έχουν πολύ χαμηλότερους δείκτες διάθλασης.

Ο παραδοσιακός σχεδιασμός της ATR, στην οποία μια λεπτή στρώση δείγματος ήταν ασφαλισμένη κατά την κάθετη επιφάνεια του κρυστάλλου, έχει τώρα αντικατασταθεί από ένα οριζόντιο σχεδιασμό. Στην οριζόντια ATR (Horizontal ATR), ο κρύσταλλος είναι ένα κελί, με την επάνω επιφάνεια εκτεθειμένη. Ο αριθμός των ανακλάσεων σε κάθε επιφάνεια του κρυστάλλου είναι συνήθως μεταξύ πέντε και δέκα, ανάλογα με το μήκος και το πάχος του κρυστάλλου και της γωνίας πρόσπτωσης. Κατά τη μέτρηση στερεών, είναι απαραίτητο να εξασφαλίζεται η καλή οπτική επαφή μεταξύ του δείγματος και του κρυστάλλου. Οι συνέπειες της κακής επαφής είναι μεγαλύτερες σε μικρότερα μήκη κύματος, όπου το βάθος της διείσδυσης είναι χαμηλότερο. Όσο αφορά την ανάλυση υγρών δειγμάτων, μετά τον καθαρισμό του κελιού με διαλύτη και αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης από τον κρύσταλλο, το δείγμα απλώνεται στο κελί. Η οριζόντια κυψελίδα ATR χρησιμοποιείται συχνά επειδή είναι ευκολότερο να καθαρίζεται και να συντηρείται.



Εικόνα 14: Αρχή λειτουργίας της τεχνικής εσωτερικής ανάκλασης (ATR)



Εικόνα 15: Κυψελίδα εσωτερικής ολικής ανάκλασης ATR

Κάποια τυπικά υλικά για τους κρυστάλλους ATR είναι το γερμάνιο, το σελήνιο και το πυρίτιο. Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του διαμαντιού το καθιστούν ιδανικό υλικό για την ATR, ιδιαίτερα όταν μελετούνται πολύ σκληρά στερεά, αλλά το κόστος είναι υψηλότερο και είναι λιγότερο διαδεδομένο. Το σχήμα του κρυστάλλου εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου φασματογράφου και την φύση του δείγματος. Η ATR είναι σαφώς μια εξαιρετικά αξιόπιστη τεχνική για ποσοτικές μελέτες με υγρά.

3.6 Προκαταρκτικές δοκιμές ανάλυσης δειγμάτων ρητινών

Το αρχικό στάδιο της έρευνας περιλαμβάνει δοκιμές σε ορισμένα δείγματα ρητινών για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας. Τα δείγματα που αναλύθηκαν, προετοιμάστηκαν με διαφορετικούς τρόπους με σκοπό να εντοπιστούν διαφορές στα τελικά φάσματα. Οι παράμετροι οι οποίοι διερευνήθηκαν ήταν ο χρόνος στον οποίο τα δείγματα παρέμειναν στο κενό για την βέλτιστη εξάτμιση του διαλύτη, ο διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την τοποθέτηση των δειγμάτων στη κυψέλη εσωτερικής ολικής ανάκλασης και ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιήθηκε η επεξεργασία τους. Επιπλέον, έπρεπε να καθοριστεί η ποσότητα του διαλύτη αλλά και η διαδικασία δημιουργίας της ταινίας του δείγματος πάνω στο κελί, ώστε να προκύψει το βέλτιστο και το πιο καθαρό φάσμα μετά την ανάλυσή του.

3.7 Πραγματοποίηση δοκιμών σε δείγματα ρητινών για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας για την Μέθοδο Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την Τεχνική Εσωτερικής Ανάκλασης

Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 4 δείγματα ρητινών για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας ανάλυσης των ρητινών. Τα δείγματα βρίσκονταν σε στερεή κατάσταση σε μικρά φιαλίδια με γνωστά βάρη. Τα δείγματα ρητινών (δοκιμές) ζυγίστηκαν και οι μάζες τους παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

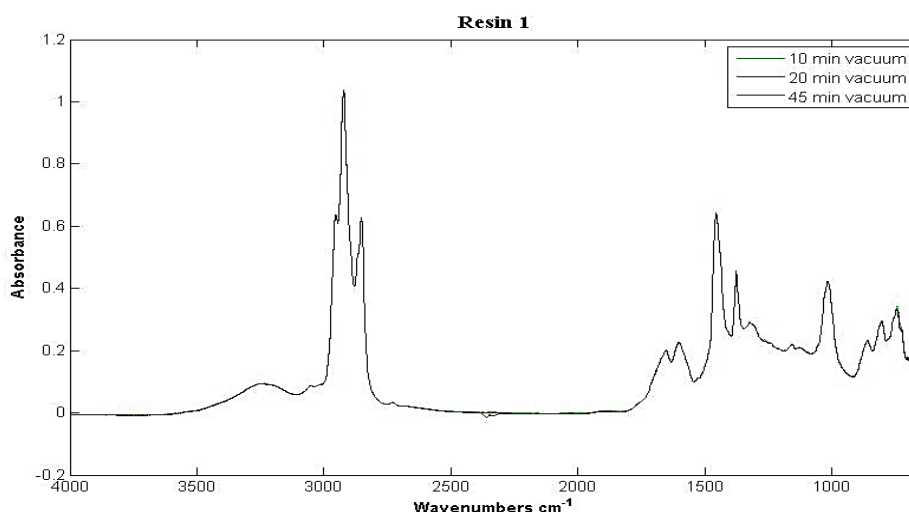
Δείγματα Ρητινών (Δοκιμές)	Μάζες Δειγμάτων (mg)
Resin 1	3,3 mg
Resin 2	5,9 mg
Resin 3	4,5 mg

Resin 4	4,6 mg
Resin 5	7,9 mg
Resin 6	10 mg

Πίνακας 3: Πίνακας μαζών των δειγμάτων ‘δοκιμές’

Για την δημιουργία και αξιόπιστης λήψης φασμάτων, το πάχος της ταινίας των ρητινών που δημιουργήθηκε στο κελί ATR, έπρεπε να είναι μεγαλύτερο ή ίσο με 1μm. Από τις μάζες των δειγμάτων ‘δοκιμών’, τις διαστάσεις του κελιού (7.4*0.8 cm) και μια ενδεικτική τιμή πυκνότητας πετρελαίου (800 mg/ml), αποδείχθηκε ότι το πάχος των ταινιών των δειγμάτων ήταν αρκετό για την ανάλυσή τους.

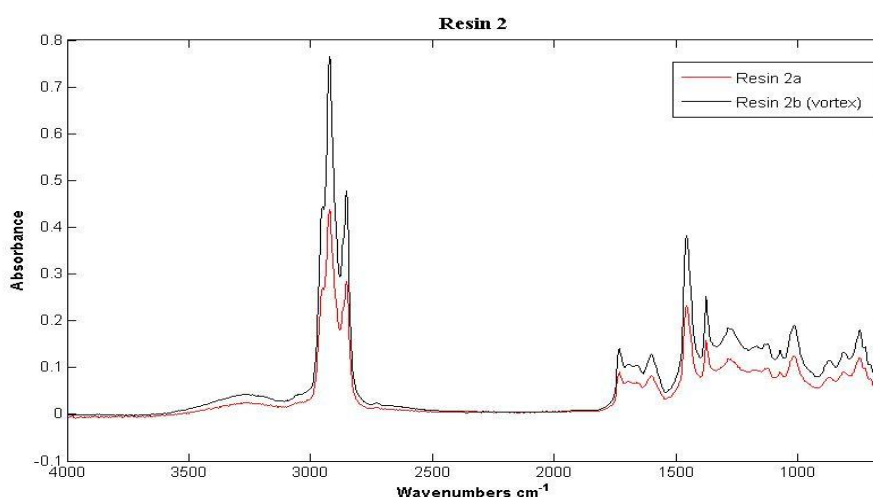
Η πρώτη παράμετρος, η οποία ήταν αναγκαίο να προσδιοριστεί, ήταν ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων σε συνθήκες κενού, μετά την διάλυσή τους, για την εξάτμιση του διαλύτη. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το **Resin 1**, στο οποίο έγιναν τρεις δοκιμές. Αρχικά το δείγμα διαλύθηκε με διχλωρομεθάνιο και απλώθηκε σταδιακά στη κυψέλη ATR, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ. Στη συνέχεια, μετά από έκθεση σε αέρα για γρήγορη εξάτμιση της μεγαλύτερης ποσότητας του διαλύτη, το δείγμα έμεινε σε συνθήκες κενού για 10 λεπτά. Η κυψέλη με το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή FT-IR για την ανάλυση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές, για 20 και για 45 λεπτά υπό συνθήκες κενού, με το δείγμα να παραμένει στη κυψέλη. Τα φάσματα για τις τρεις δοκιμές παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 16: Επαναληπτικά φάσματα του δείγματος Resin1

Από τα φάσματα των δοκιμών του δείγματος Resin 1, προκύπτει ότι ο χρόνος των 10 λεπτών είναι αρκετός για την εξάτμιση του διαλύτη, καθώς τα φάσματα είναι όμοια μεταξύ τους.

Το δείγμα **Resin 2** υγροποιήθηκε με προσθήκη 2 ml διχλωρομεθανίου και χωρίστηκε σε δύο κλάσματα του 1 ml. Το πρώτο από τα 2 κλάσματα, **Resin 2a**, αναλύθηκε αμέσως μετά την τοποθέτησή του στη κυψέλη ATR, ενώ το δεύτερο κλάσμα, **Resin 2b**, αρχικά υπέστη ανάδευση ενός λεπτού στη συσκευή vortex, και στη συνέχεια αναλύθηκε. Τα 2 κλάσματα έμειναν για ίδιο χρόνο στο κενό για την εξάτμιση του διαλύτη (20 λεπτά). Τα φάσματα μετά την ανάλυση των κλασμάτων αυτών παρουσιάζονται στην εικόνα 17.

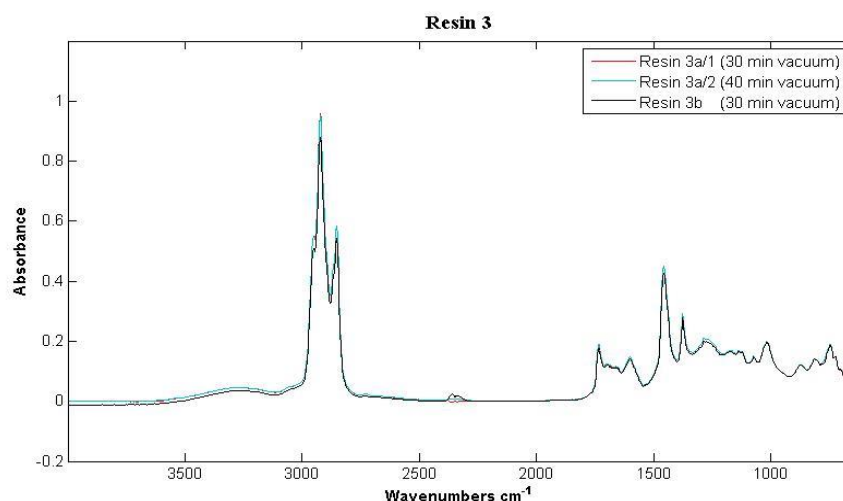


Εικόνα 17 : Φάσμα του δείγματος Resin 2

Στα φάσματα των δειγμάτων παρατηρείται διαφορά ως προς ένταση της απορρόφησης, μολονότι οι κορυφές των φασμάτων είναι όμοιες. Η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι με την ισχυρή ανάδευση που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα Resin 2b, μεταφέρθηκε μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος στην κυψελίδα ATR με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη απορρόφηση στο συγκεκριμένο δείγμα σε σύγκριση με το Resin 2a, το οποίο δεν υπέστη ανάδευση.

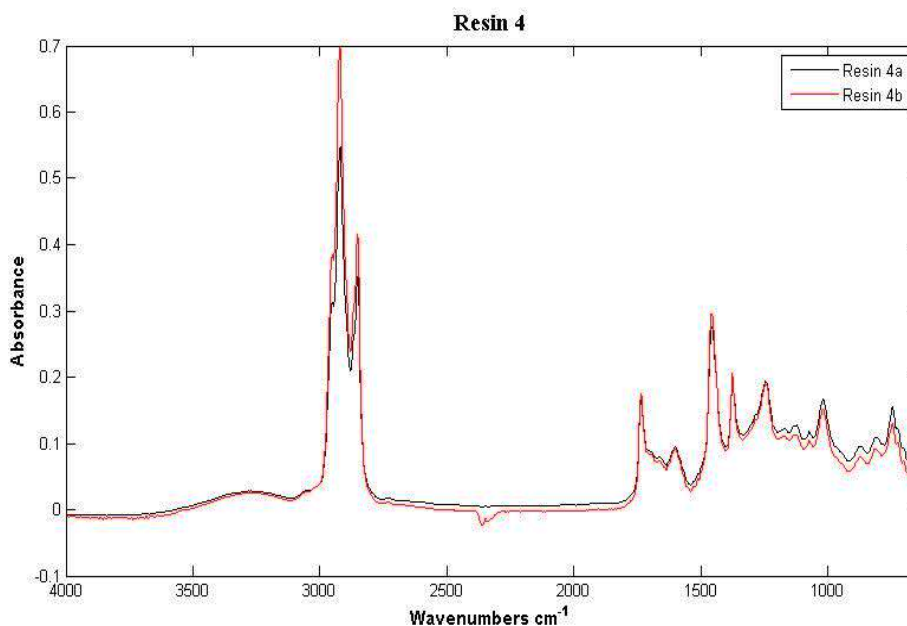
Στο δείγμα **Resin 3** χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το χλωροφόρμιο (CHCl_3). Το δείγμα μετά την προσθήκη 2 ml διαλύτη, χωρίστηκε σε 2 φιαλίδια του ενός ml. Το πρώτο δείγμα, **Resin 3a**, μετά από ανάδευση στη συσκευή vortex και γρήγορη εξάτμιση, παρέμεινε στην κυψέλη σε συνθήκες κενού, αρχικά για 30 λεπτά και μετά την ανάλυση για άλλα 10 λεπτά. Η πρώτη δοκιμή ονομάστηκε **Resin 3a/1** και η

δεύτερη **Resin 3a/2**. Το δεύτερο δείγμα, **Resin 3b**, με την ίδια διαδικασία προετοιμασίας, παρέμεινε για 30 λεπτά σε συνθήκες κενού. Από τα φάσματα της ανάλυσης, παρατηρείται ο καινούργιος διαλύτης παρουσιάζει μια πολύ μικρή διαφορά, όσο αφορά την ένταση της ακτινοβολίας, στα φάσματα μεταξύ των δειγμάτων. Μολονότι, η διαφορά είναι αμελητέα, επιλέχθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης το διχλωρομεθάνιο, με το οποίο τα φάσματα του δείγματος Resin 1 προέκυψαν ίδια.



Εικόνα 18: Φάσμα του δείγματος Resin 3

Μία επιπλέον δοκιμή πραγματοποιήθηκε στο δείγμα **Resin 4**. Μετά την διαίρεσή του σε δύο φιαλίδια, το πρώτο κλάσμα **Resin 4a**, αναλύθηκε μετά την ανάδευση του για ένα λεπτό και την παραμονή του για 10 λεπτά υπό κενό, ενώ το δεύτερο κλάσμα **Resin 4b**, ακολουθώντας την ίδια προετοιμασία, παρέμεινε για 15 λεπτά σε συσκευή υπέρηχου, πριν την ανάλυσή του.



Εικόνα 19: Φάσμα του δείγματος Resin 4

Παρατηρείται ότι το φάσμα του δεύτερου κλάσματος Resin 4b, ενώ η ένταση της απορρόφησής του είναι αρχικά μικρότερη από την ένταση του πρώτου κλάσματος, στη συνέχεια σε χαμηλότερους κυματαριθμούς παρουσιάζει αυξομειώσεις της έντασης με αποτέλεσμα να εμφανίζεται αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των φασμάτων. Οι αυξομειώσεις αυτές αποδεικνύουν την μεγαλύτερη απορρόφηση υδρογονανθράκων (μεθυλίων και μεθυλενίων) στην περιοχή $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, και μικρότερη απορρόφηση ενώσεων στην περιοχή $1800 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Για τον λόγο αυτό, η συσκευή υπέρηχων δεν χρησιμοποιήθηκε στις υπόλοιπες αναλύσεις.

3.7.1 Αναλυτική περιγραφή της τελικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των ρητινών για την τεχνική ATR

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών που περιγράφηκαν παραπάνω, διαμορφώθηκε η μεθοδολογία ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Πριν την ανάλυση του κάθε δείγματος, καταγράφηκε το φάσμα απορρόφησης του κάθε διαλύτη (background), ώστε να αφαιρεθούν, από το φάσμα του δείγματος, οι απορροφήσεις οι οποίες οφείλονται σε αυτόν. Για την δημιουργία ενός ομοιόμορφου φιλμ πάνω στο κελί ATR, το κάθε δείγμα αναμειχθηκε με διχλωρομεθάνιο, ώστε να ληφθεί όλο το δείγμα ρητίνης από το φιαλίδιο. Αρχικά, στο φιαλίδιο του δείγματος εισάγεται μία μικρή ποσότητα διαλύτη, περίπου 0,5 ml,

αναδεύεται με το δείγμα στη συσκευή vortex και μεταφέρεται με γυάλινο δειγματολήπτη (πιπέτα) στο κελί ATR, με τρόπο τέτοιο ώστε να μην υπάρχει απώλεια μάζας λόγω προσκόλλησης του δείγματος στα τοιχώματα του κελιού και η ρητίνη να απλωθεί ομοιόμορφα. Στη συνέχεια, αφού εξατμιστεί ο διαλύτης από το κελί σε ρεύμα αέρα, για ταχύτερη εξάτμιση της μεγαλύτερης ποσότητας, λαμβάνεται και το υπόλοιπο δείγμα από το αρχικό φιαλίδιο με προσθήκη επιπλέον διαλύτη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το μίγμα στο φιαλίδιο, να μην περιέχει καθόλου ρητίνη παρά μόνο τον διαλύτη. Η συνολική ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την μεταφορά όλου του δείγματος ήταν 2-3 ml. Στη συνέχεια, η κυψέλη με το δείγμα αφήνεται σε συνθήκες κενού για 10 λεπτά ώστε να εξατμιστεί εντελώς ο διαλύτης. Εν τέλει, το κελί τοποθετείται στην συσκευή FT-IR και το φάσμα της απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας αποτυπώνεται στην οθόνη του υπολογιστή.

3.8 Μέθοδος Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ με την τεχνική Δισκίων Βρωμιούχου Καλίου (KBr Pellets)

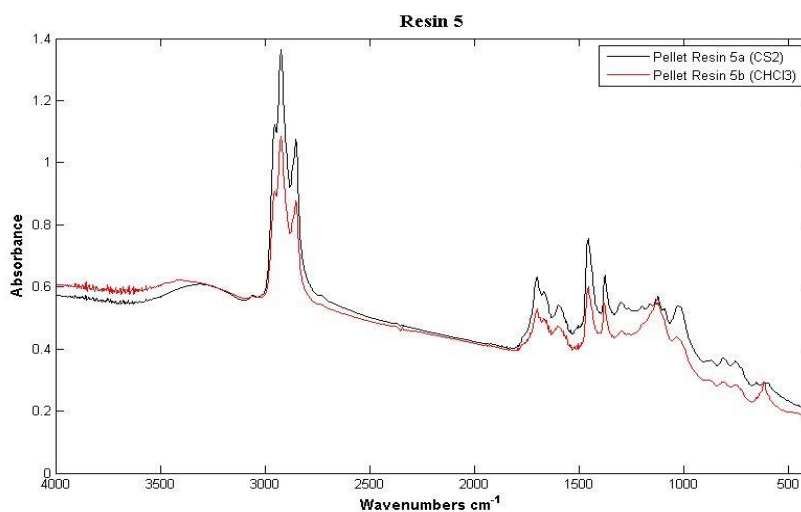
Η υπέρυθρη φασματοσκοπία περιλαμβάνει πολλούς τύπους μεθόδων μέτρησης, όπως η μέθοδος διάχυτης ανάκλασης και εσωτερικής ανάκλασης. Η μέθοδος μέτρησης που χρησιμοποιείται πρέπει να επιλέγεται σύμφωνα με τη μορφή του δείγματος. Από τη σκοπιά του δείγματος, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν περισσότερες από μία μέθοδοι για τη μέτρηση υπέρυθρου φάσματος για ένα δείγμα. Σε δείγματα υπό μορφής σκόνης, η κλασσική μέθοδος είναι η δημιουργία δισκίων βρωμιούχου καλίου. Η μέθοδος KBr pellets αξιοποιεί την ικανότητα μετατροπής των αλογονούχων αλκαλίων σε πλαστικό όταν υπόκεινται σε πιέσεις και σχηματίζουν ένα φύλλο που είναι διαφανές στην υπέρυθρη περιοχή. Το βρωμιούχο κάλιο (KBr) είναι το συνηθέστερο των αλογονούχων αλκαλίων και χρησιμοποιείται στην παραγωγή δισκίων. Η σκόνη βρωμιούχου καλίου όταν δεχτεί πίεση, περίπου 8 με 10 ton/in² (1235.5 με 1544,5 bar), μετατρέπεται σε καθαρό δίσκο έχοντας υψηλή μετάδοση της υπέρυθρης ακτινοβολίας στα 4000 – 400 cm⁻¹. [29]

3.9 Προκαταρκτικές δοκιμές για τη δημιουργία δισκίων KBr

Για την δημιουργία δισκίων ρητίνης-KBr, έγιναν δοκιμές με σκοπό να καθοριστεί η ποσότητα και η αναλογία του μίγματος αλλά και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται.

Αρχικά, κατασκευάστηκαν δισκία από KBr με σκοπό την τον προσδιορισμό της ποσότητας του KBr που απαιτείται ώστε το δισκίο να είναι όσο το δυνατόν πιο λείο και λιγότερο θολό. Μετά από μερικές δοκιμές διαπιστώθηκε ότι 100 mg σκόνης KBr είναι η ελάχιστη ποσότητα η οποία μπορεί να δώσει δισκία που να έχουν τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν. Ανάλογα με την μάζα των δειγμάτων ρητινών που ήταν διαθέσιμα, προστέθηκε και ανάλογη ποσότητα σκόνης KBr. Σε δείγματα ρητίνης 2,5 mg προσθέσαμε 2-3 ml διαλύτη και 100 mg σκόνης KBr, ενώ σε δείγματα 5 mg προσθέσαμε 2-3 ml διαλύτη και 150 mg σκόνης KBr. Επιπλέον, στις δοκιμές αυτής της τεχνικής δοκιμάστηκαν ως διαλύτες το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο και ο διθειάνθρακας.

Το δείγμα, **Resin 5** χωρίστηκε με διχλωρομεθάνιο σε 2 φιαλίδια. Μετά από ανάδευση στη συσκευή vortex, στο πρώτο φιαλίδιο με το δείγμα **Resin 5a**, μετά την εξάτμιση του διαλύτη, η κατασκευή δισκίου πραγματοποιήθηκε με διαλύτη το χλωροφόρμιο, ενώ στο δεύτερο **Resin 5b**, με διθειάνθρακα.

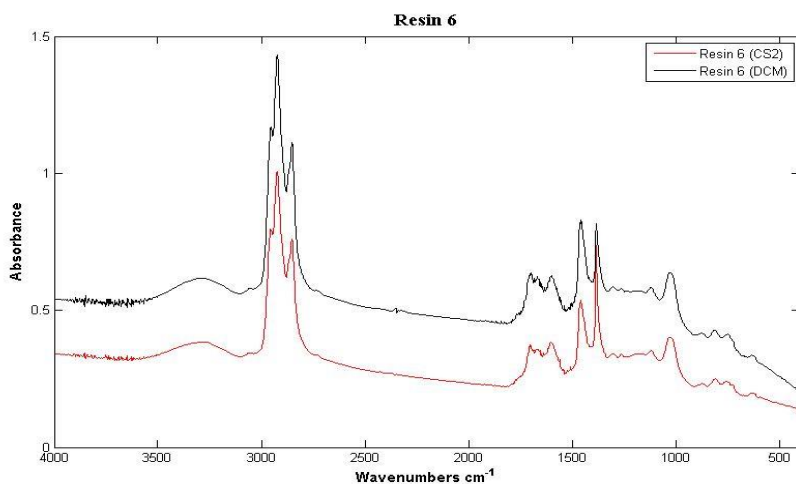


Εικόνα 20: Φάσμα του δείγματος Resin 5

Στη συγκεκριμένη δοκιμή συγκρίθηκαν οι δύο διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δισκίων. Η μόνη διαφορά που μπορεί να τονιστεί είναι ότι το φάσμα του δείγματος Resin 5b παρουσιάζει χαμηλότερες κορυφές, και ενώ στην περιοχή 4000 έχει μεγαλύτερη απορρόφηση από το Resin 5a, στη συνέχεια πέφτει.

Το δείγμα, **Resin 6**, επίσης χωρίστηκε με διχλωρομεθάνιο σε 2 φιαλίδια. Στο πρώτο φιαλίδιο με το δείγμα **Resin 6a**, η κατασκευή δισκίου πραγματοποιήθηκε με διαλύτη

το διχλωρομεθάνιο ενώ στο δεύτερο **Resin 6b**, με διθειάνθρακα όπως και το δείγμα Resin 5a. Η ποσότητα σκόνης που χρησιμοποιήθηκε για το κάθε δισκίο ήταν 150 mg και παρασκευάστηκαν με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Τα φάσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις των 2 δισκίων παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 21: Φάσμα του δείγματος Resin 6

Από τα φάσματα δεν παρατηρείται καμία σημαντική διαφορά μεταξύ τους. Οι κορυφές είναι παρόμοιες και διακριτές και στα δύο φάσματα. Με βάση τις παραπάνω δοκιμές διαμορφώθηκε η τελική πειραματική μεθοδολογία ανάλυσης των ρητινών με την τεχνική δισκίων KBr.

3.10 Σύντομη περιγραφή της μεθοδολογίας για την Τεχνική KBr Δισκίων

Για την εκτέλεση της διαδικασίας, προηγείται η λειοτρίβηση της σκόνης KBr και η ανάμειξή της με το προς ανάλυση δείγμα. Η λειοτρίβηση έγινε ώστε η τελική κοκκομετρία της σκόνης να είναι 200 mesh. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν 150 mg από την σκόνη και 5 mg από το δείγμα και αναμείχτηκαν σε μικρή ύαλο. Η ανάμειξη έγινε με χρήση διχλωρομεθανίου. Το μίγμα παρέμεινε στον φούρνο για 2 ώρες στους 110°C ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Να σημειωθεί ότι ενώ ο διαλύτης μπορεί να εξατμιστεί και σε 10 λεπτά, όπως αποδείξαμε με τα δοκιμαστικά δείγματα ATR, η ξήρανση διήρκεσε 2 ώρες διότι με την ταχεία θέρμανση μπορεί να λάβει χώρα οξείδωση και να δημιουργηθεί KBrO_3 , προκαλώντας έναν καφέ χρωματισμό στη σκόνη. Τέλος, το μίγμα εισάγεται στην μήτρα (εικόνα 24) και τοποθετείται στην πρέσα (εικόνα 23) για να δημιουργηθούν οι δίσκοι. Αρχικά, η μήτρα συνδέθηκε με κενό για 2 λεπτά και στη συνέχεια εφαρμόστηκε πάνω της πίεση 10 ton/in² (1544,5

bar) για 4 λεπτά, ενώ ήταν ακόμα συνδεδεμένη με το κενό. Να σημειωθεί ότι η αναλογία σκόνης KBr και δείγματος παρέμεινε ίδια αλλά λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων ποσοτήτων ρητινών, κατασκευάστηκαν δισκία με 100 mg σκόνης και 2,5 mg δείγματος ρητίνης. Κατά την εκτέλεση μετρήσεων, το υπόβαθρο (background) μετρήθηκε με ένα δισκίο το οποίο αποτελούνταν μόνο από σκόνη KBr. Μετά την παρασκευή τους, τα δισκία τοποθετούνται στον ειδικό υποδοχέα (εικόνα 22), ο οποίος τοποθετείται στην συσκευή FT-IR για να ξεκινήσει η ανάλυση.



Εικόνα 22: Υποδοχέας δισκίων KBr



Εικόνα 23: Μήτρα στην οποία δημιουργούνται τα δισκία



Εικόνα 24: Πρέσα για την δημιουργία δισκίων



Εικόνα 25: Δισκίο KBr σε ανάμειξη με δείγμα ρητίνης

3.11 Ανάπτυξη μεθοδολογιών για την επεξεργασία των υπέρυθρων φασμάτων των δειγμάτων ρητινών

Στο τρέχον κεφάλαιο παρουσιάζεται ένας αλγόριθμος για την επεξεργασία των φασμάτων. Ο αλγόριθμος αποσυνέλιξης (deconvolution) ουσιαστικά καθορίζει το μέγεθος της απορρόφησης που αντιστοιχεί στην ομάδα των αρωματικών, του μεθυλίου και του μεθυλενίου στην περιοχή $3150-2750\text{ cm}^{-1}$ του υπέρυθρου φάσματος σε δείγματα ρητινών πετρελαίου. Αυτό επιτυγχάνεται με την αποσυνέλιξη του πειραματικού σήματος της περιοχής αυτής σε επιμέρους απορροφήσεις, με χρήση κατανομών Gauss και Lorenz..

3.11.1 Σκοπός και εφαρμογή του αλγορίθμου σε φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας δειγμάτων ρητινών

Όπως αναλύθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, το υπέρυθρο φάσμα ενός μορίου, όντας μοναδικό χαρακτηριστικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια ευαίσθητη τεχνική για σκοπούς αναγνώρισης συγκρίνοντάς το με ένα φάσμα αναφοράς. Οι δονήσεις του άνθρακα και του υδρογόνου των ομάδων των μεθυλίων, και των μεθυλενίων είναι κυρίαρχες για μόρια που περιέχουν αλειφατικά μέρη, όπως στα περισσότερα από τα συστατικά του πετρελαίου. Στην περιοχή $3150-2750\text{ cm}^{-1}$ του υπέρυθρου φάσματος, μη συμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις του μεθυλίου και του μεθυλενίου προκαλούν απορρόφηση συχνοτήτων στις περιοχές $2970-2950$, $2880-2860$ και $2935-2915$, $2865-2845\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Η γεωμετρία του φάσματος αντικατοπτρίζει τα δομικά χαρακτηριστικά των πετρελαϊκών δειγμάτων (π.χ. μήκος αλκυλικής αλυσίδας). Τα ύψη των κορυφών που αντιστοιχούν στις ζώνες αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, για να υπολογιστούν οι εμπειρικές παράμετροι σύστασης που σχετίζονται με τον παραφινικό χαρακτήρα των δειγμάτων. Οι Coelho et. al παρουσίασαν, μέσω της ανάλυσης του αλκυλοβενζολίου, ότι η περιοχή απορρόφησης $2927/2957\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται γραμμικά με την σχετική συγκέντρωση μεθυλενίων και μεθυλίων στα ασφατενία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μήκους των αλειφατικών αλυσίδων. Ο λόγος αυτός αποδείχτηκε κατάλληλος για την επιβεβαίωση του μοριακού βάρους και της φύσης των αλειφατικών αλυσίδων σε μόρια ασφατενίων και ρητινών ^[30]. Σε άλλες έρευνες, οι αναλογίες ύψους μεθυλίου/μεθυλενίου συσχετίζονται με γεωχημικές παραμέτρους του κηρογόνου, των ασφατενίων και των βιτουμενίων. ^[31]

Τα ύψη των κορυφών απορρόφησης της περιοχής $3150\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ των πετρελαϊκών φασμάτων συνήθως χρησιμοποιούνται ως ποιοτικές παράμετροι. Μολονότι τα ύψη των κορυφών εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και τη μοριακή απορρόφηση της συγκεκριμένης ομάδας, η πλάτυνση και η μετατόπιση της κορυφής συχνά οδηγούν σε σημαντικές ανακρίβειες. Τα εμβαδά των κορυφών αποτελούν ένα αντιπροσωπευτικό ποσοτικό δείκτη, διότι το προφίλ της τελικής κορυφής είναι το άθροισμα όλων των επιμέρους στοιχείων που συμβάλλουν στην απορρόφηση. Το βασικό πλεονέκτημα του αλγορίθμου, που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή ^[31], είναι ότι παρέχει ακριβές σήμα και διατηρεί σταθερούς τους λόγους για τις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των ομάδων μεθυλίων και μεθυλενίων, σε συγκεκριμένη μοριακή απορρόφηση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πιο ακριβή αποτελέσματα σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του ύψους των κορυφών.

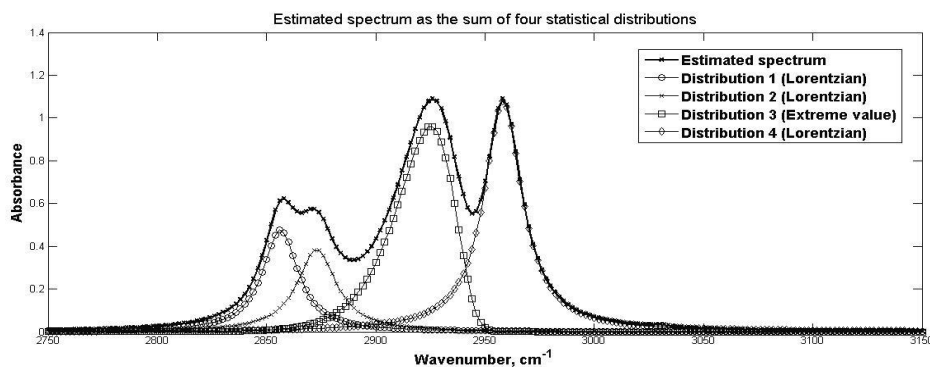
3.11.2 Περιγραφή του μαθηματικού αλγορίθμου

Η αποσυνέλιξη (deconvolution) αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών στο υπέρυθρο φάσμα συνήθως πραγματοποιείται με μετασχηματισμό Φουριέ (αυτο-αποσυνέλιξη), μέθοδο μερικών ελαχίστων τετραγώνων και κλασικές μεθόδους για την τοποθέτηση ειδικών καμπυλών. Ο στόχος της τελευταίας είναι να δημιουργήσει μαθηματικά, επιμέρους κατανομές κάτω από το πειραματικό σήμα, το άθροισμα των οποίων θα πρέπει να αντιστοιχεί, όσο το δυνατόν ακριβέστερα, με το αρχικό πειραματικό φάσμα. Η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων χρησιμοποιείται για το σφάλμα μεταξύ των πειραματικών και των ανακατασκευασμένων φασμάτων. Στα διαθέσιμα πακέτα λογισμικού αποσυνέλιξης, η επιλογή του κατάλληλου αριθμού κατανομών και ο ορισμός του πλάτους και της θέσης τους, συνήθως καθορίζεται από το χρήστη, έτσι ώστε τα πειραματικά φάσματα να ανακατασκευαστούν με ελάχιστο σφάλμα. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται, προκειμένου να εκπληρώσει τα κριτήρια σύγκλισης, μπορεί να αγνοήσει τις υπάρχουσες κορυφές, προσθέτει επιπλέον ζώνες απορρόφησης ή παραμορφώνει το σχήμα της κορυφής, οδηγώντας σε λάθος αποτελέσματα καθώς οι κατανομές δεν μπορούν να συσχετιστούν με πραγματικά συστατικά που υπάρχουν στο δείγμα. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά των καμπυλών (κέντρο, πλάτος) υπολογίζονται με τρόπο ώστε να ανακατασκευάζεται το πειραματικό φάσμα, και δεν ανταποκρίνονται στην απορρόφηση των υποκείμενων στοιχείων. Έτσι, η εισαγωγή συμπληρωματικών πληροφοριών σχετικά με τη φύση του δείγματος, γίνεται απαραίτητη.^[32]

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στον αλγόριθμο που χρησιμοποιήθηκε γίνεται μοντελοποίηση του συνολικού σήματος ως το άθροισμα τριών συμμετρικών κατανομών και μιας ασύμμετρης κατανομής, βασισμένες σε κατανομές του Gauss, του Lorenz. Η κανονική κατανομή (γνωστή και ως κατανομή Gauss) αναφέρεται σε συνεχείς μεταβλητές αποτελώντας μία συνεχή συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Χρησιμοποιείται ως μία πρώτη προσέγγιση για να περιγραφούν τυχαίες μεταβλητές πραγματικών τιμών, οι οποίες τείνουν να συγκεντρώνονται γύρω από μια μέση τιμή. Η κατανομή Lorenz χρησιμοποιείται για την διεύρυνση του πλάτους των φασματικών γραμμών. Οι κατανομές αυτές, που αναφέρονται ως d1-d4, αντιστοιχούν στην απορρόφηση συχνοτήτων στις περιοχές 2865-2845, 2880-2860, 2935-2915, 2970-2950 cm^{-1} , αντίστοιχα. Έτσι, το μοντέλο του φάσματος ορίζεται με την ακόλουθη μορφή:

$$S_{\text{εκτιμώμενο}}(z) = \frac{a_1}{1 + \left[\frac{z - \mu_1}{\sigma_1}\right]^2} + \frac{a_2}{1 + \left[\frac{z - \mu_2}{\sigma_2}\right]^2} + a_3 * \exp\left[-\exp\left(-\frac{z - \mu_3}{\sigma_3}\right) - \frac{z - \mu_3}{\sigma_3} + 1\right] + \frac{a_4}{1 + \left[\frac{z - \mu_4}{\sigma_4}\right]^2}$$

Όπου z είναι οι τιμές των διανυσμάτων των μηκών κύματος (cm^{-1}), με $i = 1, 2, 3, 4$, το οποίο καθορίζει τον αριθμό των κατανομών, a_i , μ_i , σ_i είναι το πλάτος, η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των μαθηματικών κατανομών d_i , αντίστοιχα, που αντιπροσωπεύει το ύψος (a_i), τη θέση της παραμέτρου (μ_i) και το μέγεθος της παραμέτρου (σ_i) της κάθε καμπύλης. Ένα χαρακτηριστικό εκτιμώμενο φάσμα εξάγεται ως το άθροισμα των τεσσάρων κατανομών απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 26: Παράδειγμα φάσματος από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης που παρουσιάζει τις αντίστοιχες κατανομές

3.11.3 Εφαρμογή του αλγορίθμου σε δείγματα πετρελαίου

Ο αλγόριθμος της αποσυνέλιξης αναπτύχθηκε με βάση τα υπέρυθρα φάσματα 70 διαφορετικών δειγμάτων κλασμάτων πετρελαίου, για την περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας από 4000 μέχρι 650 cm^{-1} . Αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν ναφθενικά δείγματα, δείγματα καυσίμων, δείγματα υπολειμματικών κλασμάτων, δείγματα diesel, δείγματα κηροζίνης, δείγματα κλασμάτων gas oil απόσταξης, δείγματα βενζίνης και δείγματα απλών υδρογονανθράκων. Η ανάλυση υπέρυθρου των δειγμάτων, ομοίως με την τρέχουσα εργασία, έγινε στη συσκευή Perkin-Elmer 1000 FT-IR με ανιχνευτή deuterated triglycine sulfate (DTGS) και με την τεχνική εσωτερικής ολικής ανάκλασης ATR, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Με την ανάλυση των δειγμάτων και την εφαρμογή του αλγορίθμου, διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις τα πειραματικά σήματα μπορούσαν να ανακατασκευαστούν αποτελεσματικά, όπως αποδείχτηκε, από τις μικρές τιμές του σφάλματος. Επιπλέον, τα κέντρα από τις τέσσερις κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν στην αποσυνέλιξη εμφανίζονται στις ίδιες θέσεις, όπως υποδεικνύεται από τα μη επικαλυπτόμενα όρια των αντίστοιχων γραφημάτων.

Τα ανωτέρω υποδεικνύουν ότι ο αλγόριθμος προσαρμόζει τις επιλεγμένες κορυφές σε σταθερή θέση, διατηρώντας ταυτόχρονα σταθερή την αναλογία μεταξύ των περιοχών που αντιστοιχούν στα μεθύλια και στα μεθυλένια των πετρελαϊκών δειγμάτων. Αυτό αποδεικνύει ότι οι επιλεγμένες κατανομές αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια την ύπαρξη των ομάδων αυτών στα δείγματα.

3.11.4 Εφαρμογή του αλγορίθμου σε δείγματα ρητινών και τα αποτελέσματα

Στη συγκεκριμένη εργασία όλα τα παραγόμενα φάσματα ήταν ψηφιοποιημένα με βήμα των 2 cm^{-1} . Στην περιοχή 3150-2750 cm^{-1} , μετά την αφαίρεση της γραμμής βάσεως (ευθεία γραμμή), χρησιμοποιήθηκαν μετέπειτα υπολογισμοί, που αναπτύχθηκαν σε περιβάλλον Matlab R2013a. Σκοπός της εφαρμογής του συγκεκριμένου αλγορίθμου ήταν ο εντοπισμός διαφορών μεταξύ δειγμάτων ρητινών, όσο αφορά τις ομάδες των μεθυλίων και των μεθυλενίων που απαντώνται σε κάθε δείγμα. Με βάση τα ύψη των κορυφών και τις τιμές των εμβαδών που προέκυψαν από την επεξεργασία των φασμάτων στο περιβάλλον της Matlab, διακρίνονται διαφορές όσο αφορά τα μήκη των αλυσίδων αυτών των δειγμάτων. Σε επόμενο

κεφάλαιο παρατίθενται οι πίνακες με τα ύψη των κορυφών και τις τιμές των εμβαδών των ομάδων μεθυλίου και μεθυλενίου για τα δείγματα ρητινών που εξετάστηκαν.

3.12 Περιγραφή των δειγμάτων ρητινών

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ομάδες δειγμάτων ρητινών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Σε κάθε ομάδα εντάσσονται δείγματα που παρείχθησαν από διαφορετικά πετρέλαια ή από το ίδιο πετρέλαιο αλλά υπό διαφορετικές συνθήκες.

- **Ομάδα UL :** Η σειρά των δειγμάτων UL προέρχεται από βιοαποδομημένο πετρέλαιο. Η βιοαποδόμηση αποτελεί μια φυσική διεργασία αλλαγής της σύστασης των πετρελαϊκών κλασμάτων με τη βοήθεια (οργανισμών) αποδομητών υδρογονανθράκων. Τα συγκεκριμένα δείγματα, αναλύθηκαν με την μέθοδο υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε κυψελίδα ATR και προέρχονται από βιοαποδόμηση μετά από 0, 14 και 21 μέρες με μάζες 9.3, 0.8 και 0.6 mg αντίστοιχα. ^[32]
- **Ομάδα PB_26 :** Τα τέσσερα δείγματα της σειράς, προέρχονται από πυρήνες, της γεώτρησης PB-26 του ταμιευτήρα του Πρίνου, οι οποίοι προέρχονται από διαφορετικά βάθη γεώτρησης. Η επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση δειγμάτων πετρωμάτων σε συσκευή Soxhlet, απομάκρυνση ασφαλτενίων από τα εκχυλίσματα και υγρή χρωματογραφία στήλης των απασφαλτωμένων εκχυλισμάτων. Κατά την εκχύλιση με συσκευή Soxhlet, τα βιτουμένα απομακρύνονται από το πέτρωμα με έκπλυση στο ρεύμα θερμού και καθαρού διαλύτη, το οποίο δημιουργείται με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις του. Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης απομακρύνεται ο διαλύτης με εξάτμιση μέσω περιστροφικού συμπυκνωτή. Στη συνέχεια γίνεται διαχωρισμός στα τέσσερα κλάσματα, από τα οποία τα μαλτένια ανακτώνται με απόσταξη πεντανίου και οι ρητίνες διαχωρίζονται από αυτά σε χρωματογραφική στήλη. Τα δείγματα ρητινών που προέκυψαν από την διαδικασία διαχωρισμού είναι 2A (από βάθος 2617.96 m), 1B (2620.71 m), 2B (2618.10 m) και 1C (2621.25 m) με μάζες 13.5, 7.9, 11.1 και 18 mg αντίστοιχα.

- **Ομάδα PA_35** : Τα δείγματα αυτής της σειράς προέρχονται από τη γεώτρηση PA_35 του Πρίνου. Τα δείγματα της ομάδας είναι τα εξής :

Τα δείγματα **STO_C7_a** και **STO_C7_b** με μάζες 3.3 και 5.9 mg αντίστοιχα, όπου η απασφάλτωση έγινε με τη μέθοδο IP_143. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το δείγμα διαλύεται σε κ-επτάνιο και γίνεται η κατακρήμνιση των ασφαλενίων, τα οποία απομακρύνονται με διήθηση σε φίλτρο Whatman 42. Αναλυτικότερα, το δείγμα τοποθετείται σε κωνική φιάλη όπου προστίθεται κ-επτάνιο, σφαιρίδια βρασμού (boiling balls) και θερμαίνεται σε συσκευή αναρροής για μια ώρα. το μίγμα αφήνεται για 90-120 λεπτά σε σκοτεινό μέρος, ώστε να κατακρημνιστούν τα ασφαλένια και ακολουθεί διήθηση. Το φίλτρο πλένεται αρχικά με κ-επτάνιο σε καθαρή φιάλη σε συσκευή αναρροής (απομάκρυνση των υπόλοιπων μαλτενίων), έπειτα με τολουόλιο στην αρχική φιάλη σε συσκευή αναρροής για την διαλυτοποίηση και συλλογή των ασφαλενίων. Για την εξάτμιση του διαλύτη χρησιμοποιείται περιστροφικός συμπυκνωτής και στη συνέχεια γίνεται ανάκτηση των ρητινών από τα μαλτένια σε χρωματογραφική στήλη.

Το δείγμα **STO_s_C7** με μάζα 7 mg, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία της Soxhlet και στη συνέχεια η μέθοδος απασφάλτωσης με κ-επτάνιο (IP-143) και τέλος

Το δείγμα **STO_C5** μάζας 4.3 mg, στο οποίο το δείγμα πετρελαίου αναμίχθηκε με κανονικό πεντάνιο (n-C₅) και πραγματοποιήθηκε η κατακρήμνιση των ασφαλενίων, τα οποία απομακρύνθηκαν από το μίγμα με διήθηση σε διηθητικό φίλτρο. Το διήθημα (μαλτένια και διαλύτης) συλλέχθηκε και απομακρύνθηκε ο διαλύτης με χρήση περιστροφικού συμπυκνωτή (rotary evaporator). Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει την θέρμανση του δείγματος, για 1 ώρα, στους 60 °C στον περιστροφικό συμπυκνωτή, υπό κενό, για την εξάτμιση των περισσότερων ελαφρών συστατικών του δείγματος. Με την επεξεργασία αυτή του δείγματος, παραμένει το βαρύτερο κλάσμα του πετρελαίου. Στη συνέχεια, η απασφάλτωση έγινε με πεντάνιο και τα μαλτένια εισήλθαν σε χρωματογραφική στήλη για την ανάκτηση του κλάσματος των ρητινών. Τα εκχυλίσματα από όλα τα δείγματα εισήλθαν σε χρωματογραφική στήλη για την ανάκτηση του κλάσματος των ρητινών.

- **Ομάδα DV :** Τα δείγματα αυτής της σειράς είναι τα DV_198.6, DV_176.6, DV_61.3, DV_32.2 και DV_1.0 με μάζες 4.1, 4.7, 5, 5.9 και 4.6 αντίστοιχα. Τα δείγματα προέκυψαν από την μέθοδο διαφορικής εξάτμισης (DV : Differential Vaporization). Το αρχικό δείγμα επανασυμπίεζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα και αναταράσσεται για να εξασφαλιστεί η πλήρης επαναδιάλυση του αερίου στο υγρό. Συγκεκριμένα, αρχικά αυξάνει ο όγκος του κελιού με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο όγκος του και να μειώνεται η πίεση στο επίπεδο του επόμενου σταδίου. Έτσι το σύστημα τώρα βρίσκεται σε διφασική ισορροπία καθώς οι επικρατούσες συνθήκες βρίσκονται πια μέσα στο φάκελο φάσεων του ρευστού. Μόλις το σύστημα ισορροπήσει πλήρως, απομακρύνεται ολόκληρη η ποσότητα του υπερκείμενου αερίου ισοβαρώς έτσι ώστε να μην διαταραχθεί η ισορροπία και μετρίεται ο όγκος της υπό τις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας όσο και υπό κανονικές συνθήκες. Ο όγκος του εναπομένοντος υγρού μετρίεται μετά την απομάκρυνση μέρους των πτητικών εν διαλύσει συστατικών του. Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται ούτως ώστε η πίεση γίνει ίση με την ατμοσφαιρική, οπότε και η εξάτμιση του ρευστού έχει ολοκληρωθεί. Ο όγκος του τελικού υγρού μετρίεται σε θερμοκρασία ταμιευτήρα καθώς και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (60F). Αυτού του τύπου η εξάτμιση χαρακτηρίζεται από την συνεχή μεταβολή της σύστασης των υγρών υδρογονανθράκων και αναμένεται σε πίεση ίση με την ατμοσφαιρική να επικρατούν στο δείγμα οι βαρύτερες ενώσεις.

Στόχος της ανάλυσης ήταν να εντοπιστούν χαρακτηριστικά σύστασης σε κάθε ομάδα αλλά και να συγκριθούν τα δείγματα κάθε μιας από αυτές μεταξύ τους, ώστε να τεκμηριωθεί η δυνατότητα της ανάλυσης FTIR να παράγει ‘χρήσιμη’ πληροφορία για την χημική σύσταση των δειγμάτων αυτών. Η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών σύστασης έγινε με βάση την υφιστάμενη γνώση για τις περιοχές απορρόφησης όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2.9. Η σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ τους στηρίχθηκε στα εμβαδά των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν και τα εμβαδά των μεθυλίων και μεθυλενίων, όπως αυτά υπολογίζονται από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

3.12.1 Υπολογισμός των εμβαδών που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή απορρόφησης

Ο υπολογισμός των εμβαδών των κορυφών απορρόφησης πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Spectrum της συσκευής FT-IR στο εργαστήριο, επιλέγοντας τα όρια του φάσματος που αντιστοιχούν σε αυτές. Οι συγκεκριμένες κορυφές απορρόφησης επιλέχθηκαν για να υπολογιστούν συγκεκριμένοι λόγοι που σχετίζονται με την συγκέντρωση των αρωματικών, των θειο-ενώσεων, των καρβονυλίων, το μήκος των αλυσίδων αλλά και των υποκαταστατών. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κανονικοποίηση των εμβαδών ως προς τη μάζα του κάθε δείγματος ώστε να παρουσιαστεί μια εμφανέστερη και πιο αξιόπιστη διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο για όλα τα δείγματα της διπλωματικής εργασίας με τον υπολογισμό των αντίστοιχων εμβαδών και μαζών.

3.12.2 Υπολογισμός δεικτών

Οι δείκτες υπολογίστηκαν με βάση τα εμβαδά του φάσματος σε κάθε κορυφή και όχι με βάση το ύψος της κορυφής. Η επιλογή αυτή έγινε διότι κάποιες δονήσεις του ίδιου τύπου μπορούν να ληφθούν ταυτόχρονα και δεν υπάρχει διακριτή διαφορά μεταξύ τους. Για παράδειγμα, οι δονήσεις άνθρακα- οξυγόνου ($C=O$) μεταξύ της περιοχής 1753 και 1635 cm^{-1} μπορούν να δηλώνουν δόνηση κετόνης, οξειδίου ή και εστέρα ^[33]. Οι δείκτες προέρχονται από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί. ^{[31][34]}

Οι δείκτες που υπολογίστηκαν για όλα τα δείγματα είναι :

- Ο δείκτης αρωματικών (**Ar**) : A_{1600}/A_{tot} , $A_{(700-900)}/A_{1600}$, $A_{(700-900)}/A_{(3000-2800)}$, $A_{(3100-3000)}/A_{1600}$, $A_{(3100-3000)}/A_{(3000-2800)}$, $A_{(864+814+743)}/A_{tot}$
- Ο δείκτης αλειφατικών (**A1**) : $A_{(1460+1376)}/A_{tot}$
- Ο δείκτης διακλαδισμένων αλυσίδων (**B1**) : $A_{1376}/A_{(1460+1376)}$
- Ο δείκτης μακριάς αλυσίδας (**L1**) : $A_{724}/A_{(1460+1376)}$
- Ο δείκτης καρβονυλίων (**C1**) : A_{1710}/A_{tot}
- Ο δείκτης καρβοξυλικών/ αμινοξέων (**D1**) : $A_{1710}/A_{(1710+1600)}$
- Ο δείκτης αλκοολών (**S1**) : A_{1030}/A_{tot}
- Οι δείκτες υποκαταστατών 1, 2, 3 και 4 (**Sub**) : $A_{(864)}/A_{(850+814+743)}$, $A_{(814)}/A_{(850+814+743)}$, $A_{(750)}/A_{(864+814+750)}$ και $A_{870}/750$

Το άθροισμα A_{tot} υπολογίζεται προσθέτοντας τα παρακάτω εμβαδά :

$$A_{tot} = A_{1600} + A_{1710} + A_{1376} + A_{1460} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{750} + A_{724} + A_{(2953,2923,2862)}$$

Να σημειωθεί ότι στις περιοχές των υποκαταστατών, ουσιαστικά παρατηρείται απορρόφηση βενζολικών δακτυλίων με υποκαταστάτες. Οι όροι ortho, meta και para substitution δηλώνουν τις θέσεις των υποκαταστατών στους βενζολικούς δακτύλιους, οι οποίες είναι οι θέσεις 1 και 2, 2 και 3, 2 και 4 αντίστοιχα. Ως υποκαταστάτες αναφερόμαστε σε αλκίλια που συνδέονται με τους δακτύλιους. Παρακάτω ακολουθεί ένας συνοπτικός πίνακας με την ερμηνεία των λόγων και τους συμβολισμούς τους.

Δείκτες		Σύμβολο
$A_{(1460+1376)}/A_{tot}$	Aliphatic index	A1
$A_{1376}/A_{(1460+1376)}$	Branched chains	B1
A_{1710}/A_{tot}	Carbonyl index	C1
$A_{1710}/A_{(1710+1600)}$	Carboxylic/ Amino acid	D1
$A_{724}/A_{(1460+1376)}$	Long chains	L1
A_{1030}/A_{tot}	Alcohol index	S1
$A_{(864+814+750)}/A_{tot}$	Aromatic condensation	Ar1
$A_{(700-900)}/A_{1600}$	Aromatic	Ar2
$A_{(700-900)}/A_{(3000-2800)}$	Aromatic C-H/Methylene-Methyl	Ar3
$A_{(3100-3000)}/A_{1600}$	Aromatic	Ar4
$A_{(3100-3000)}/A_{(3000-2800)}$	Aromatic /Methylene-Methyl	Ar5
A_{1600}/A_{tot}	Aromatic index C=C	Ar6
$A_{(864)}/A_{(864+814+750)}$	Meta Substitution	Sub1
$A_{(814)}/A_{(864+814+750)}$	Para Substitution	Sub2
$A_{(750)}/A_{(864+814+750)}$	Ortho Substitution	Sub3
$A_{864}/750$	Meta/ Ortho Substitution	Sub4
$\Sigma A = A_{1710} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{750} + A_{724} + A_{(2953,2923,2862)}$	Total Area	A_{tot}

Πίνακας 4: Πίνακας δεικτών με τον συμβολισμό τους

3.12.3 Στατιστική ανάλυση ακρίβειας και επαναληψιμότητας φασμάτων

Για την εκτίμηση της ποιότητας των φασμάτων της ανάλυσης FTIR, είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Κάθε μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους χαρακτηρίζεται από μία αβεβαιότητα που αναφέρεται ως σφάλμα.

Τα είδη των σφαλμάτων ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες : τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα. Τα συστηματικά σφάλματα είναι τα σφάλματα που σχετίζονται με την αξιοπιστία μιας μέτρησης και μπορεί να οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση των οργάνων, στη λανθασμένη χρήση τους, στην παράβλεψη ορισμένων φαινομένων ή σε εξωτερικά αίτια που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα του πειράματος (υγρασία, πίεση, θερμοκρασία). Τα συστηματικά σφάλματα τείνουν να μετατοπίσουν όλες τις μετρήσεις με συστηματικό τρόπο, έτσι ώστε η μέση τιμή να είναι μετατοπισμένη προς μία διεύθυνση. Ο μόνος τρόπος να ποσοτικοποιηθεί το σφάλμα, δηλαδή να εκτιμηθεί σωστά η τάξη μεγέθους του, είναι να πραγματοποιηθεί σύγκριση του οργάνου που χρησιμοποιείται με άλλο όργανο, που θεωρείται ως πρότυπο.

Τα τυχαία σφάλματα είναι τα σφάλματα που σχετίζονται με την ακρίβεια μιας μέτρησης και παρουσιάζουν τις διακυμάνσεις που έχουν οι μετρήσεις ενός επαναλαμβανόμενου πειράματος, που πραγματοποιείται κάτω από τις ίδιες φαινομενικά συνθήκες, και οδηγούν στην κατανομή των αποτελεσμάτων γύρω από μία μέση τιμή. Τα τυχαία σφάλματα, μπορεί να οφείλονται στην έλλειψη ευαίσθητης απόκρισης του οργάνου, στον παρατηρητή (σφάλματα ανάγνωσης) ή σε εξωτερικό «θόρυβο». Ειδικά στην παρούσα εργασία, όπου ζητούμενο είναι η σύγκριση δειγμάτων μεταξύ τους, η σωστή εκτίμηση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων είναι απαραίτητη.

Σε περιπτώσεις όπου υπάρχει απόκλιση αποτελεσμάτων σε φάσματα που προέκυψαν μετά από επαναλήψεις του ίδιου δείγματος στις ίδιες συνθήκες, πραγματοποιείται υπολογισμός της μέσης τιμής και του απόλυτου σφάλματος της μέσης τιμής (ή τυπική απόκλιση της μέσης τιμής). Εάν σε ένα πείραμα η μέτρηση του μεγέθους x επαναληφθεί N φορές, και οι μετρούμενες τιμές είναι $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, τότε ως πραγματική θεωρούμε την μέση τιμή

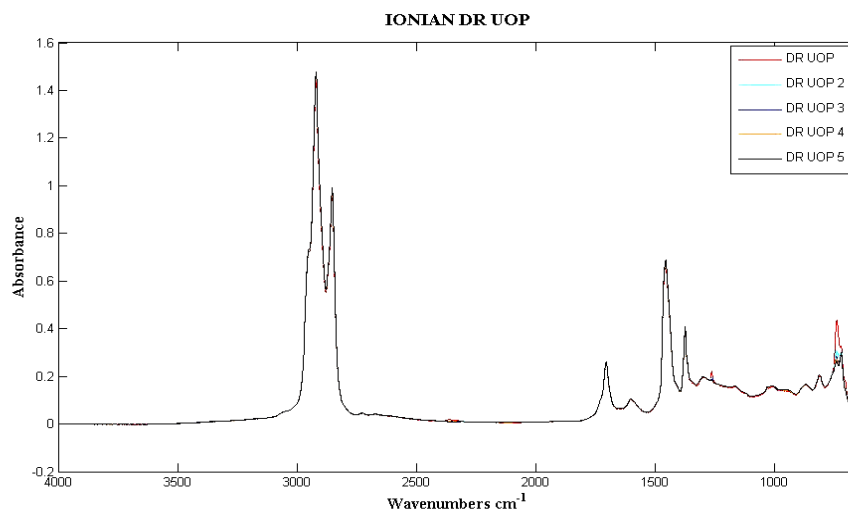
$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{k=1}^N x_k}{N}$$

Η επανάληψη πολλών μετρήσεων είναι και ο καλύτερος τρόπος περιορισμού των τυχαίων σφαλμάτων. Επιπλέον, μπορεί να υπολογιστεί η απόκλιση των μετρήσεων από τη μέση τιμή. Το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει τη αβεβαιότητα των N μετρήσεων, για τη μέση τιμή του x, δηλαδή γράφοντας $\bar{x} \pm \overline{\delta x}$, όπου

$$\overline{\delta x} = \sqrt{\frac{\sum_k (x_k - \bar{x})^2}{(N-1)}}$$

Άρα συνολικά ο σωστός τρόπος αναγραφής της μετρούμενης τιμής είναι Τιμή \pm σφάλμα.

Η εξέταση των τυπικών αποκλίσεων των φασμάτων για τον έλεγχο της ακρίβειας και της ποιότητας της μεθόδου, πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Matlab. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές μετρήσεις του δείγματος πετρελαίου Ionian, τα επαναληπτικά φάσματα του οποίου παρουσιάζονται στις εικόνες παρακάτω.



Εικόνα 27: Επαναληπτικά φάσματα του δείγματος Ionian

Συγκρίνοντας οπτικά τα φάσματα από τις επτά επαναλήψεις του ίδιου δείγματος, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, παρατηρείται ότι τα φάσματα συμπίπτουν. Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης, αρχικά μετρήθηκαν τα εμβαδά των κορυφών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων όλων των δειγμάτων. Τα εμβαδά μετρήθηκαν για όλες τις επαναλήψεις και στη συνέχεια,

βρέθηκε μια μέση τιμή για κάθε εμβαδό. Με βάση τον τύπο που περιγράφηκε παραπάνω, υπολογίστηκαν οι τυπικές αποκλίσεις των εμβαδών, οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Κορυφές	Τυπική απόκλιση	Κορυφές	Τυπική απόκλιση
3100-3000	0,01	1376	0,34
2800-3000	0,91	1030	0,03
2953-2923	0,37	864	0,08
2862	0,26	814	0,30
1710	0,31	750	0,25
1600	0,09	724	0,26
1460	0,26	700-900	0,83

Πίνακας 5: Πίνακας τυπικών αποκλίσεων εμβαδών του επαναληπτικού δείγματος πετρελαίου Ionian

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και με τους λόγους των εμβαδών του δείγματος. Αναλυτικότερα, υπολογίστηκαν οι δείκτες που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο και βρέθηκε η τυπική απόκλιση από την μέση τιμή των επαναλήψεων για κάθε δείκτη. Μέσω της τυπικής απόκλισης βρέθηκε ποια δείγματα παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους και τι πληροφορία δίνουν. Ο πίνακας των τυπικών αποκλίσεων των δεικτών παρατίθεται παρακάτω.

Δείκτες	DR_1	DR_2	DR_3	DR_4	DR_5	Τυπ. Απ.
A1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.00
B1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01
C1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.00
D1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.01
L1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01
S1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
Ar1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.01
Ar2	8.1	7.6	7.1	7.8	7.7	0.36
Ar3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01
Ar4	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.00
Ar5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
Ar6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
Sub1	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.05

Sub2	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.06
Sub3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.06
Sub4	0.8	1.2	1.8	1.6	1.7	0.40

Πίνακας 6: Πίνακας τυπικών αποκλίσεων των δεικτών για το επαναληπτικό δείγμα Ionian

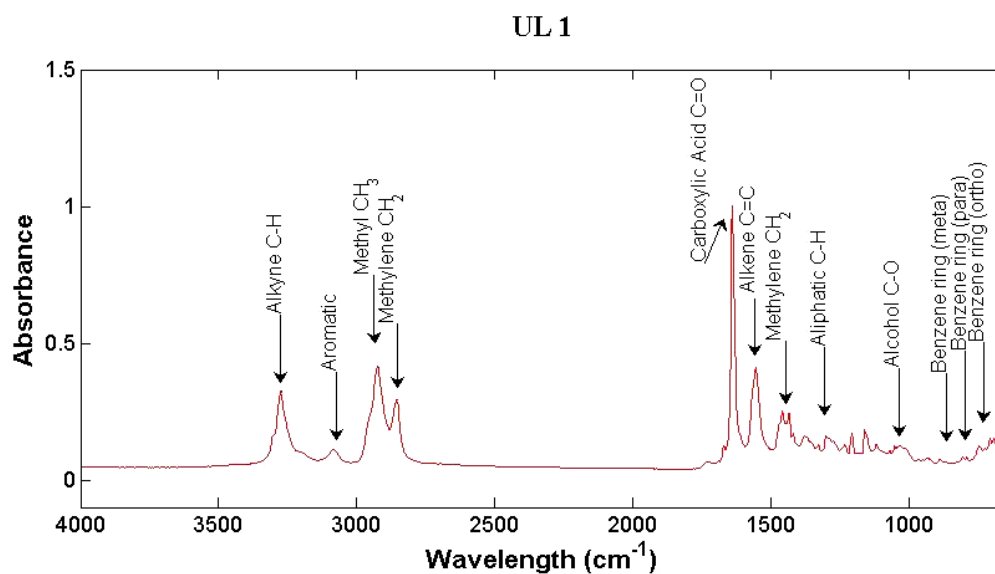
Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα αξιολογήθηκαν οι διαφορές στα φάσματα των δειγμάτων ρητινών. Θεωρήθηκε ότι αξιόπιστες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο εκείνες οι οποίες είναι μεγαλύτερες από το αποδεκτό σφάλμα της ανάλυσης FTIR.

4 Επεξεργασία της σειράς των δειγμάτων ρητινών UL από βιοαποδομημένα πετρώματα

Όπως περιγράφηκε νωρίτερα, τα συστατικά του πετρελαίου ταξινομούνται σε κορεσμένα, αρωματικά ρητίνες και ασφαλτένια. Η επιδεκτικότητα των υδρογονανθράκων πετρελαίου στη μικροβιακή αποδόμηση ακολουθεί την εξής σειρά : n-αλκάνια > διακλαδισμένα n-αλκάνια > μικρότερου μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις > κυκλικά n-αλκάνια. Ωστόσο, ο ρυθμός αποικοδόμησης για τα ίδια συστατικά πετρελαίου ποικίλει σημαντικά για τα διαφορετικά είδη πετρελαίου. Συνήθως, η βιοαποδόμηση ακολουθεί την εξής σειρά: C15 > C20 > C25 > C30 > Πριστάνιο > Φυτάνιο > C35 > Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs). Τα n-αλκάνια διασπώνται ευκολότερα από τα PAHs και τα n-αλκάνια με μεγάλο μήκος αλυσίδας ή διακλαδώσεις αυξάνουν την αντίσταση των υδρογονανθράκων στους μικροβιακούς αποδομητές. Αυτό αναμένεται και από την ανάλυση των τριών δειγμάτων ρητινών.

4.1 Ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων στις αντίστοιχες κορυφές των δειγμάτων UL1

Οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναλύθηκαν παραπάνω, αποτυπώνονται στα φάσματα των δειγμάτων ρητινών UL1 από 1 μέρα βιοαποδόμησης (εικόνα 29).



Εικόνα 28: Δείγμα UL1_0 με χαρακτηριστικές ομάδες

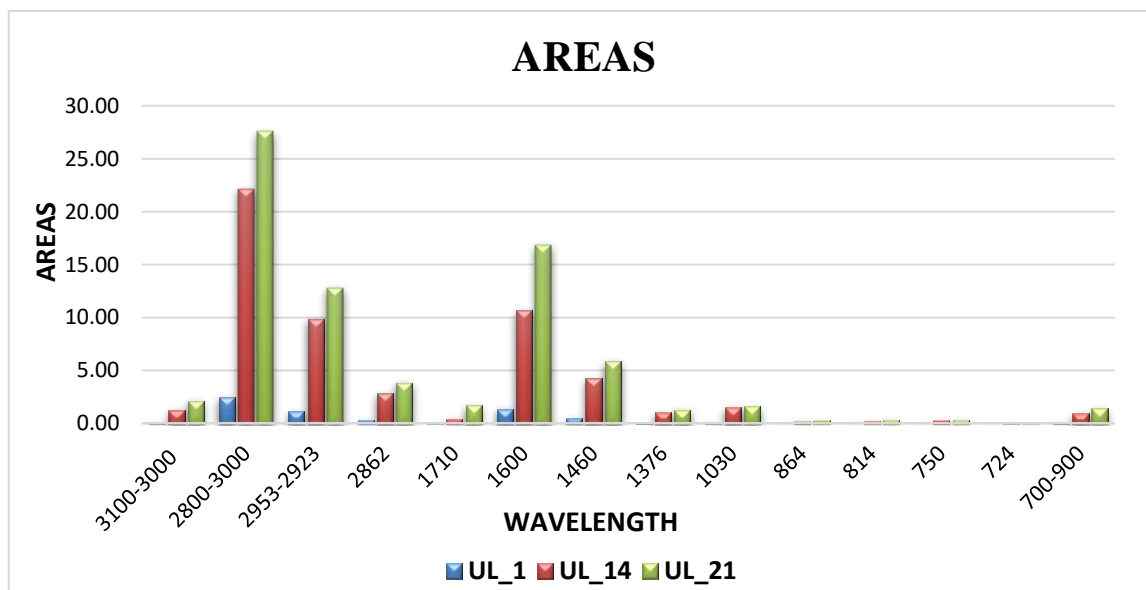
4.1.1 Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα UL1

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται τα εμβαδά διαιρεμένα με τις μάζες των δειγμάτων και στο ραβδόγραμμα που ακολουθεί (διάγραμμα 1), παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων με βάση τα κανονικοποιημένα εμβαδά.

Κορυφές	Ομάδες	UL_1	UL_14	UL_21
Μάζα (mg)		9.3	0.8	0.6
3100-3000	C-H Aromatic	0.16	1.26	2.11
2800-3000	CH₂-CH₃	2.47	22.14	27.58
2953-2923	CH₂-CH₃	1.13	9.86	12.77
2862	CH₂	0.32	2.83	3.80
1710	C=O	0.05	0.41	1.71
1600	C=C	1.34	10.64	16.85
1460	CH₂	0.52	4.23	5.83
1376	C-H	0.11	1.01	1.27
1030	C-O	0.16	1.49	1.62
864	Benzene ring(meta-substitute)	0.02	0.22	0.26
814	Benzene ring(para-substitute)	0.03	0.23	0.34
750	Benzene ring(ortho-substitute)	0.04	0.30	0.33

724	Benzene ring(mono-substitute)	0.00	0.05	0.05
700-900	Benzene ring(SUBSTITUTES)	0.13	0.94	1.42

Πίνακας 7: Κανονικοποιημένα εμβαδά της ομάδας UL



Διάγραμμα 1: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων UL από το λογισμικό Spectrum

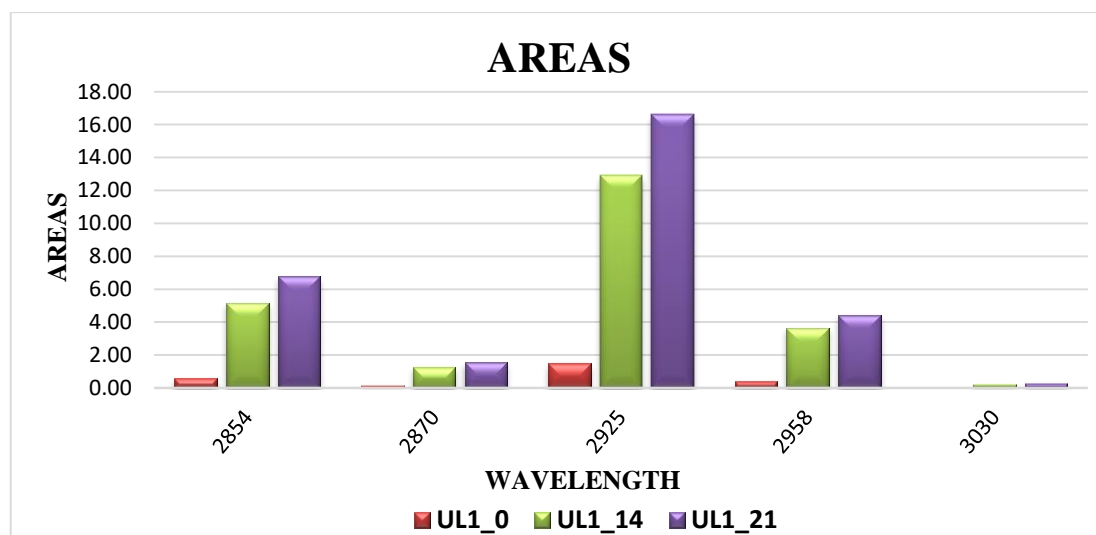
Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης που υπολογίστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, παρατηρούνται διαφορές στα περισσότερα εμβαδά μεταξύ των δειγμάτων. Τα εμβαδά που βρίσκονται μέσα στο όριο τιμών και θεωρούνται ότι δεν εμφανίζουν διαφορές είναι τα εμβαδά του φάσματος στις περιοχές απορρόφησης 1376 και 700-900 cm^{-1} . Από τις τιμές που υπολογίστηκαν, εμφανής διαφορά παρουσιάζεται στις τιμές των μεθυλο-ομάδων στις περιοχές απορρόφησης 2953-2923 και 2862 cm^{-1} , των καρβοξυλίων στα 1710 cm^{-1} , των αρωματικών στα 1600 cm^{-1} , των μεθυλενίων στα 1460 cm^{-1} και των αλκοολών στα 1030 cm^{-1} . Συγκεκριμένα παρατηρείται απότομη αύξηση σε όλες τις ομάδες την 14^η μέρα και συνέχεια της αύξησης μέχρι την 21^η. Σύμφωνα με την έρευνα των δειγμάτων όσο αφορά την βιοαποδόμηση ^[3], στη δοκιμή των δειγμάτων UL1 παρατηρήθηκε μείωση των υδρογονανθράκων στις 14 μέρες για τα n-αλκάνια (C₁₇-C₂₈) μεσαίας αλυσίδας και καμία σημαντική επίδραση στα n-αλκάνια (C₃₂-C₃₅) μακριάς αλυσίδας, τα οποία προβάλλουν τη μεγαλύτερη αντίσταση κατά την αποδόμηση. ^[34]

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, συσχέτιση των εμβαδών πραγματοποιήθηκε και με τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης. Με βάση τον αλγόριθμο συγκρίνονται μόνο τα εμβαδά μεταξύ των μεθυλίων, των μεθυλενίων και των

αρωματικών στις περιοχές 2854, 2870, 2925, 2958 και 3030 cm^{-1} . Στον πίνακα 8 που ακολουθεί παρατίθενται οι κορυφές και τα εμβαδά, διαιρεμένα με τις αντίστοιχες μάζες των δειγμάτων, που προέκυψαν από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης, όπως και το αντίστοιχο ραβδόγραμμα (διάγραμμα 2).

Κορυφές	UL_1	UL_14	UL_21
2854	0.59	5.16	6.78
2870	0.14	1.26	1.56
2925	1.47	12.92	16.62
2958	0.40	3.65	4.43
3030	0.017	0.194	0.259

Πίνακας 8 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας UL



Διάγραμμα 2: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων UL από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης

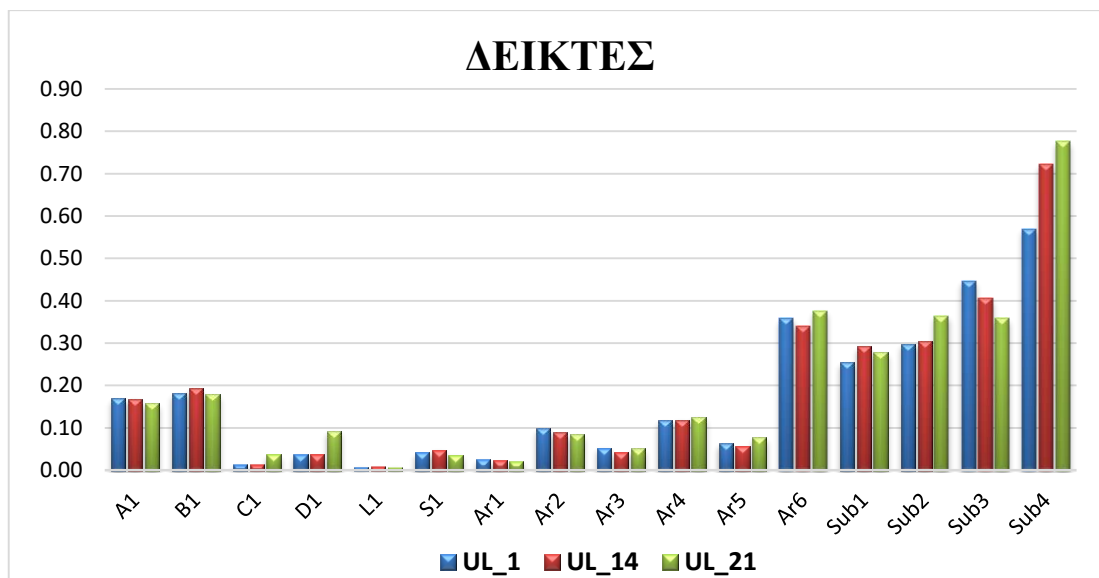
Συγκρίνοντας τις τιμές από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης με τις τιμές του λογισμικού Spectrum, παρατηρείται ομοίως αύξηση των μεθυλενίων στη περιοχή 2925 cm^{-1} , των μεθυλίων στα 2854 cm^{-1} και των αρωματικών στα 3030 cm^{-1} .

Από τη σύγκριση των μεθόδων, τα εμβαδά που προέκυψαν από τον αλγόριθμο είναι μεγαλύτερα για τα μεθύλια και τα μεθυλένια σε όλα τα δείγματα. Στην περιοχή των αρωματικών, τα εμβαδά από το λογισμικό Spectrum, εμφανίζουν ελάχιστα μεγαλύτερες τιμές.

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι δείκτες για όλα τα δείγματα.

Δείκτες	UL_1	UL_14	UL_21
A1	0.17	0.17	0.16
B1	0.18	0.19	0.18
C1	0.01	0.01	0.04
D1	0.04	0.04	0.09
L1	0.01	0.01	0.01
S1	0.04	0.05	0.04
Ar1	0.03	0.02	0.02
Ar2	0.10	0.09	0.08
Ar3	0.05	0.04	0.05
Ar4	0.12	0.12	0.13
Ar5	0.06	0.06	0.08
Ar6	0.36	0.34	0.38
Sub1	0.25	0.29	0.28
Sub2	0.30	0.30	0.36
Sub3	0.45	0.40	0.36
Sub4	0.57	0.72	0.78
Atot	3.74	31.26	44.83

Πίνακας 9: Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας UL



Διάγραμμα 3: Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος UL

4.1.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

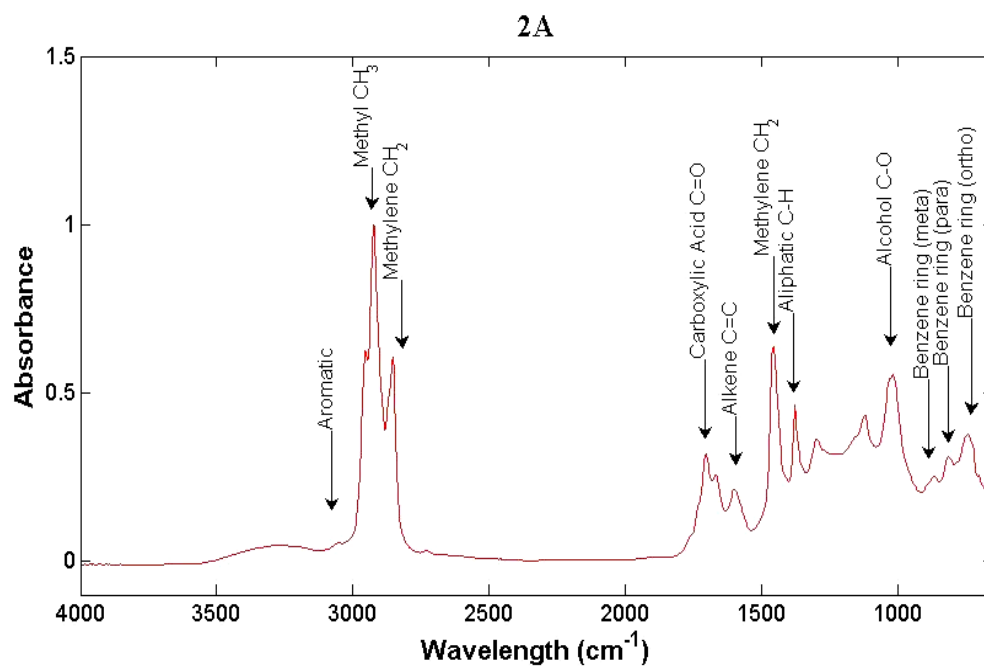
Από τους δείκτες που υπολογίστηκαν δεν υπάρχει κάποια σημαντική διακύμανση των τιμών μεταξύ των τριών δειγμάτων. Αρχικά, παρατηρείται ότι ο δείκτης των αρωματικών αυξάνεται, ενώ ο δείκτης των αλειφατικών μειώνεται. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε περιορισμό των μη διακλαδισμένων αλειφατικών δομών και στην αύξηση ολεφινικών ή/και αρωματικών δομών. Επιπλέον, μέσω της διαδικασίας της φωτοξείδωσης, μπορεί να υπάρξει καταστροφή των ναφθενικών δακτυλίων. Μια ελάχιστη μείωση παρατηρείται επίσης και στον δείκτη συμπύκνωσης αρωματικών, το οποίο οφείλεται είτε στην φωτοξείδωση ή και στην απώλεια των ελαφρότερων αρωματικών δομών. Ο δείκτης υποκατάστασης στα 750 cm^{-1} , εμφανίζει μια μικρή αύξηση σε αντίθεση με τους δείκτες στα 814 και 864 cm^{-1} , γεγονός το οποίο οφείλεται στην αποδόμηση των βαρύτερων και πιο πολύπλοκων δομών σε απλούστερες μορφές αρωματικών δακτυλίων με ενώσεις διάφορων υποκαταστατών [35].

4.2 Επεξεργασία της σειράς των δειγμάτων ρητινών PB_26

Τα δείγματα αυτής της σειράς είναι τα 2A, 1B, 2B και 1C της γεώτρησης PB_26 του Πρίνου, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ο ταμιευτήρας του Πρίνου θεωρείται στρωματωμένος, αποτελείται δηλαδή από διαφορετικά στρώματα σχηματισμών. Έτσι σε μικρές διαφορές βάθους είναι πιθανό να υπάρχουν διαφορετικά πετρέλαια. Για την συγκεκριμένη ομάδα των δειγμάτων ρητινών δεν αναμένεται ιδιαίτερη διαφορά στις τιμές των εμβαδών ή των δεικτών που θα υπολογιστούν, καθώς τα δείγματα προέρχονται από την ίδια διαδικασία διαχωρισμού.

4.2.1 Ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων στις αντίστοιχες κορυφές των δειγμάτων PB_26

Οι χαρακτηριστικές ομάδες που αναλύθηκαν παραπάνω, αποτυπώνονται ενδεικτικά στο φάσμα του δείγματος 2A, καθώς όλα τα δείγματα της συγκεκριμένης αλλά και των υπόλοιπων σειρών παρουσιάζουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες.



Εικόνα 29: Δείγμα 2A με χαρακτηριστικές ομάδες

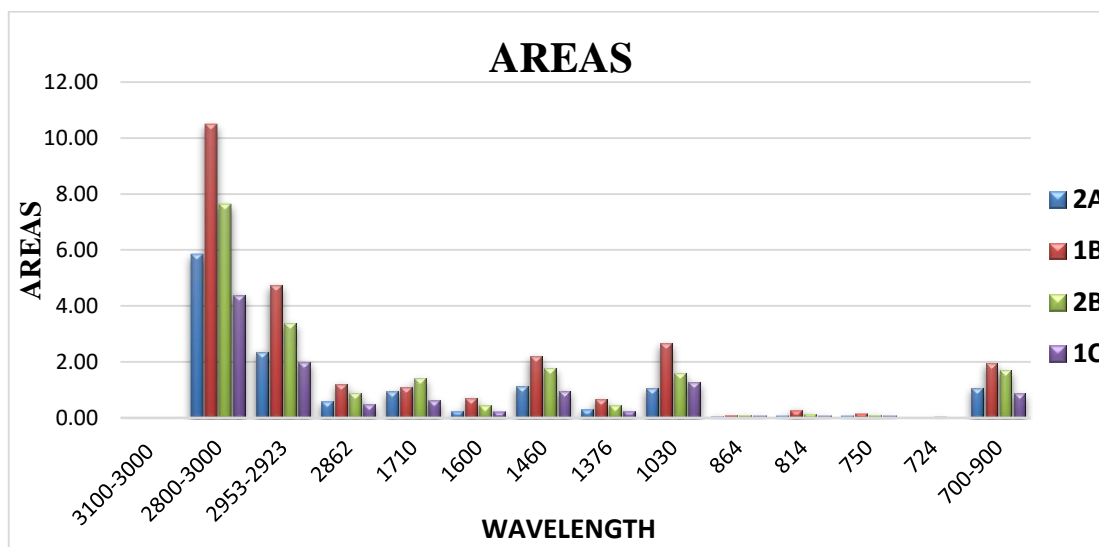
4.2.2 Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα PB_26

Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται τα εμβαδά διαιρεμένα με τις μάζες των δειγμάτων και το ραβδόγραμμα που ακολουθεί (διάγραμμα 4), παρουσιάζει μια σύγκριση μεταξύ των εμβαδών αυτών.

Κορυφές	Ομάδες	2A	1B	2B	1C
Μάζα (mg)		13.5	7.9	11.1	18
3100-3000	C-H Aromatic	0.01	0.02	0.02	0.01
2800-3000	CH ₂ -CH ₃	5.83	10.49	7.62	4.38
2953-2923	CH ₂ -CH ₃	2.34	4.74	3.38	1.98
2862	CH ₂	0.58	1.20	0.88	0.49
1710	C=O	0.93	1.09	1.40	0.61
1600	C=C	0.25	0.71	0.43	0.22
1460	CH ₂	1.12	2.19	1.75	0.96
1376	C-H	0.29	0.67	0.45	0.24
1030	C-O	1.05	2.64	1.59	1.26

864	Benzene ring (meta-substitute)	0.06	0.10	0.10	0.07
814	Benzene ring (para-substitute)	0.08	0.27	0.14	0.07
750	Benzene ring (ortho-substitute)	0.08	0.15	0.11	0.08
724	Benzene ring (mono-substitute)	0.01	0.02	0.04	0.00
700-900	Benzene ring (SUBSTITUTES)	1.06	1.93	1.68	0.87

Πίνακας 10 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PB_26



Διάγραμμα 4: Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά από το λογισμικό Spectrum της ομάδας PB_26

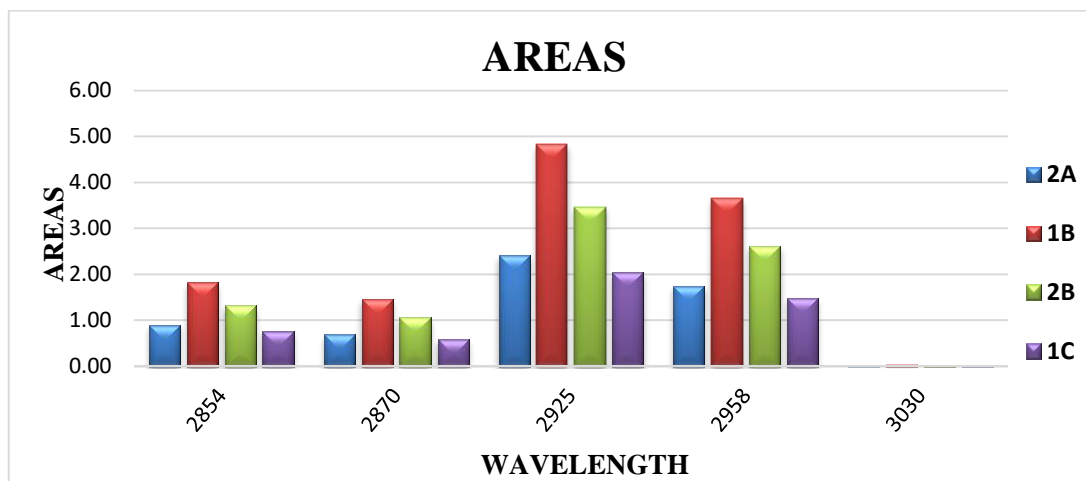
Σύμφωνα με τις τιμές της τυπικής απόκλισης που υπολογίστηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, παρατηρούνται διαφορές στα περισσότερα εμβαδά μεταξύ των δειγμάτων. Στις περιοχές απορρόφησης του φάσματος 1600 και 1460 cm^{-1} τα δείγματα 2A και 1C δεν παρουσιάζουν διαφορές. Επίσης όλα τα δείγματα, εκτός του 1B, δεν παρουσιάζουν διαφορές στις περιοχές 1376 και 700-900 cm^{-1} . Τα δείγματα δεν διαφέρουν ιδιαίτερα στα περισσότερα εμβαδά. Οι κύριες διαφορές που υπάρχουν είναι στις περιοχές των μεθυλίων, των μεθυλενίων και των αλκοολών. Τα εμβαδά στις περιοχές των βενζολικών δακτυλίων, παρουσιάζονται όμοια σε όλα τα δείγματα.

Με βάση τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης, συγκρίνονται μόνο τα εμβαδά μεταξύ των μεθυλίων, των μεθυλενίων και των αρωματικών στις περιοχές 2854, 2870, 2925, 2958 και 3030 cm^{-1} . Στον πίνακα 11 που ακολουθεί παρατίθενται οι κορυφές και τα εμβαδά, διαιρεμένα με τις αντίστοιχες μάζες των δειγμάτων, που προέκυψαν από το deconvolution, όπως και το αντίστοιχο ραβδόγραμμα (διάγραμμα 5).

Κορυφές	2A	1B	2B	1C
----------------	-----------	-----------	-----------	-----------

2854	0.90	1.83	1.32	0.77
2870	0.69	1.46	1.05	0.59
2925	2.41	4.82	3.46	2.04
2958	1.75	3.65	2.62	1.49
3030	0.01	0.04	0.01	0.01

Πίνακας 11 :Τιμές εμβαδών από λογάριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας PB_26



Διάγραμμα 5: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PB_26 μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης

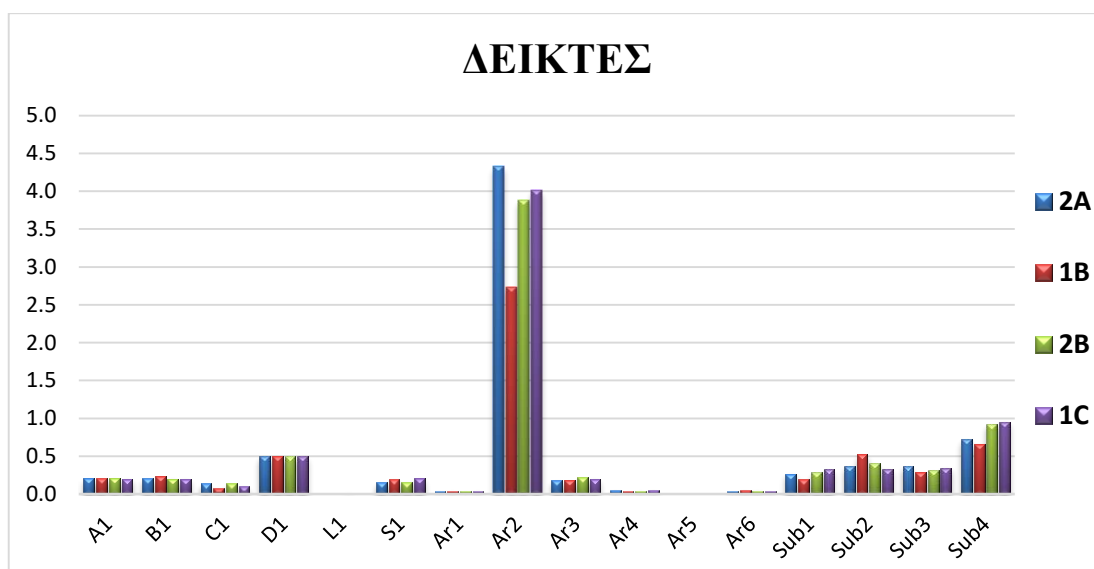
Συγκρίνοντας τους δύο τρόπους μέτρησης των εμβαδών για τις συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, φαίνεται ότι οι τιμές των εμβαδών από το λογισμικό Spectrum, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που προκύπτουν από τον αλγόριθμο. Παρ' όλα αυτά υπάρχει κάποια αναλογία στις τιμές, διότι παρατηρήθηκε ότι το δείγμα 1B έχει την μεγαλύτερη απορρόφηση, ακολουθεί το δείγμα 2B και 2A και τέλος με την μικρότερη απορρόφηση το δείγμα 1C και στους δύο τρόπους μέτρησης.

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι δείκτες για όλα τα δείγματα.

Δείκτες	2A	1B	2B	1C
A1	0.21	0.21	0.21	0.20
B1	0.21	0.23	0.20	0.20
C1	0.14	0.08	0.14	0.10
D1	0.50	0.50	0.50	0.50
L1	0.01	0.01	0.02	0.00

S1	0.15	0.19	0.15	0.21
Ar1	0.03	0.04	0.03	0.04
Ar2	4.33	2.73	3.88	4.01
Ar3	0.18	0.18	0.22	0.20
Ar4	0.04	0.03	0.04	0.05
Ar5	0.00	0.00	0.00	0.00
Ar6	0.04	0.05	0.04	0.04
Sub1	0.27	0.19	0.28	0.33
Sub2	0.36	0.52	0.41	0.33
Sub3	0.37	0.29	0.31	0.34
Sub4	0.72	0.65	0.92	0.95
Atot	6.79	13.79	10.25	5.99

Πίνακας 12 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας PB₂₆



Διάγραμμα 6: Ραβδόγραμμα με τους λόγους της ομάδας PB₂₆

4.2.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

Όπως παρατηρείται από το ραβδόγραμμα και τον πίνακα, οι περισσότεροι δείκτες κυμαίνονται στις ίδιες τιμές. Οι δείκτες που διαφοροποιούνται ελάχιστα είναι οι Ar2 και οι Sub. Ο δείκτης Ar2 ($700-900/1600\text{ cm}^{-1}$), παρουσιάζεται μεγαλύτερος στο δείγμα 2A, δηλώνοντας ότι το δείγμα περιέχει περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους σε σύγκριση με τα αρωματικά που περιέχουν δεσμούς C=C. Όσο αφορά τους δείκτες των υποκαταστατών Sub1, Sub3 και Sub4 παρατηρείται μικρότερη τιμή στο δείγμα 1B, συμπεραίνοντας ότι υπάρχει μείωση στο ποσοστό των βενζολικών

δακτυλίων με υποκαταστάτες, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αντίστροφα αποτελέσματα εμφανίζει ο δείκτης Sub2, κατά τον οποίο το ίδιο δείγμα έχει την μεγαλύτερη τιμή. Οι διαφορές που εντοπίστηκαν πιθανόν να οφείλονται στα διαφορετικά πετρέλαια σε διαφορετικά βάθη, καθώς η διαφορά μεταξύ τους είναι το βάθος γεώτρησης.

4.3 Επεξεργασία των δειγμάτων PA_35

Τα δείγματα αυτής της ομάδας είναι τα STO_C7_a, STO_C7_b, STO_s_C7 και STO_C5. Με βάση τις διαφορετικές διαδικασίες διαχωρισμού των δειγμάτων ρητινών αναμένονται διαφορές μεταξύ τους. Αρχικά στα δείγματα STO_C7_a και STO_C7_b περιμένουμε να έχουν παρόμοιες τιμές στα εμβαδά και στους λόγους που υπολογίζονται, καθώς προκύπτουν από την ίδια διαδικασία. Στο δείγμα STO_s_C7 τα αποτελέσματα είναι πιθανό να διαφέρουν σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα δείγματα, καθώς πραγματοποιήθηκε εκχύλιση Soxhlet πριν την απασφάλτωση με κ-επτάνιο. Το δείγμα έχει υποστεί περισσότερη επεξεργασία, έχοντας περάσει από δύο διαδικασίες διαχωρισμού και έχει μεγαλύτερη απώλεια συστατικών. Έτσι περιμένουμε τα εμβαδά που θα προκύψουν να είναι μικρότερα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Στο δείγμα STO_C5 αναμένεται να παρουσιαστούν μεγαλύτερες τιμές εμβαδών από τα υπόλοιπα δείγματα. Η απασφάλτωση του συγκεκριμένου δείγματος με κ-πεντάνιο, πραγματοποιήθηκε σε ήπιες συνθήκες, σε σύγκριση με τις συνθήκες απασφάλτωσης με κ-επτάνιο των υπόλοιπων δειγμάτων, με αποτέλεσμα να περιμένουμε μεγαλύτερες τιμές εμβαδών σε αυτό το δείγμα. Επιπλέον, όσο αφορά τους διαλύτες, το κ-επτάνιο έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το κ-πεντάνιο, και είναι γνωστό ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του διαλύτη καταβύθισης μειώνεται το ποσοστό των ασφατενίων και αυξάνεται το ποσοστό των ρητινών. Περιμένουμε λοιπόν, το δείγμα STO_C5 να παρουσιάσει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλκάνια λόγω της χρήσης πεντανίου ως διαλύτη.

4.3.1 Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα PA_35

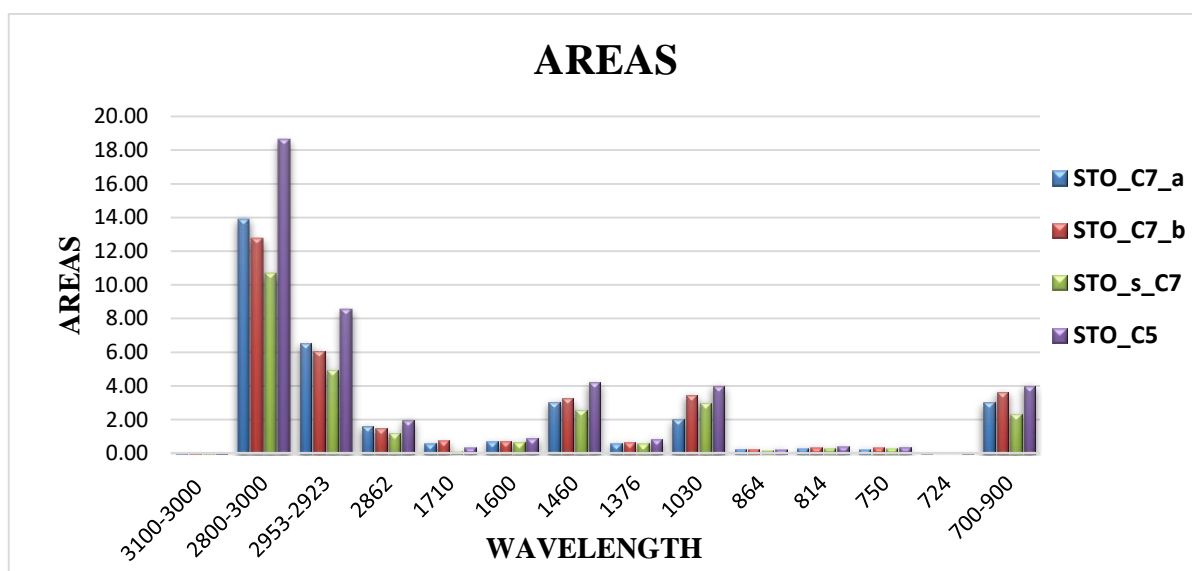
Τα εμβαδά που προέκυψαν από το λογισμικό Spectrum, διαιρεμένα με τις μάζες των δειγμάτων, παρατίθενται στον πίνακα 13. και στο ραβδόγραμμα που ακολουθεί (διάγραμμα 7), παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων με βάση τα κανονικοποιημένα εμβαδά.

Κορυφές	Ομάδες	STO_C7_a	STO_C7_b	STO_s_C7	STO_C5
Μάζα (mg)		3.3	5.9	7	4.3
3100-3000	C-H Aromatic	0.04	0.04	0.03	0.05
2800-3000	CH₂-CH₃	13.92	12.76	10.65	18.63
2953-2923	CH₂-CH₃	6.53	6.06	4.94	8.54
2862	CH₂	1.63	1.45	1.18	1.96
1710	C=O	0.59	0.76	0.12	0.35
1600	C=C	0.69	0.73	0.66	0.92
1460	CH₂	3.02	3.25	2.58	4.20
1376	C-H	0.59	0.66	0.56	0.85
1030	C-O	1.99	3.45	2.97	4.02
864	Benzene ring(meta-substitute)	0.26	0.27	0.14	0.25
814	Benzene ring(para-substitute)	0.31	0.37	0.28	0.42
750	Benzene ring(ortho-substitute)	0.25	0.35	0.30	0.38
724	Benzene ring(mono-substitute)	0.03	0.02	0.03	0.05
700-900	Benzene ring(SUBSTITUTES)	3.01	3.64	2.30	4.01

Πίνακας 13 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35

Από τον πίνακα παρατηρείται μια ομοιομορφία στις τιμές μεταξύ των δύο πρώτων δειγμάτων, η οποία οφείλεται στην ίδια επεξεργασία. Τα άλλα δύο δείγματα παρουσιάζουν διαφορές και μεταξύ τους αλλά και με τα δύο πρώτα. Οι κύριες

διαφορές παρατηρούνται στις περιοχές των μεθυλίων και των μεθυλενίων. Με βάση τις τιμές των τυπικών αποκλίσεων τα δείγματα STO_C7_a και STO_C7_b δεν παρουσιάζουν διαφορές. Τα άλλα δύο δείγματα διαφέρουν αρκετά σε όλες τις ομάδες εκτός από τις ομάδες καρβονυλίων στα 1710 cm^{-1} και τις ομάδες των βενζολικών δακτυλίων με υποκαταστάτες. Μεγάλη απόκλιση εμφανίζεται στις ομάδες μεθυλίων-μεθυλενίων, όπου οι τιμές των τριών πρώτων δειγμάτων (απασφάλτωση με κ-επτάνιο) είναι αρκετά μικρότερες από αυτές του δείγματος STO_C5. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι με τις διαδοχικές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις των δειγμάτων, καθώς και με τις έντονες συνθήκες απασφάλτωσης, υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια αλκανίων.



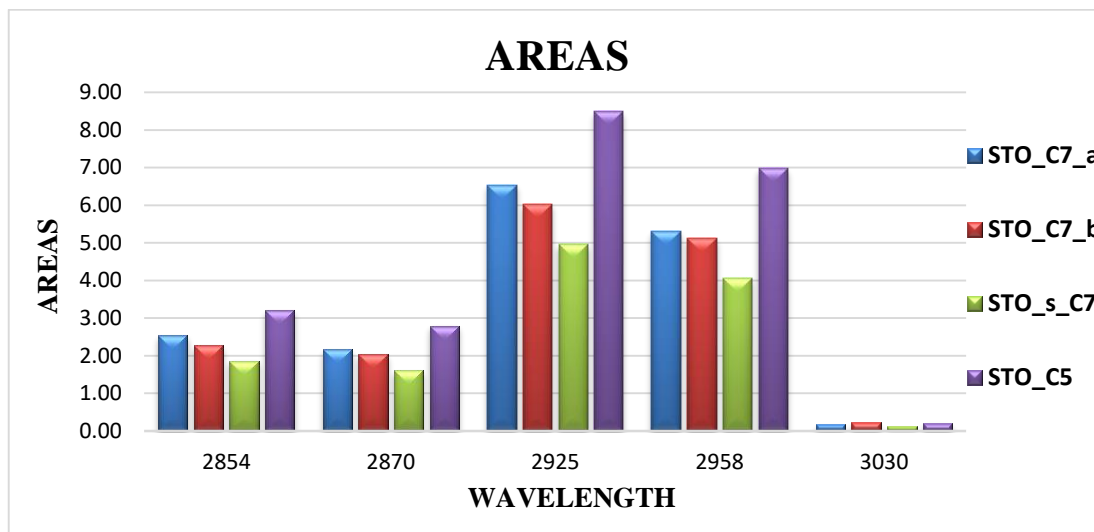
Διάγραμμα 7: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35 από το λογισμικό Spectrum

Τα εμβαδά για τις ομάδες μεθυλίων-μεθυλενίων και αρωματικών από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης παρουσιάζονται στον πίνακα 14. Παρατηρείται, όπως και με τις παραπάνω μετρήσεις, ότι τα πρώτα δυο δείγματα έχουν παρόμοιες τιμές. Επιπλέον, παρ' όλο που οι τιμές διαφέρουν στις δυο μεθόδους, τα εμβαδά παρουσιάζουν παρόμοια αύξηση ή μείωση.

Κορυφές	STO_C7_a	STO_C7_b	STO_s_C7	STO_C5
2854	2.53	2.27	1.86	3.21

2870	2.17	2.03	1.61	2.79
2925	6.54	6.03	4.96	8.48
2958	5.31	5.11	4.07	6.98
3030	0.18	0.22	0.12	0.21

Πίνακας 14 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης της ομάδας PA_35



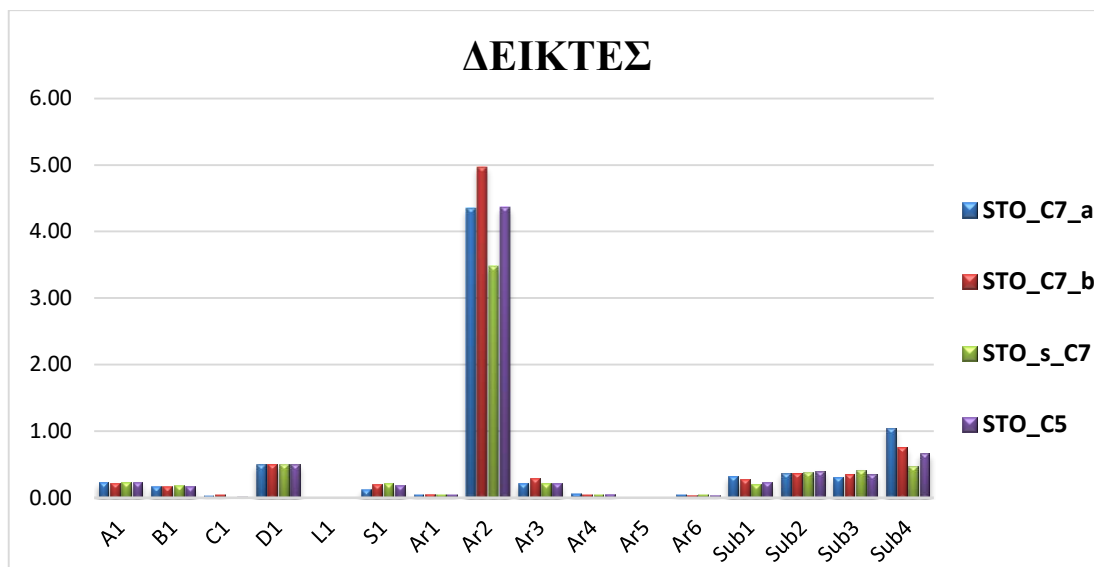
Διάγραμμα 8: Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά των δειγμάτων PA_35 μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης

Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται οι δείκτες για όλα τα δείγματα.

Δείκτες	STO_C7_a	STO_C7_b	STO_s_C7	STO_C5
A1	0.23	0.22	0.23	0.23
B1	0.16	0.17	0.18	0.17
C1	0.04	0.04	0.01	0.02
D1	0.50	0.50	0.50	0.50
L1	0.01	0.01	0.01	0.01
S1	0.12	0.20	0.22	0.18
Ar1	0.05	0.06	0.05	0.05
Ar2	4.35	4.97	3.48	4.36
Ar3	0.22	0.29	0.22	0.22
Ar4	0.06	0.05	0.05	0.05
Ar5	0.00	0.00	0.00	0.00
Ar6	0.04	0.04	0.05	0.04
Sub1	0.32	0.27	0.20	0.24
Sub2	0.37	0.37	0.38	0.40
Sub3	0.31	0.36	0.42	0.36

Sub4	1.04	0.76	0.48	0.67
-------------	------	------	------	------

Πίνακας 15 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας PA_35



Διάγραμμα 9: Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος PA_35

4.3.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων

Οι λόγοι που αξίζει να αναφερθούν είναι οι λόγοι των αρωματικών Ar2, Ar3 και των υποκαταστατών Sub1. Παρατηρείται ότι οι λόγοι του δείγματος STO_C7_b παρουσιάζουν διαφορές συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Επίσης, ο λόγος των καρβονυλίων (C1) και ο λόγος των αλκοολών (S1) όλων των δειγμάτων, παρουσιάζουν διαφορές.

4.4 Επεξεργασία των δειγμάτων DV

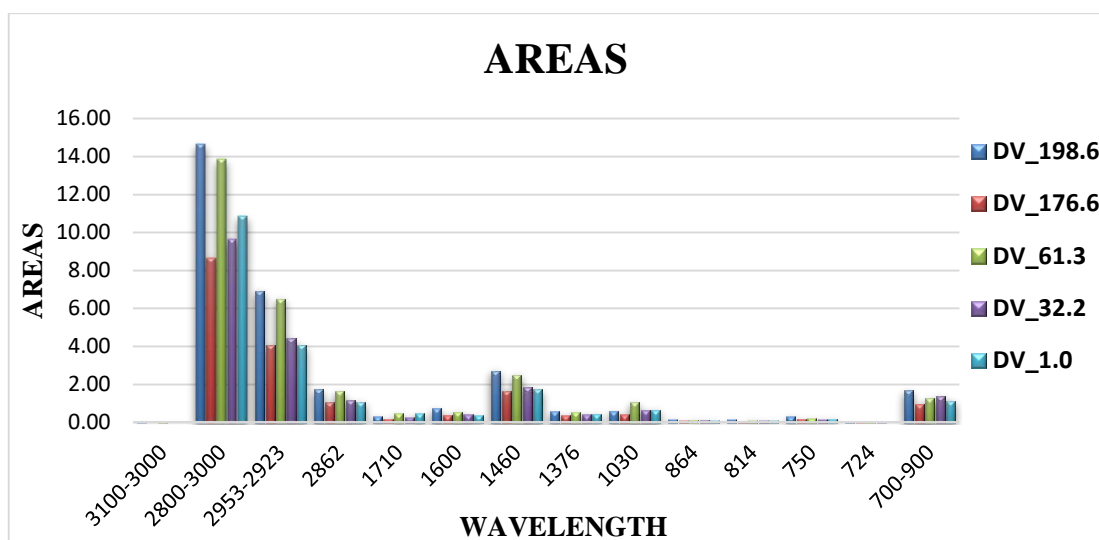
Τα δείγματα αυτής της σειράς είναι τα DV_198.6, DV_176.6, DV_61.3, DV_32.2 και DV_1.0 με μάζες 4.1, 4.7, 5, 5.9 και 4.6 αντίστοιχα. Λόγω των διαδοχικών εξατμίσεων και συμπίεσεων του δείγματος πετρελαίου, η σύσταση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου αλλάζει σε κάθε στάδιο διαφορετικής πίεσης. Έτσι αναμένεται σε πίεση ίση με την ατμοσφαιρική να έχει χαθεί μεγάλο ποσοστό των αλκανίων.

4.4.1 Υπολογισμός εμβαδών και δεικτών για τα δείγματα DV

Τα εμβαδά που μετρήθηκαν από το λογισμικό Spectrum παρατίθενται στον πίνακα παρακάτω.

Κορυφές	Χαρακτηριστικές Ομάδες	DV_198.6	DV_176.6	DV_61.3	DV_32.2	DV_1.0
Μάζα (mg)		4.1	4.7	5	5.9	4.6
3100-3000	C-H Aromatic	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
2800-3000	CH ₂ -CH ₃	14.64	8.67	13.83	9.64	10.83
2953-2923	CH ₂ -CH ₃	6.92	4.05	6.50	4.43	4.05
2862	CH ₂	1.75	1.04	1.63	1.14	1.08
1710	C=O	0.31	0.19	0.47	0.26	0.47
1600	C=C	0.72	0.38	0.56	0.41	0.37
1460	CH ₂	2.70	1.64	2.49	1.86	1.73
1376	C-H	0.57	0.36	0.52	0.40	0.45
1030	C-O	0.59	0.40	1.04	0.63	0.64
864	Benzene ring(meta-substitute)	0.17	0.10	0.12	0.14	0.11
814	Benzene ring(para-substitute)	0.17	0.10	0.12	0.14	0.11
750	Benzene ring(ortho-substitute)	0.31	0.18	0.21	0.17	0.18
724	Benzene ring(mono-substitute)	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02
700-900	Benzene ring(SUBSTITUTES)	1.67	0.95	1.24	1.39	1.12

Πίνακας 16 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV



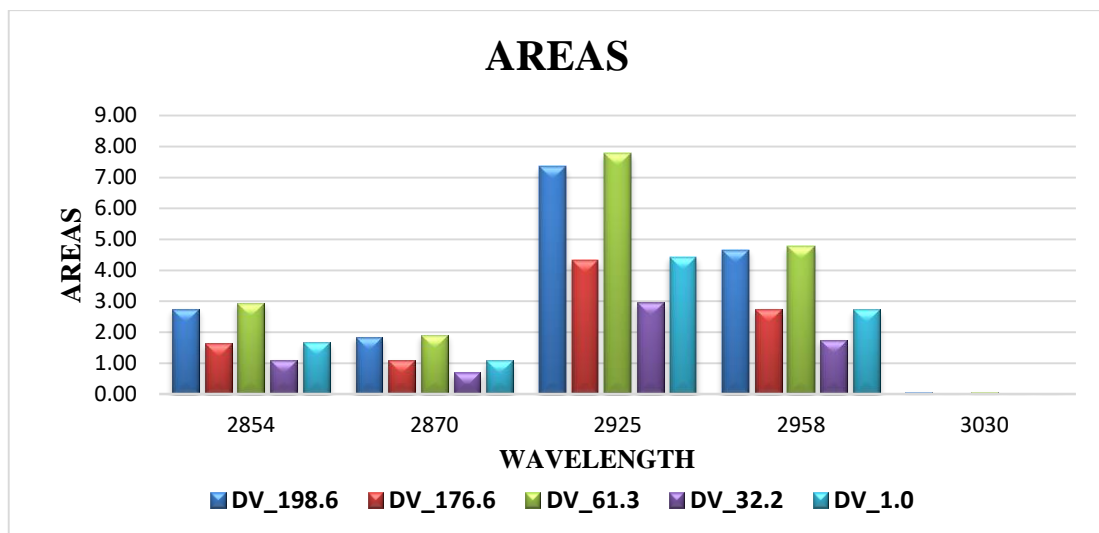
Διάγραμμα 10: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV από το λογισμικό Spectrum

Από τις τιμές των εμβαδών και των τυπικών αποκλίσεων παρατηρούνται αποκλίσεις στις ομάδες των μεθυλίων και των μεθυλενίων. Σε αυτές τις ομάδες τα δείγματα που δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους είναι τα δείγματα DV_176.6 και DV_32.2. Επίσης, στην περιοχή 1460 cm^{-1} έχουμε ομοιότητες μεταξύ των δειγμάτων DV_198.6 και DV_61.3, αλλά διαφέρουν από τα υπόλοιπα δείγματα, των οποίων οι τιμές δεν διαφέρουν. Στην περιοχή των αλκοολών στα 1030 cm^{-1} , παρατηρείται αύξηση των εμβαδών από την αρχική στην ατμοσφαιρική πίεση με μεγάλη όμως απόκλιση του δείγματος DV_61.3. Γενικά, παρατηρούμε μείωση των τιμών των αλκανίων από την πίεση 198.6 bar μέχρι την ατμοσφαιρική (1 bar), γεγονός που οφείλεται στην απώλεια αλκανίων μέσω των διαδοχικών εξατμίσεων και συμπίεσεων του δείγματος.

Ο πίνακας και το ραβδόγραμμα που ακολουθούν παρουσιάζουν τα εμβαδά που προέκυψαν από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης.

Κορυφές	DV_198.6	DV_176.6	DV_61.3	DV_32.2	DV_1.0
2854	2.75	1.63	2.95	1.11	1.67
2870	1.84	1.09	1.91	0.69	1.09
2925	7.36	4.32	7.78	2.95	4.43
2958	4.66	2.75	4.76	1.75	2.73
3030	0.06	0.04	0.07	0.03	0.04

Πίνακας 17: Τιμές εμβαδών της ομάδας DV από αλγόριθμο αποσυνέλιξης



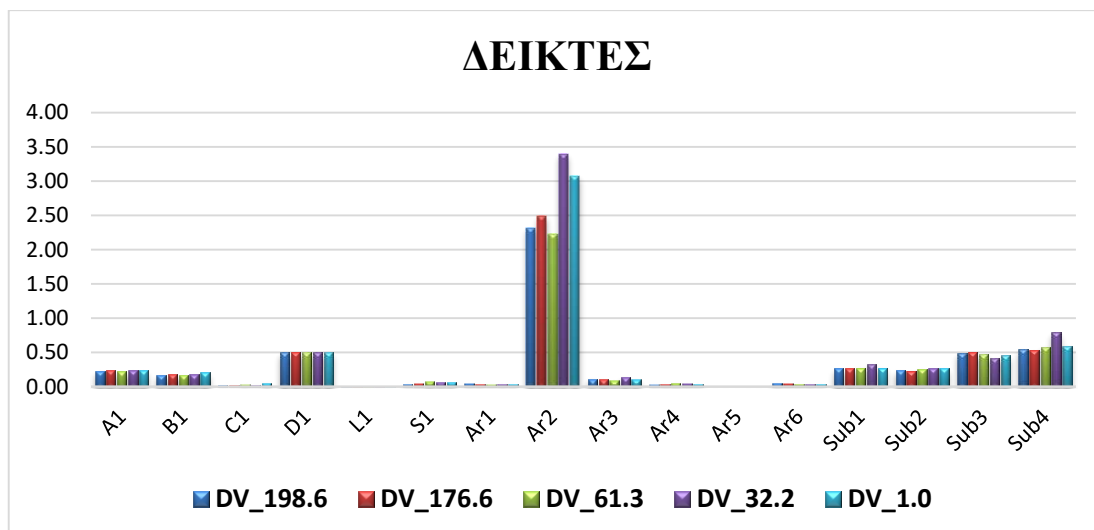
Διάγραμμα 11: Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά των δειγμάτων DV μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης

Τα εμβαδά παρουσιάζουν παρόμοιες διακυμάνσεις από δείγμα σε δείγμα, δίνοντας διαφορές και μεγαλύτερες τιμές αρωματικών , σε σύγκριση με το Spectrum.

Στον πίνακα 18 παρατίθενται οι δείκτες των δειγμάτων.

Δείκτες	DV_198.6	DV_176.6	DV_61.3	DV_32.2	DV_1.0
A1	0.23	0.24	0.22	0.24	0.24
B1	0.17	0.18	0.17	0.18	0.21
C1	0.02	0.02	0.03	0.03	0.05
D1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
L1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S1	0.04	0.05	0.08	0.07	0.07
Ar1	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04
Ar2	2.32	2.49	2.22	3.40	3.07
Ar3	0.11	0.11	0.09	0.14	0.10
Ar4	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04
Ar5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ar6	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04
Sub1	0.27	0.26	0.27	0.32	0.27
Sub2	0.24	0.23	0.26	0.26	0.27
Sub3	0.49	0.50	0.47	0.41	0.46
Sub4	0.55	0.53	0.58	0.79	0.60

Πίνακας 18 : Υπολογισμός των δεικτών της ομάδας DV



Διάγραμμα 12: Ραβδόγραμμα με τους λόγους κάθε δείγματος DV

4.4.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Ο δείκτης που εμφανίζει την μεγαλύτερη διαφορά είναι ο Ar2. Ενώ οι λόγοι των πρώτων 3 δειγμάτων δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική διακύμανση, διαφέρουν από τις τιμές των δειγμάτων στις μικρές πιέσεις. Ο δείκτης αρωματικότητας, δηλαδή, αυξάνεται καθώς προχωράμε στην ατμοσφαιρική πίεση. Επίσης, παρατηρείται απόκλιση του δείγματος DV_1 σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, ως προς τους λόγους B1 (δείκτης διακλαδισμένων αλυσίδων) και C1 (δείκτης καρβονυλίων), και απόκλιση όλων των δειγμάτων μεταξύ τους, ως προς τον δείκτη αλκοολών S1, που παρατηρήθηκε και από τον υπολογισμό των δειγμάτων.

4.5 Επεξεργασία των δειγμάτων σε μορφή δισκίων KBr (Pellets)

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση μερικών δειγμάτων ρητινών, υπό μορφή δισκίων KBr. Τα αποτελέσματα των δισκίων συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση εσωτερικής ανάκλασης σε κελί ATR.

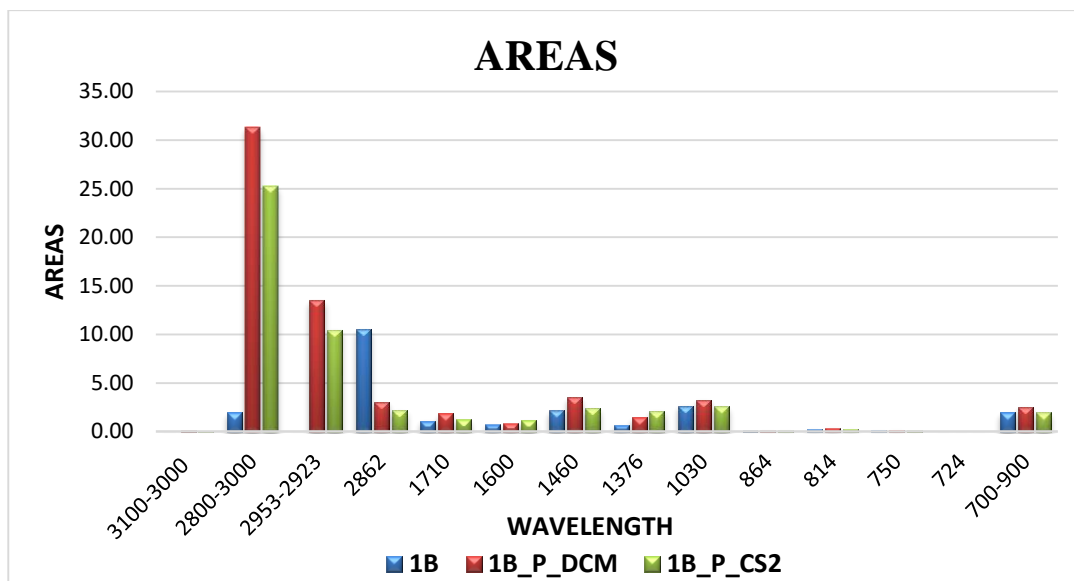
4.5.1 Επεξεργασία των δειγμάτων 1B και 2B σε μορφή δισκίων KBr της σειράς PB_26

Τα δείγματα 1B και 2B της σειράς PB_26, μετά την ανάλυσή τους σε κελί ATR, αναλύθηκαν υπό μορφή δισκίων KBr. Το πρώτο μισό των δειγμάτων μετατράπηκε σε δισκίο με διχλωρομεθάνιο, ενώ το δεύτερο μισό με διθειάνθρακα. Τα εμβαδά που προέκυψαν από τα δισκία KBr μέσω του λογισμικού Spectrum παρατίθενται στον πίνακα 19.

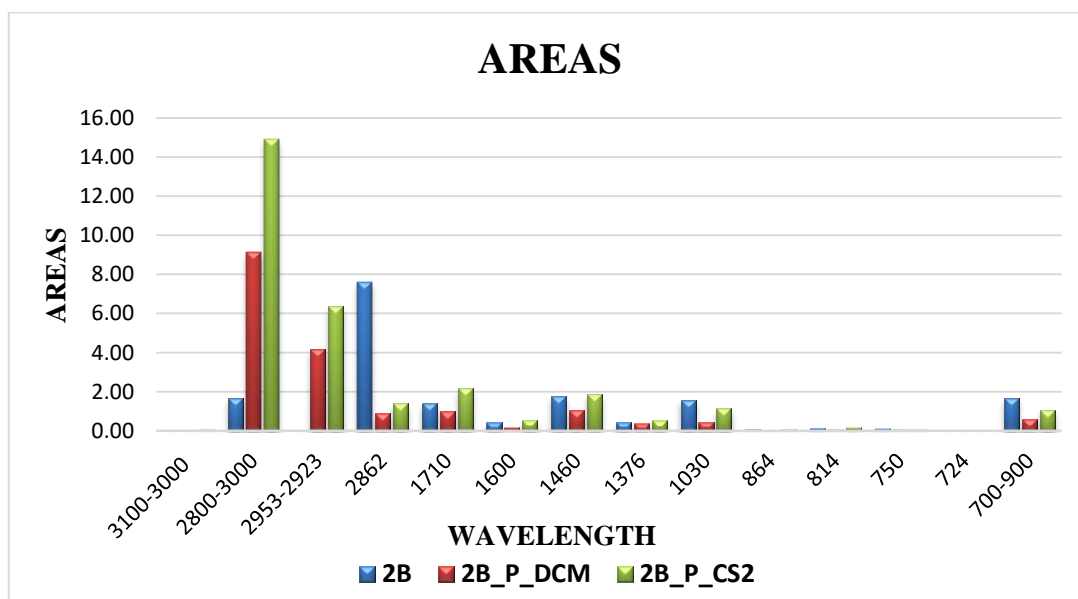
Κορυφές	1B	1B_P_DCM	1B_P_CS2	2B	2B_P_DCM	2B_P_CS2
Μάζα	7.9	2.5	2.5	11.1	5	5
3100-3000	0.02	0.09	0.08	0.04	0.03	0.05
2800-3000	1.93	31.33	25.23	1.68	9.12	14.88
2953-2923	0.02	13.54	10.47	0.02	4.15	6.35
2862	10.49	3.05	2.23	7.62	0.90	1.38
1710	1.09	1.86	1.23	1.40	0.97	2.17
1600	0.71	0.83	1.17	0.43	0.16	0.54
1460	2.19	3.54	2.42	1.75	1.05	1.85
1376	0.67	1.47	2.12	0.45	0.38	0.52
1030	2.64	3.26	2.58	1.59	0.45	1.15
864	0.10	0.14	0.13	0.10	0.05	0.09
814	0.27	0.36	0.27	0.14	0.07	0.15
750	0.15	0.16	0.11	0.11	0.05	0.07
724	0.02	0.04	0.03	0.04	0.01	0.03
700-900	1.93	2.53	1.93	1.68	0.62	1.06

Πίνακας 19 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PB_26 (ATR-KBr)

Από τον πίνακα παρατηρείται ότι τα δισκία εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερες τιμές στα εμβαδά που σχετίζονται με τις ομάδες μεθυλίων και μεθυλενίων και μικρές διαφορές στα υπόλοιπα εμβαδά. Παρακάτω παρατίθενται δύο ραβδογράμματα, ένα για κάθε δείγμα.



Διάγραμμα 13: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος 1B από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)

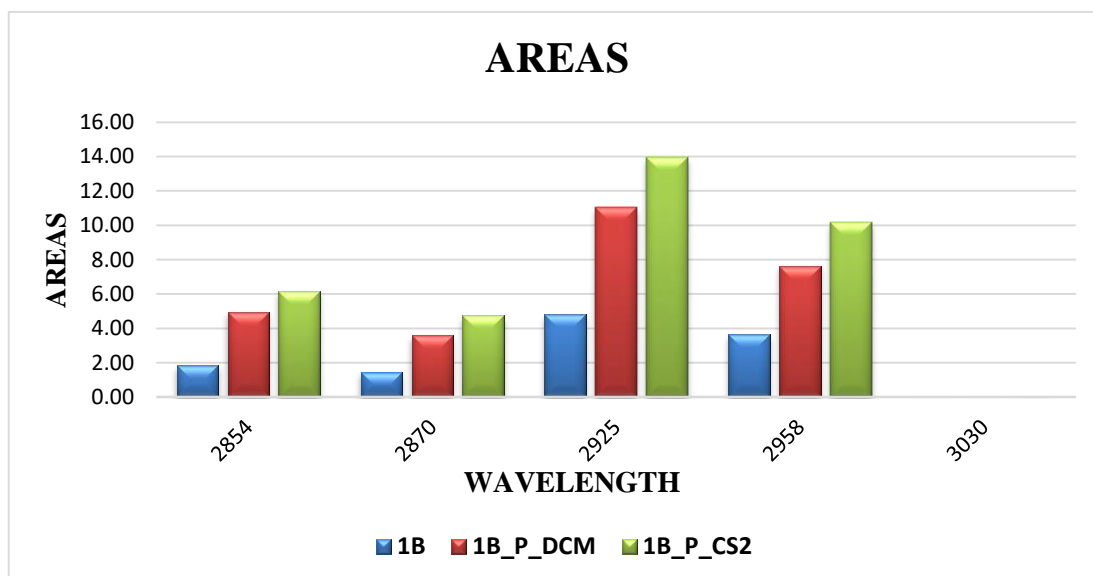


Διάγραμμα 14: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος 2B από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)

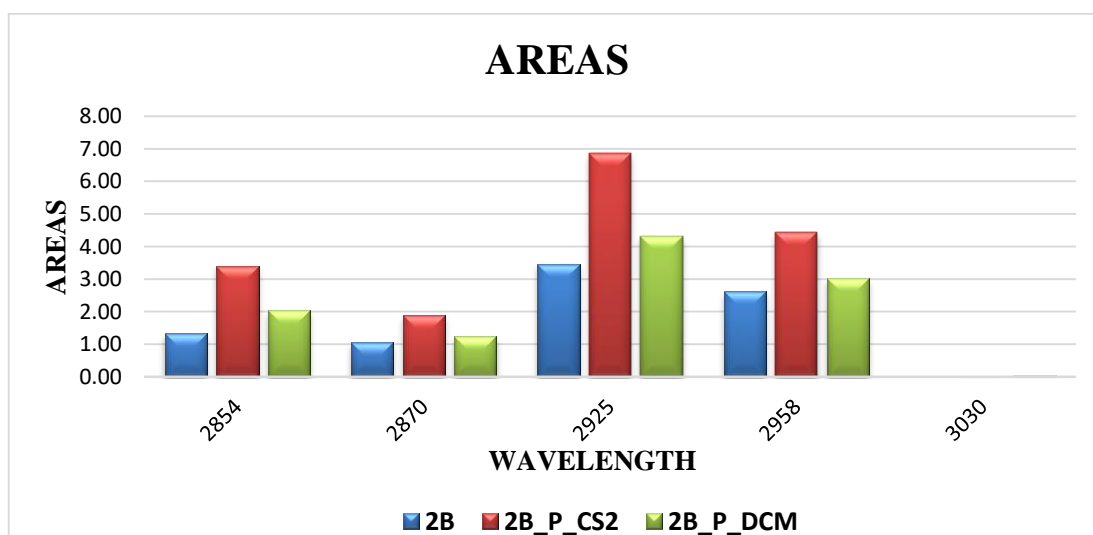
Συγκρίνοντας τις τιμές των εμβαδών του πίνακα 19 με αυτές του πίνακα 20, με τις τιμές δηλαδή που προέκυψαν από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης, παρατηρείται παρόμοια αύξηση στις ίδιες ομάδες αλλά και στην ομάδα αρωματικών και για τα δύο δείγματα.

Κορυφές	1B	1B_P_DCM	1B_P_CS2	2B	2B_P_CS2	2B_P_DCM
2854	1.83	4.94	6.17	1.32	3.40	2.03
2870	1.46	3.61	4.76	1.05	1.90	1.23
2925	4.82	11.04	13.95	3.46	6.87	4.31
2958	3.65	7.63	10.19	2.62	4.43	3.03
3030	0.04	0.05	0.06	0.01	0.03	0.03

Πίνακας 20 : Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης των δειγμάτων PB₂₆ (ATR-KBr)



Διάγραμμα 15: Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά του δείγματος 1B μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης (ATR-KBr)

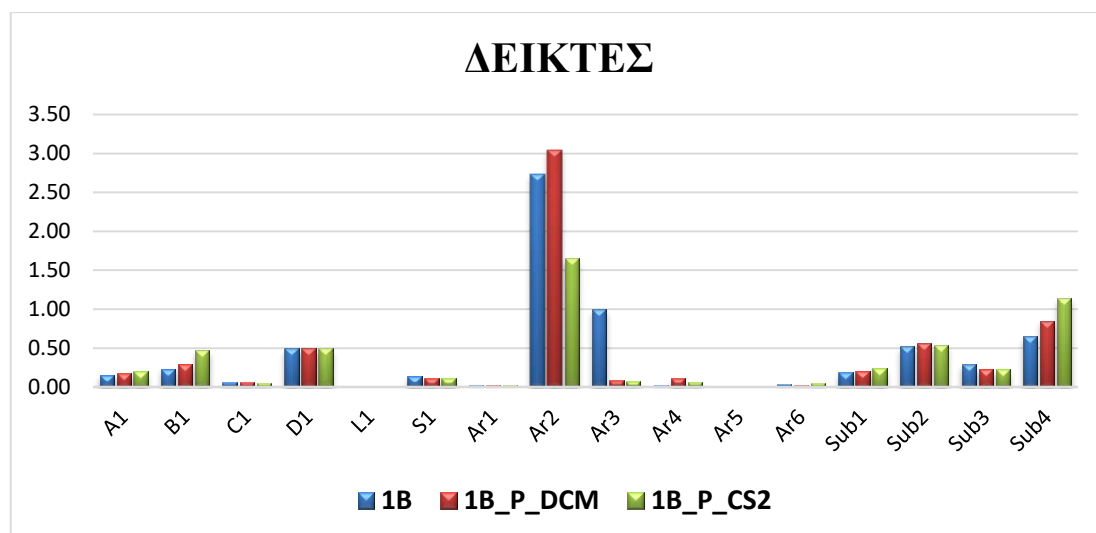


Διάγραμμα 16: Ραβδόγραμμα με τα εμβαδά του δείγματος 2B μέσω του αλγόριθμου αποσυνέλιξης (ATR-KBr)

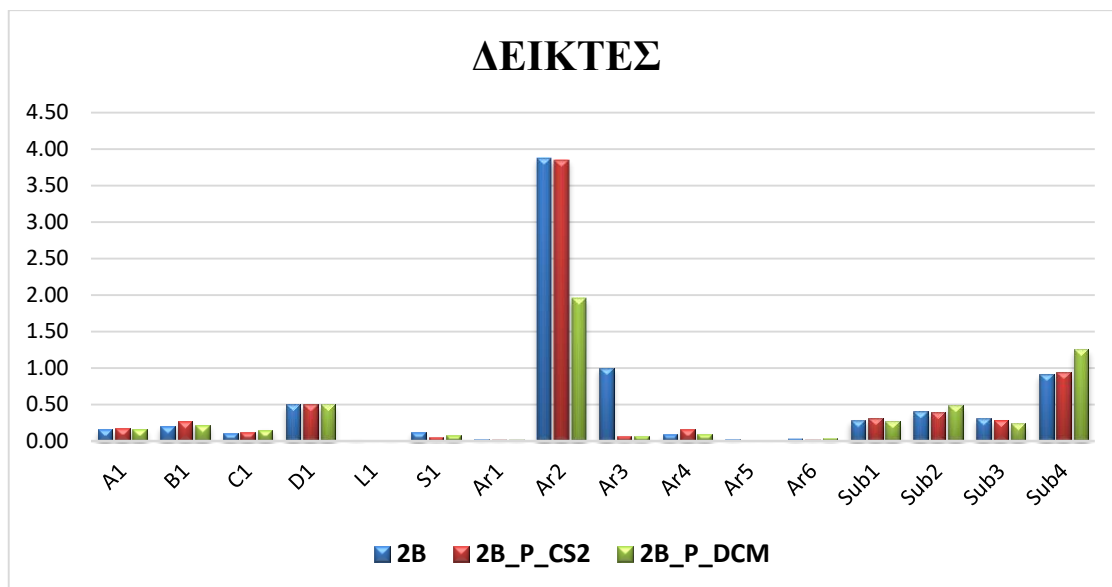
Όσο αφορά τους δείκτες που υπολογίστηκαν, δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ του αρχικού δείγματος και των δισκίων.

Δείκτες	1B	1B_P_DCM	1B_P_CS2	2B	2B_P_CS2	2B_P_DCM
A1	0.16	0.18	0.20	0.16	0.17	0.17
B1	0.23	0.29	0.47	0.20	0.26	0.22
C1	0.06	0.07	0.05	0.10	0.12	0.15
D1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
L1	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
S1	0.14	0.12	0.11	0.12	0.05	0.08
Ar1	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
Ar2	2.73	3.04	1.65	3.88	3.85	1.96
Ar3	1.00	0.08	0.08	1.00	0.07	0.07
Ar4	0.03	0.11	0.06	0.09	0.16	0.10
Ar5	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Ar6	0.04	0.03	0.05	0.03	0.02	0.04
Sub1	0.19	0.21	0.24	0.28	0.32	0.27
Sub2	0.52	0.56	0.54	0.41	0.39	0.48
Sub3	0.29	0.23	0.23	0.31	0.29	0.24
Sub4	0.65	0.85	1.13	0.92	0.94	1.25
Atot	18.36	28.23	22.75	13.63	8.24	14.29

Πίνακας 21: Υπολογισμός δεικτών PB_26 (ATR-KBr)



Διάγραμμα 17 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους του δείγματος 1B(ATR-KBr)



Διάγραμμα 18 : Ραβδόγραμμα με τους λόγους του δείγματος 2B(ATR-KBr)

4.5.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων

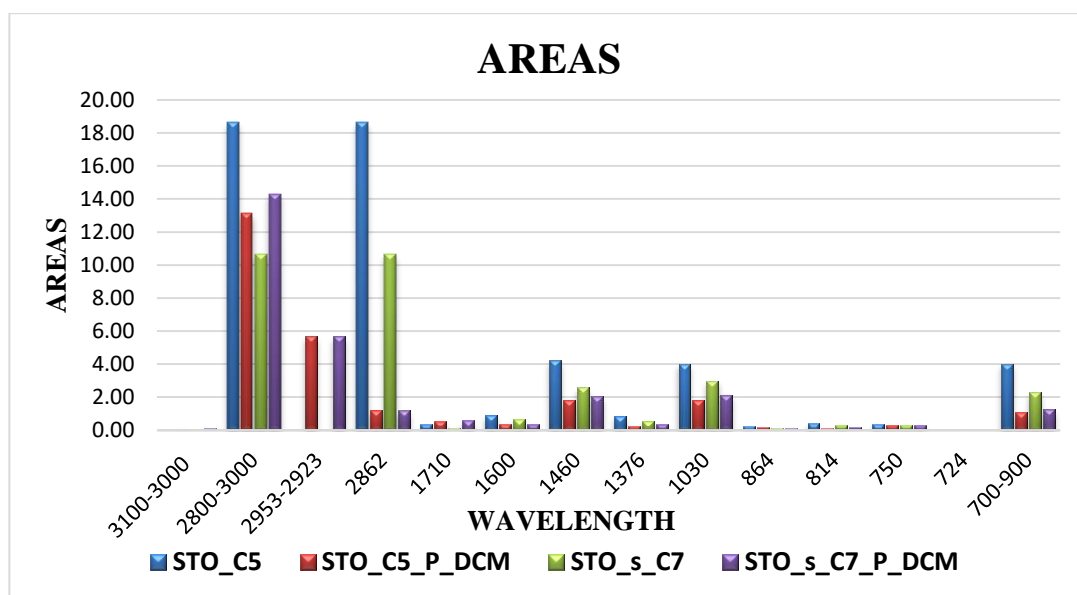
Το συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει από την σύγκριση των αρχικών δειγμάτων με τα αντίστοιχα δισκία είναι ότι παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στα εμβαδά των μεθυλίων και μεθυλενίων, μεταξύ των αναλύσεων. Οι λόγοι δεν έδειξαν κάποια σημαντική διακύμανση, εκτός από τους δείκτες αρωματικών Ar3 και Ar2, σε αντίθεση με τα εμβαδά που παρουσίασαν μεγάλη αύξηση στα δισκία.

4.5.3 Επεξεργασία των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 σε μορφή δισκίων KBr της σειράς PA_35

Τα δείγματα της σειράς PA_35 που μετατράπηκαν σε δισκία είναι τα STO_C5 και STO_s_C7. Αυτή τη φορά, και στα δύο δείγματα χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο για την κατασκευή δισκίων. Τα εμβαδά που προκύπτουν από το λογισμικό Spectrum παρατίθενται στον πίνακα 22 και από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης, στον πίνακα 23.

Κορυφές	STO_C5	STO_C5_P_DCM	STO_s_C7	STO_s_C7_P_DCM
Μάζα (mg)	4.3	2.5	7	5
3100-3000	0.05	0.09	0.03	0.11
2800-3000	18.63	13.14	10.65	14.30
2953-2923	0.05	5.67	0.03	5.67
2862	18.63	1.19	10.65	1.19
1710	0.35	0.53	0.12	0.60
1600	0.92	0.36	0.66	0.34
1460	4.20	1.79	2.58	2.03
1376	0.85	0.25	0.56	0.37
1030	4.02	1.78	2.97	2.13
864	0.25	0.16	0.14	0.14
814	0.42	0.15	0.28	0.15
750	0.38	0.26	0.30	0.31
724	0.05	0.01	0.03	0.01
700-900	4.01	1.06	2.30	1.26

Πίνακας 22: Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων PA_35(ATR-KBr)

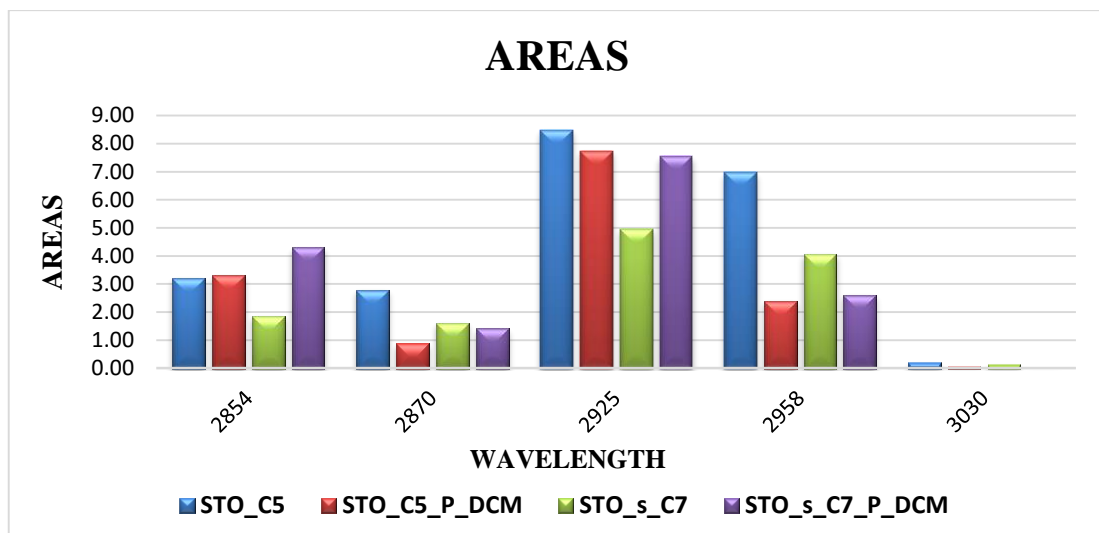


Διάγραμμα 19: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)

Όπως παρατηρείται και από τους δύο πίνακες, οι τιμές των εμβαδών στις περιοχές των μεθυλίων και των μεθυλενίων παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Από το Spectrum φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλη αύξηση στην περιοχή $2953-2923\text{ cm}^{-1}$ και σημαντική μείωση στην περιοχή 2862 cm^{-1} . Η μείωση στην συγκεκριμένη περιοχή εμφανίζεται και με τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης, σε αντίθεση με την περιοχή $2953-2923\text{ cm}^{-1}$ που με βάση τον αλγόριθμο τα δισκία παρουσιάζουν μικρότερες τιμές εμβαδών. Επίσης διαφορές παρουσιάζονται και στις περιοχές των καρβονυλίων, και των αλκοολών, σύμφωνα με τις τυπικές αποκλίσεις των εμβαδών.

Κορυφές	STO_C5	STO_C5_P_DCM	STO_s_C7	STO_s_C7_P_DCM
2854	3.21	3.30	1.86	4.31
2870	2.79	0.88	1.61	1.42
2925	8.48	7.73	4.96	7.55
2958	6.98	2.40	4.07	2.62
3030	0.21	0.06	0.12	0.00

Πίνακας 23: Τιμές εμβαδών από αλγόριθμο αποσυνέλιξης των δειγμάτων PA_35 (ATR-KBr)

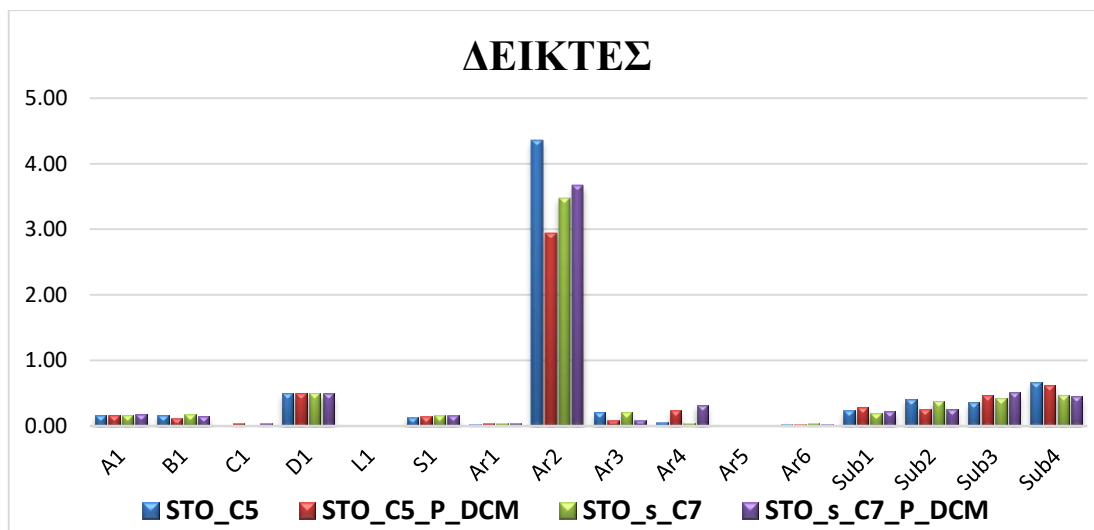


Διάγραμμα 20: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7 από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης (ATR-KBr)

Ο πίνακας 24 περιέχει τους λόγους των δειγμάτων, οι οποίοι παρουσιάζονται και στο ραβδόγραμμα 21.

Δείκτες	STO_C5	STO_C5_P_DCM	STO_s_C7	STO_s_C7_P_DCM
A1	0.17	0.17	0.17	0.19
B1	0.17	0.12	0.18	0.15
C1	0.01	0.04	0.01	0.05
D1	0.50	0.50	0.50	0.50
L1	0.01	0.00	0.01	0.01
S1	0.13	0.15	0.16	0.16
Ar1	0.03	0.05	0.04	0.05
Ar2	4.36	2.94	3.48	3.66
Ar3	0.22	0.08	0.22	0.09
Ar4	0.05	0.24	0.05	0.32
Ar5	0.00	0.01	0.00	0.01
Ar6	0.03	0.03	0.04	0.03
Sub1	0.24	0.29	0.20	0.23
Sub2	0.40	0.25	0.38	0.26
Sub3	0.36	0.46	0.42	0.51
Sub4	0.67	0.62	0.48	0.45
Atot	30.12	12.15	18.33	12.96

Πίνακας 24: Υπολογισμός δεικτών PA_35 (ATR-KBr)



Διάγραμμα 21: Ραβδόγραμμα με τους λόγους των δειγμάτων STO_C5 και STO_s_C7(ATR-KBr)

Αν και τα δισκία των δύο δειγμάτων μεταξύ τους συμπίπτουν, αν συγκριθούν με τα αντίστοιχα δείγματα που αναλύθηκαν στο κελί ATR παρατηρούνται διαφορές σε αρκετούς λόγους. Στο δείγμα STO_C5 οι λόγοι που διαφέρουν είναι οι S1, Ar1 και Ar2, στο δείγμα STO_s_C7 είναι οι A1, Ar4 και Ar6 ενώ και στα δύο παρουσιάζονται διαφορές στους λόγους B1, C1, Ar3, Ar5 και Sub2 μεταξύ των δύο τεχνικών. Γενικά, στα συγκεκριμένα δισκία οι απορροφήσεις ξεκινάνε από αρνητικές τιμές, όπως παρατηρείται και στα φάσματα που παρουσιάζονται στο παράρτημα, και τα φάσματα από τον αλγόριθμο δεν συμπίπτουν με τα πειραματικά. Το γεγονός αυτό πιθανό να οφείλεται σε κάποιες ρωγμές που θα υπήρχαν στα δισκία και δεν παρατηρήθηκαν κατά την ανάλυση. Η συγκεκριμένη ανάλυση των δισκίων δεν μπορούμε να πούμε ότι είναι αντιπροσωπευτική της μεθόδου.

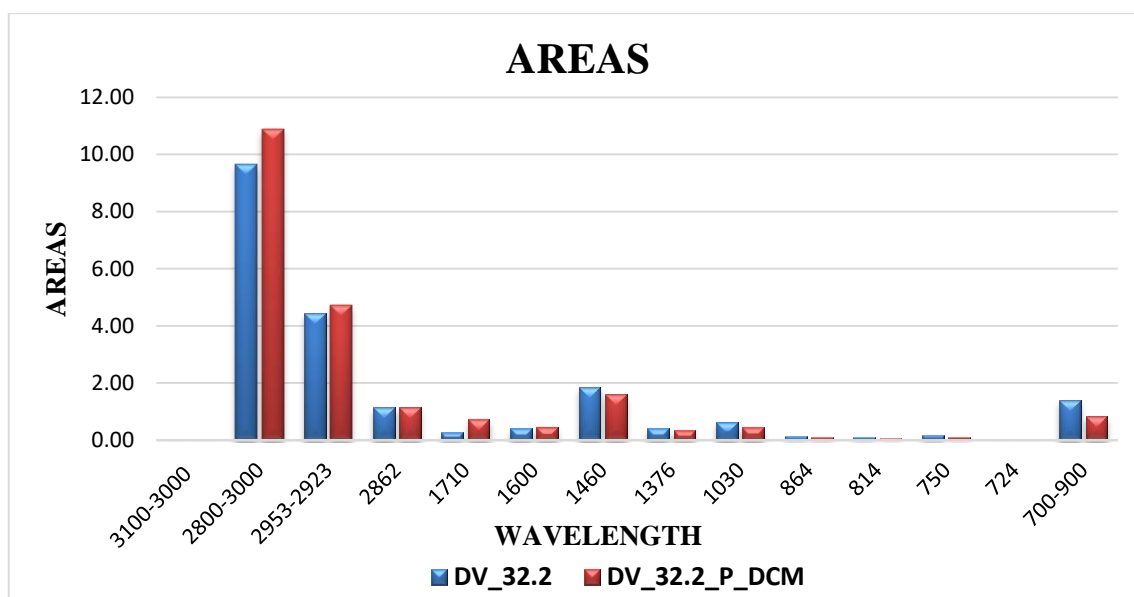
4.5.4 Επεξεργασία του δείγματος DV_32.2 σε μορφή δισκίων KBr της σειράς DV

Το δείγμα που μετατράπηκε σε δισκίο είναι το δείγμα DV_32.2 της σειράς DV. Η κατασκευή του δισκίου και σε αυτή την περίπτωση έγινε με χρήση διχλωρομεθανίου.

Τα αποτελέσματα του λογισμικού με τις τιμές των εμβαδών παρουσιάζονται στον πίνακα 25, ενώ του αλγορίθμου στον πίνακα 26.

Κορυφές	DV_32.2	DV_32.2_P_DCM
Μάζα	5.9	5
3100-3000	0.02	0.02
2800-3000	9.64	10.89
2953-2923	0.02	4.72
2862	9.64	1.13
1710	0.26	0.72
1700	0.26	0.72
1600	0.41	0.46
1460	1.86	1.60
1376	0.40	0.32
1030	0.63	0.43
870	0.14	0.11
864	0.14	0.11
814	0.11	0.08
750	0.17	0.10
743	0.17	0.10
724	0.02	0.01
700-900	1.39	0.83

Πίνακας 25 : Κανονικοποιημένα εμβαδά των δειγμάτων DV (ATR-KBr)

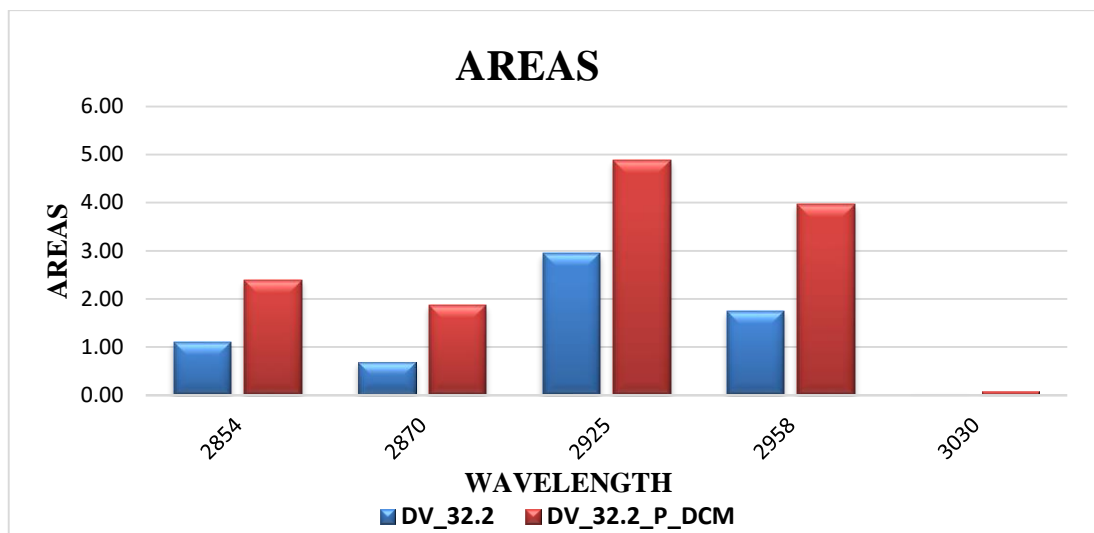


Διάγραμμα 22: Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος DV_32.2 από το λογισμικό Spectrum (ATR-KBr)

Όπως παρατηρείται και από τους δύο πίνακες, οι τιμές των εμβαδών στις περιοχές των μεθυλίων και των μεθυλενίων παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Από το Spectrum φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλη αύξηση στην περιοχή $2953-2923\text{ cm}^{-1}$ και σημαντική μείωση στην περιοχή 2862 cm^{-1} του δισκίου σε σύγκριση με την ανάλυση στο κελί ATR, οι οποίες διαφορές παρουσιάζονται και από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης. Επιπλέον, υπάρχει απόκλιση στις τιμές των περιοχών απορρόφησης στα 1710 και 1030 cm^{-1} . Από τον πίνακα εμβαδών του αλγορίθμου, παρουσιάζονται διαφορές μεταξύ των δύο τεχνικών ανάλυσης και στην περιοχή των αρωματικών στα 3030 cm^{-1} .

Κορυφές	DV_32.2	DV_32.2_P_DCM
2854	1.11	2.39
2870	0.69	1.88
2925	2.95	4.89
2958	1.75	3.97
3030	0.03	0.07

Πίνακας 26 : Εμβαδά κάθε κορυφής διαιρεμένα με τις μάζες των δειγμάτων DV (ATR-KBr)

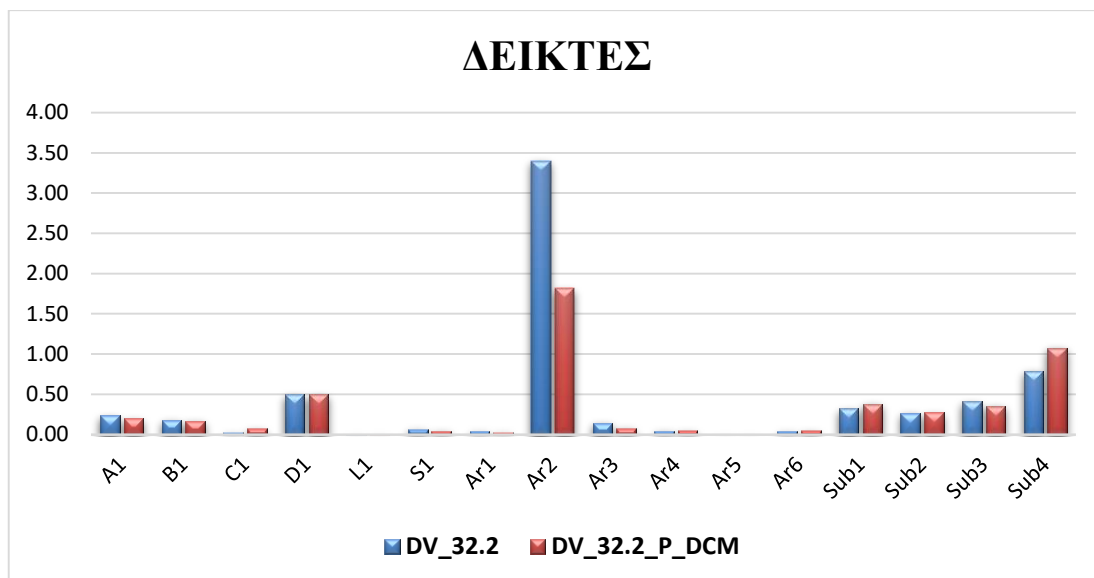


Διάγραμμα 23 : Ραβδόγραμμα με τα κανονικοποιημένα εμβαδά του δείγματος DV_32.2 από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης (ATR-KBr)

Οι λόγοι που υπολογίστηκαν και για τις δύο αναλύσεις, παρουσιάζονται στον πίνακα 27 και δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους.

Δείκτες	DV_32.2	DV_32.2_P_DCM
A1	0.17	0.20
B1	0.18	0.17
C1	0.02	0.07
D1	0.50	0.50
L1	0.01	0.01
S1	0.05	0.04
Ar1	0.03	0.03
Ar2	3.40	1.82
Ar3	0.14	0.08
Ar4	0.05	0.05
Ar5	0.00	0.00
Ar6	0.03	0.05
Sub1	0.32	0.38
Sub2	0.26	0.27
Sub3	0.41	0.35
Sub4	0.79	1.07

Πίνακας 27: Υπολογισμός δεικτών DV (ATR-KBr)



Διάγραμμα 24: Ραβδόγραμμα με τον λόγους του δείγματος DV_32.2 (ATR-KBr)

4.6 Συμπεράσματα από την σύγκριση των αναλύσεων ATR και δισκίων KBr

Συγκρίνοντας τα αρχικά δείγματα με τα δείγματα υπό μορφή δισκίων, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στα εμβαδά των δειγμάτων. Σε όλα τα δείγματα, τα εμβαδά από την ανάλυση των δισκίων παρουσιάζουν σημαντική αύξηση ή μείωση στις περιοχές των μεθυλίων και μεθυλενίων, στην περιοχή των καρβονυλίων, των αλκοολών αλλά και των αρωματικών στα 3030 cm^{-1} και με τους δύο τρόπους μέτρησης των εμβαδών (λογισμικό Spectrum - αλγόριθμος αποσυνέλιξης). Όσο αφορά τους δείκτες που υπολογίστηκαν, σύμφωνα με την τυπική απόκλιση, διαφορές παρατηρούνται στους δείκτες A1, C1, S1, Ar2, Ar3 και Ar6. Παρόλο που έχουμε το ίδιο δείγμα στις δύο τεχνικές, παρατηρούνται αρκετές διαφορές μεταξύ τους. Από το γεγονός αυτό μπορεί να ειπωθεί ότι η μέθοδος των δισκίων παρεκκλίνει από την μέθοδο εσωτερικής ανάκλασης.

4.7 Συμπεράσματα για την χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)

Από τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος FTIR είναι μια εξαιρετική μέθοδος για την ανάλυση του κλάσματος ρητινών του πετρελαίου. Τα αναλυτικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η τεχνική της φασματοσκοπίας FTIR μπορεί – υπό προϋποθέσεις - να εντοπίσει διαφορές ανάμεσα σε ίδιας φύσης δείγματα πετρελαίου, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην συνολική κατανόηση της σύστασης των σύνθετων πετρελαϊκών μιγμάτων. Η ανάλυση των δειγμάτων ρητινών έδειξε διαφορές τόσο μεταξύ των δειγμάτων όσο και ανάμεσα στις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ **The Chemistry and Technology of Petroleum**, Fifth Edition, James G. Speight
- ² **Ορυκτά Καύσιμα**, Νικόλαος Πασαδάκης, Πολυτεχνείο Κρήτης
- ³ **Οργανική γεωχημική μελέτη σχηματισμών της Ζακύνθου**, Διπλωματική εργασία, Κουκουνα Άννα
- ⁴ **SARA Separation and Determination of Concentration Levels of Some Heavy Metals in Organic Fractions of Nigerian Crude Oil**, I.Muhammad¹ * N. Tijjani² , I.J. Dioha² , A. Musa² , H. Sale² and A.M. Lawal³ ¹Department of Chemistry, Zamfara State College of Education Maru
- ⁵ **Petroleum Resins : Separation, character, and role in petroleum**, Simon I. Andersen and James G. Speight
- ⁶ **The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields**, M.F. Ali*, M.H. Alqam, Department of Chemistry, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia Accepted 19 November 1999
- ⁷ <https://en.wikipedia.org/wiki/Micelle> (Last access 25/9/2016)
- ⁸ **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**, Edited by Oliver C., Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami, Alan G. Marshall
- ⁹ https://el.wikiversity.org/wiki/%CE%99%CE%B4%CE%B9%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B5%CF%82_%CE%BC%CE%B7_%CE%B7%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD_%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CE%BB%CF%85%CE%BC%CE%AC%CF%84%CF%89%CE%BD (Last access 25/9/2016)
- ¹⁰ <http://www.whatischemistry.unina.it/en/micella.html> (Last access 20/9/2016)
- ¹¹ **Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins**, Juan Murgich, Jesus Rodriguez M., and Yosslen Aray, Fuel Energy
- ¹² **Asphaltenes: Fundamentals and Applications**, Maite Subirana, Eric Y. Sheu
Springer Science & Business Media, 29 Ιουν 2013
- ¹³ **SARA Separation and Determination of Concentration Levels of Some Heavy Metals in Organic Fractions of Nigerian Crude Oil**, I.Muhammad N. Tijjani , I.J. Dioha , A. Musa , H. Sale and A.M. Lawal, 2013
- ¹⁴ **Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis** by Narve Aske

-
- ¹⁵ <http://www.enggcyclopedia.com/2011/01/carbon-content/> (Last access 18/9/2016)
- ¹⁶ **The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil**, S. Akmaz, O. Iscan, M. A. Gurkaynak, and M. Yasar, Department of Chemical Engineering, University of Istanbul, Avcilar, Istanbul, Turkey,
- ¹⁷ **Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues**; Tissot, B. Editions Technip: Paris, France, 1984.
- ¹⁸ **Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry**, Christine A. Hughey, Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall, Kuangnan Qian, Winston K. Robbins
- ²⁰ **Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία**, Αθ. Βαλαβανίδης, 2008
- ²¹ <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1>
(Last access 10/8/2016)
- ²² **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, Barbara H. Stuart, University of Technology, Sydney, Australia
- ²³ **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**, John C. Coates Consulting, Newtown, USA
- ²³ http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Organic_Chemistry/Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy (Last access 28/11/2016)
- ²⁵ <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B5%CF%84%CE%B1%CF%83%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CF%83%CE%BC%CF%8C%CF%82%CE%A6%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%B9%CE%AD>
(Last access 22/8/2016)
- ²⁶ <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (Last access 5/7/2016)
- ²⁷ **Quantitative analysis using ATR-FTIR Spectroscopy**, Simon Boyd, Jonah Kirkwood, Agilent Technologies, Inc.
- ²⁸ http://www.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf (Last access 5/8/2016)
- ²⁹ <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk8/intro.html> (Last access 5/8/2016)
-

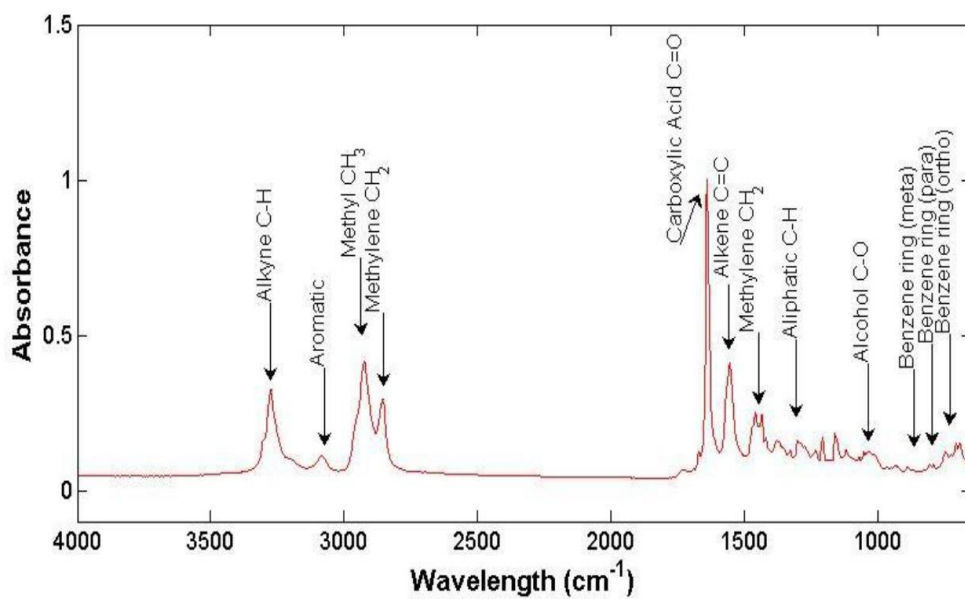
-
- ³⁰ **Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques**, Roberto R. Coelho, I. Hovell, Marisa B. de Mello Monte, A. Middea, A. Lopes de Souza, Rio de Janeiro, RJ, Abril de 2006
- ³¹ **Characterization of heavy distillation cuts using Φουριέ Transform Infrared Spectrometry : Proof of Concept**, M.C.Sanchez-Lemus, F.F.Schoeggel, S.D. Taylor, S.I. Andersen, M.M. Mapolelo, S.C. Mahavadi and H.W. Yarranton, Energy Fuels 2016
- ³² **Μεταπτυχιακή διατριβή : Βιοδιέγερση ενδογενών αποδομητών πετρελαίου με υλικά χαμηλού κόστους**, Δρυγιαννάκη Ηλέκτρα, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015
- ³³ **Comparison by Φουριέ transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens**, J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, J. Kistera, 2001
- ³⁴ http://openclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/ENV-POL105/prototype_template_TEI%20%CE%A4%CE%95%CE%A7%CE%9D%CE%99%CE%9A%CE%95%CE%A3%20%CE%91%CF%80%CE%BF%CF%81%CF%81%CF%8D%CF%80%CE%B1%CE%BD%CF%83%CE%B7%CF%82%20%CE%95%CE%94%CE%91%CE%A6%CE%A9%CE%9D%20%CE%9A%CE%91%CE%99%20%CE%98%CE%91%CE%9B%CE%91%CE%A3%CE%A3%CE%A9%CE%9D-%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%201.pdf,
(Last access 28/11/2016)
- ³⁵ **The comparison of two heavy fuel oils in composition and weathering pattern, based on IR, GC-FID and GC-MS analyses: Application to the Prestige wreckage**, R. Fernandez-Varela, J.M. Andrade, S. Muniategui, D. Pradaa, F. Ramirez-Villalobos, 2009

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

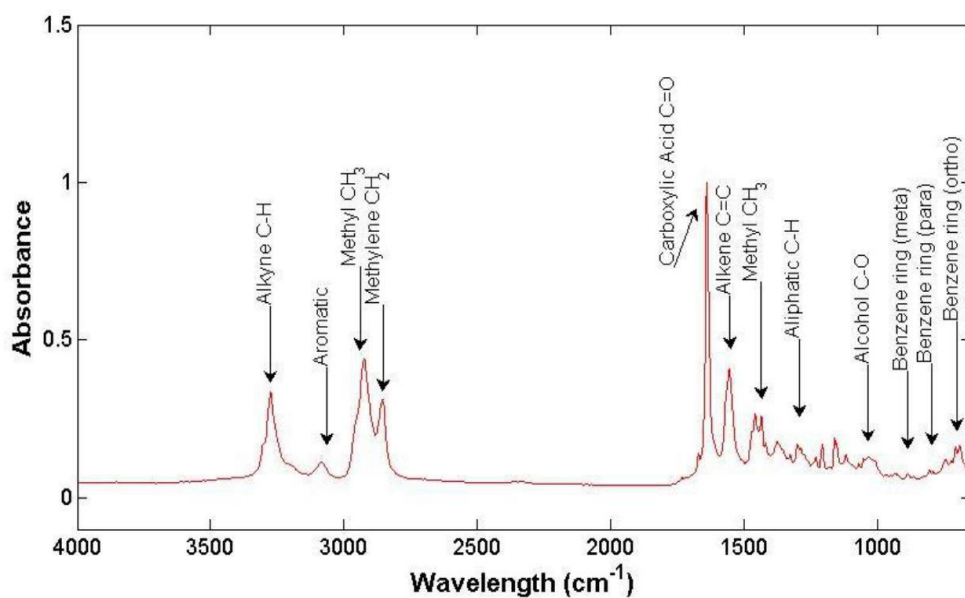
Παρουσίαση των φασμάτων των δειγμάτων ρητινών, που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική, με τις χαρακτηριστικές ομάδες.

- Σειρά βιοαποδομημένων δειγμάτων UL

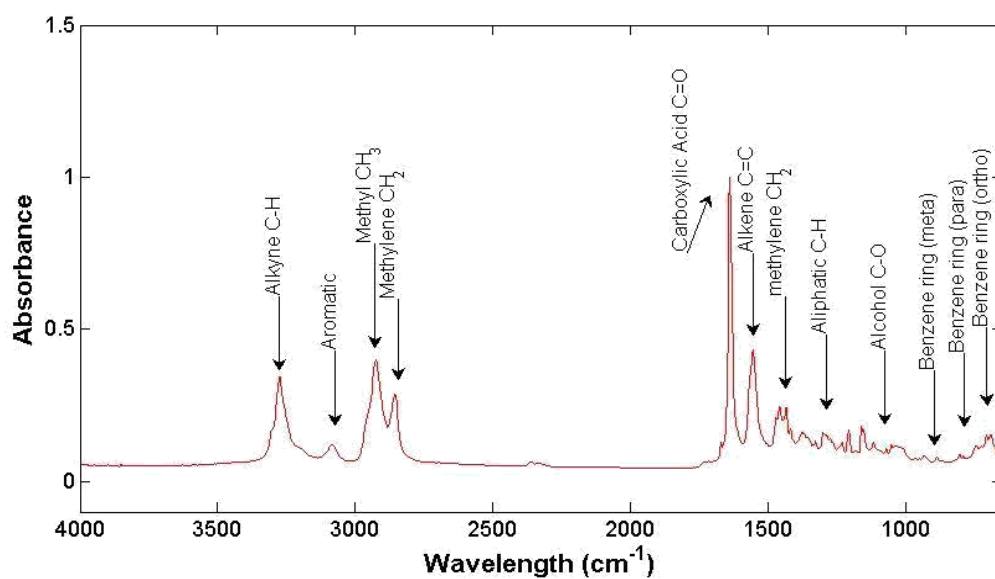
UL 1



UL 14

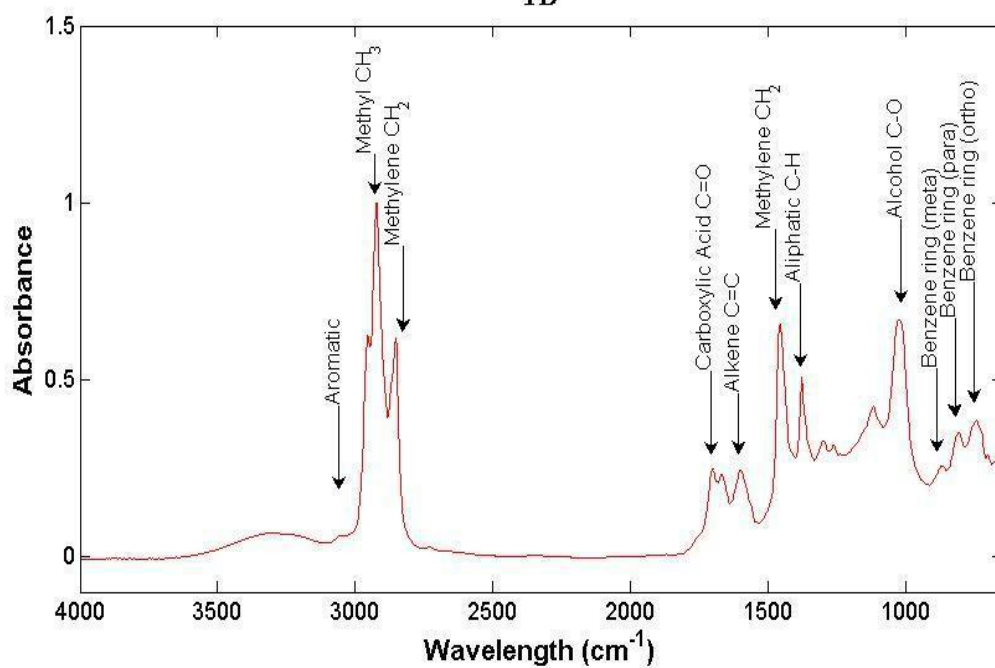


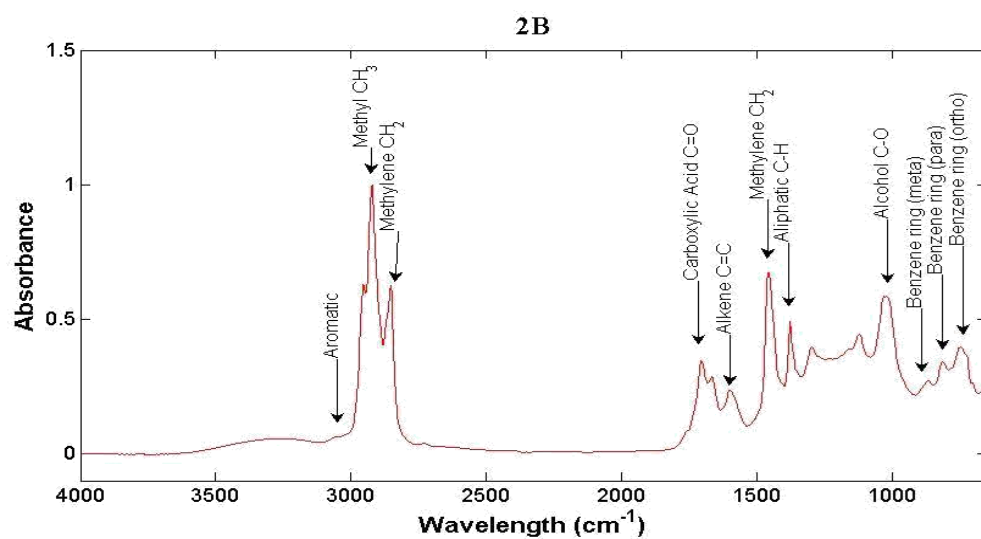
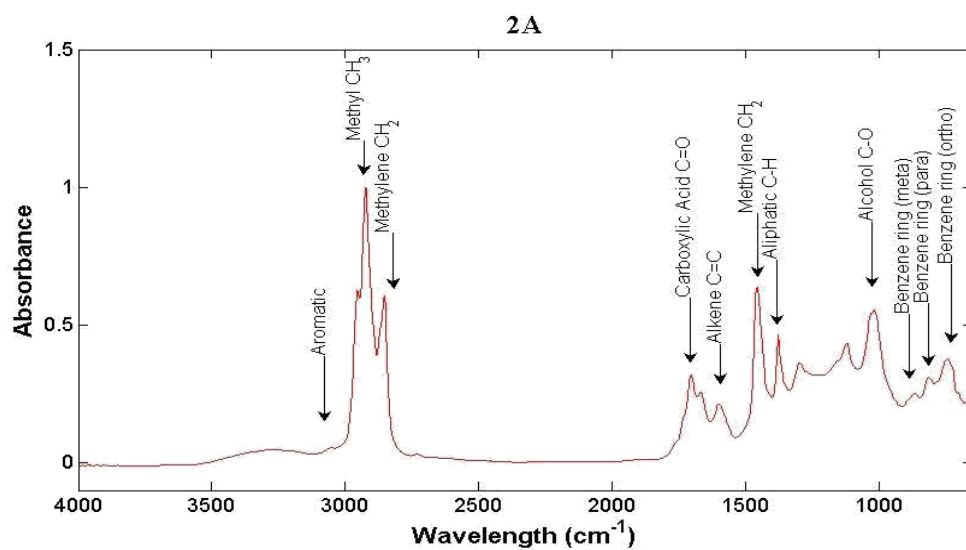
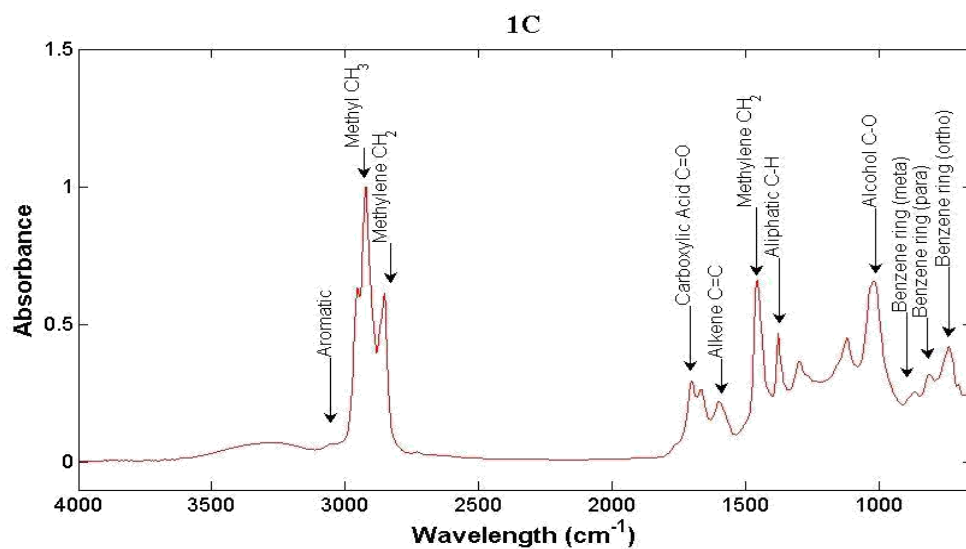
UL 21



- Σειρά δειγμάτων PB_26

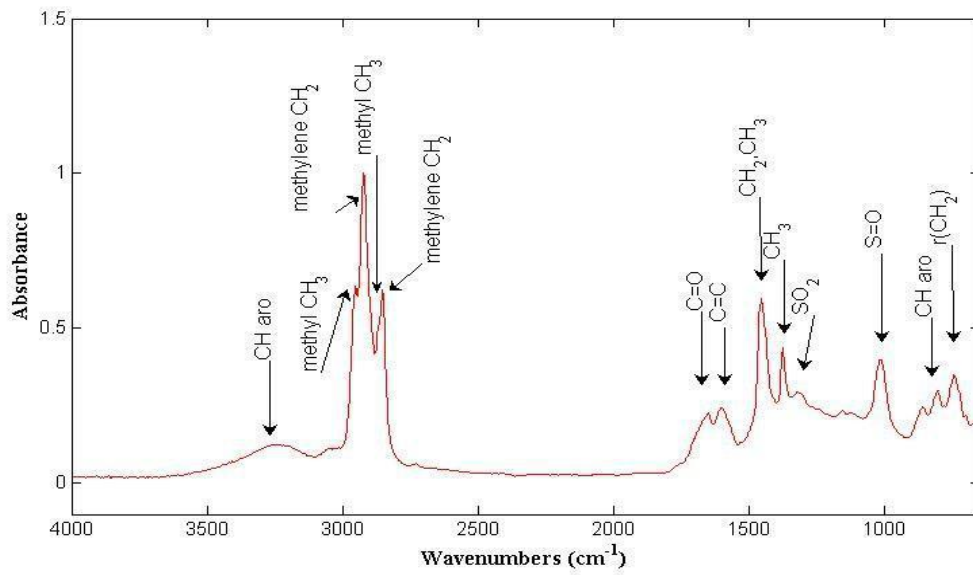
1B



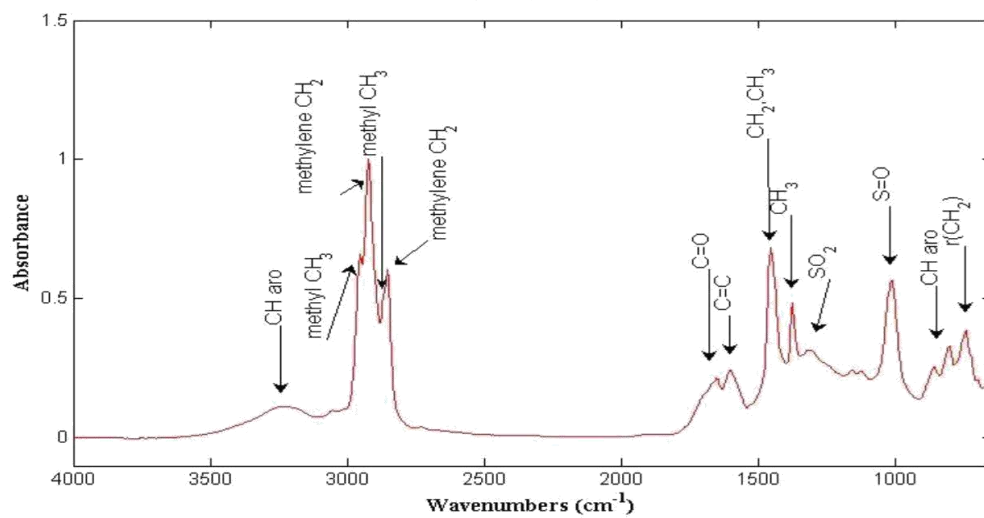


- Σειρά δειγμάτων PA_35

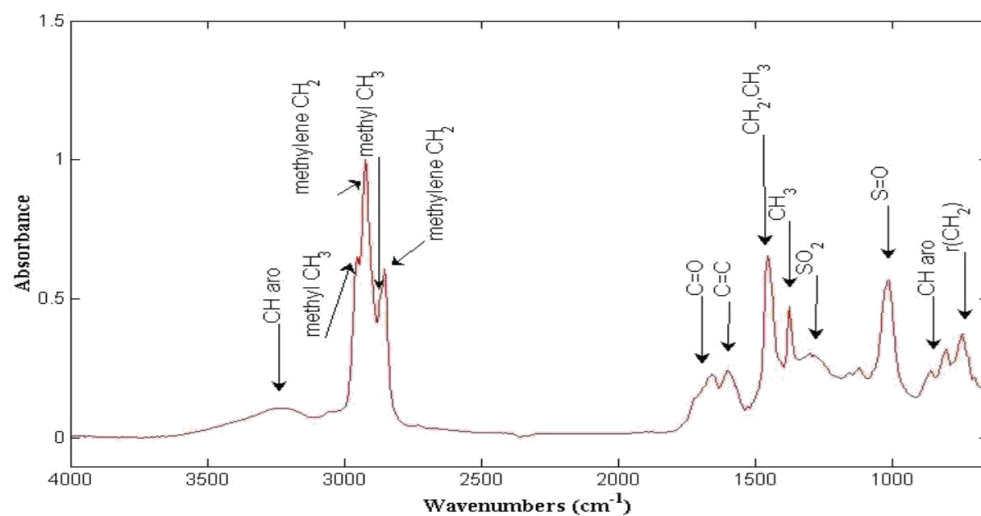
STO C7 a

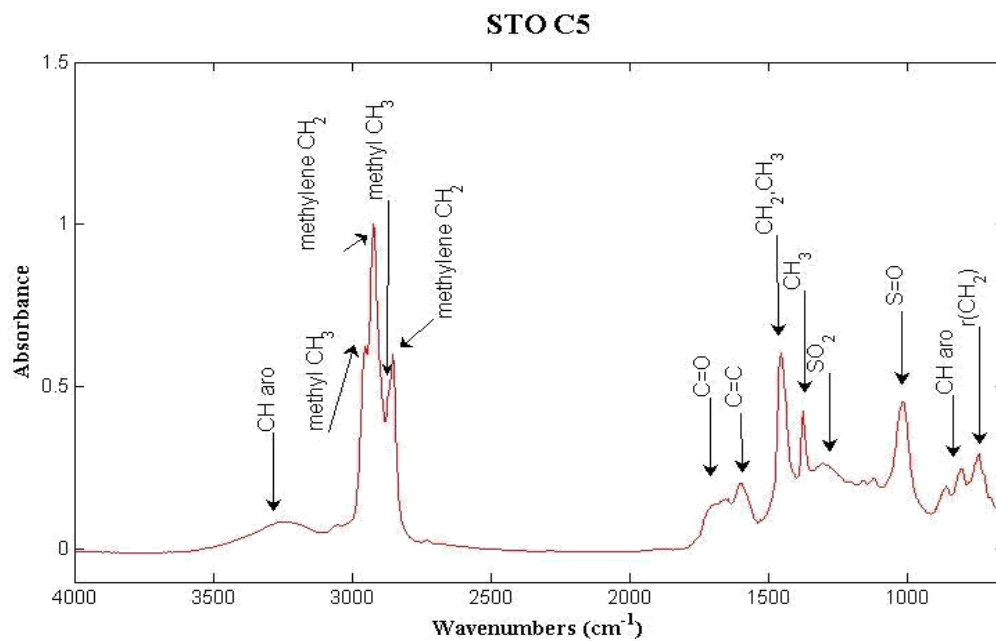


STO C7 b

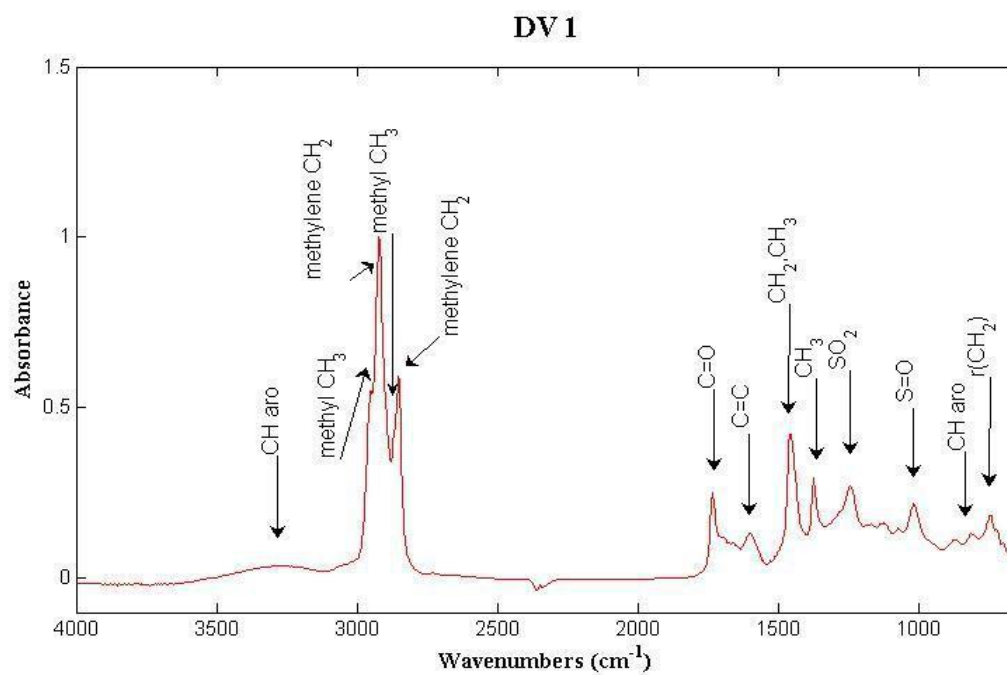


STO s C7

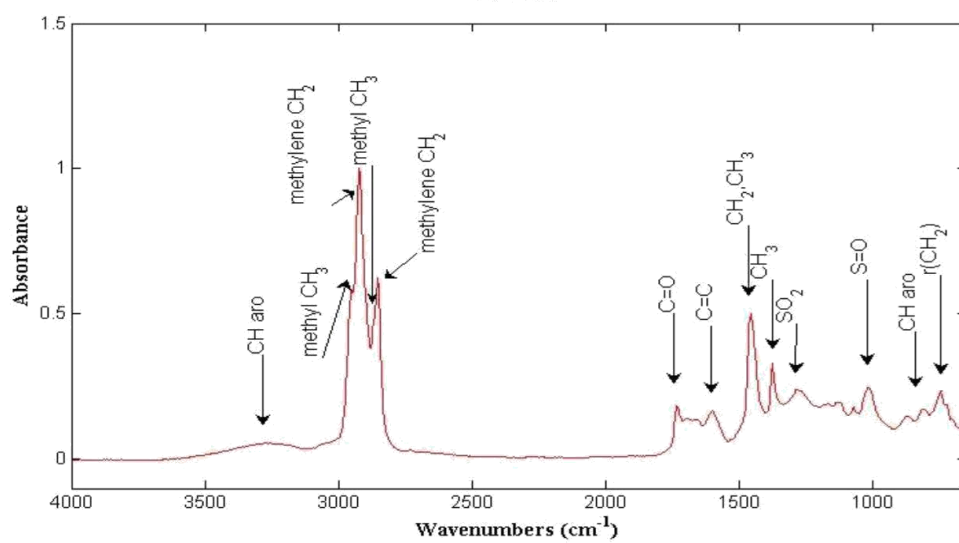




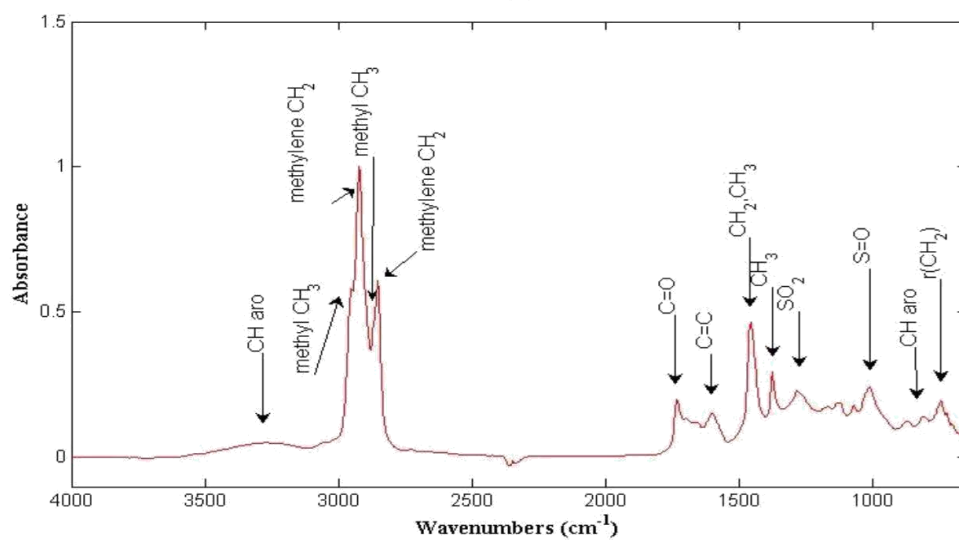
- Σειρά δειγμάτων DV



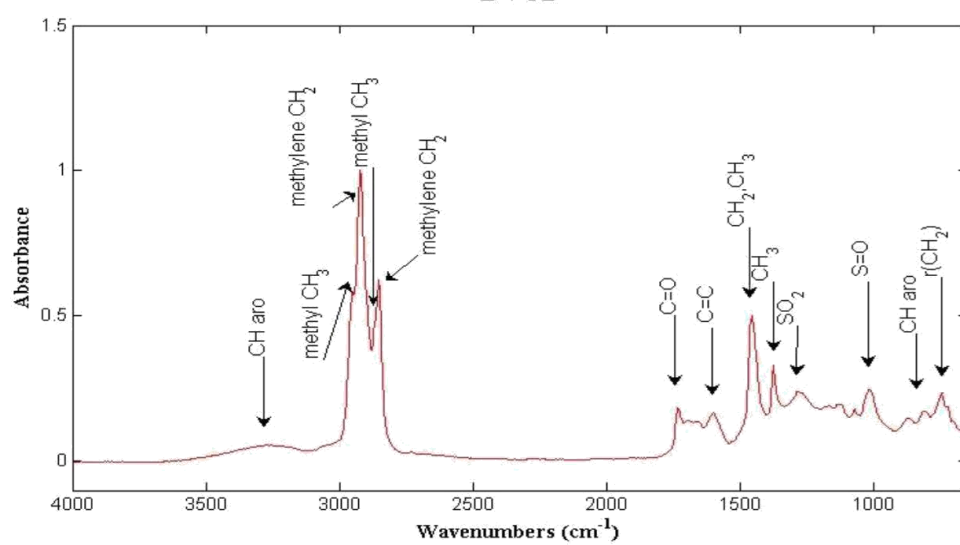
DV 32



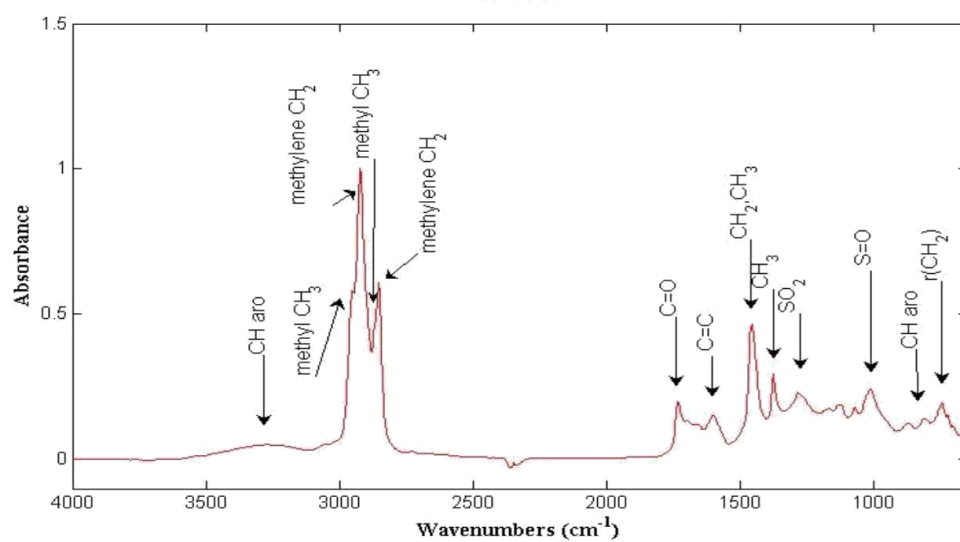
DV 61



DV 32

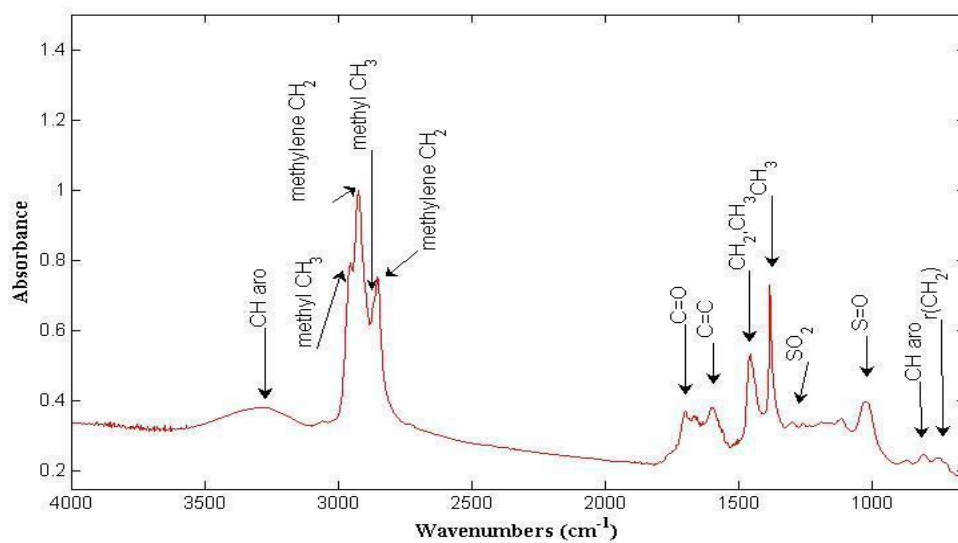


DV 61

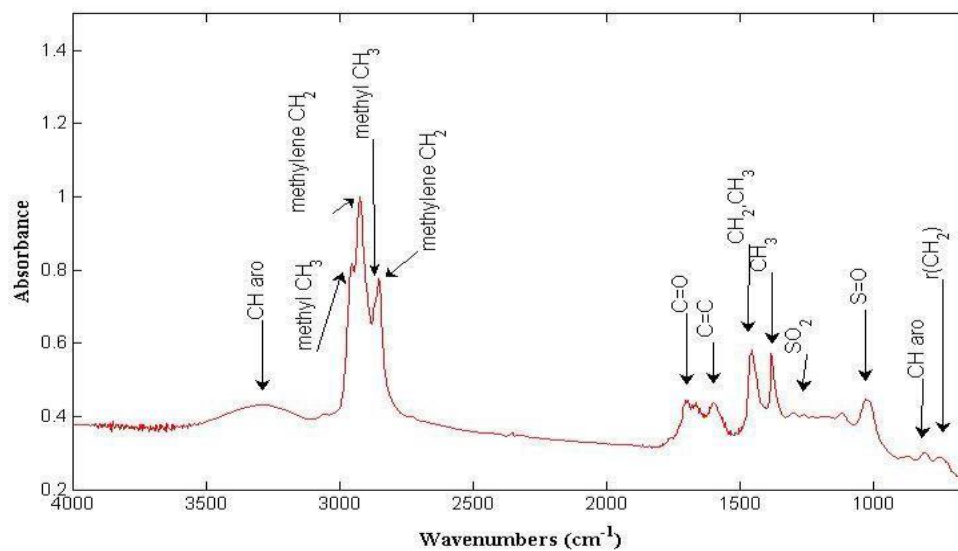


- Δίσκία KBr

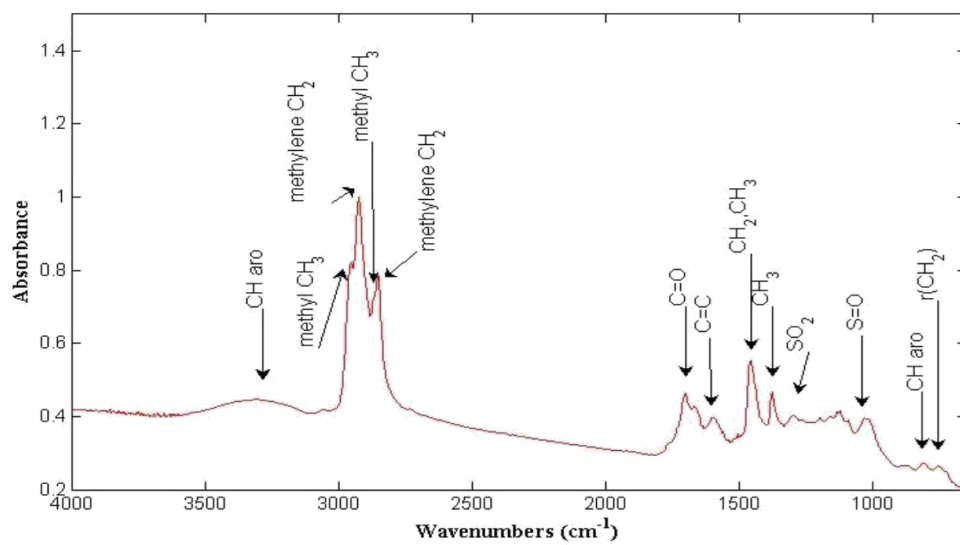
1BP CS₂



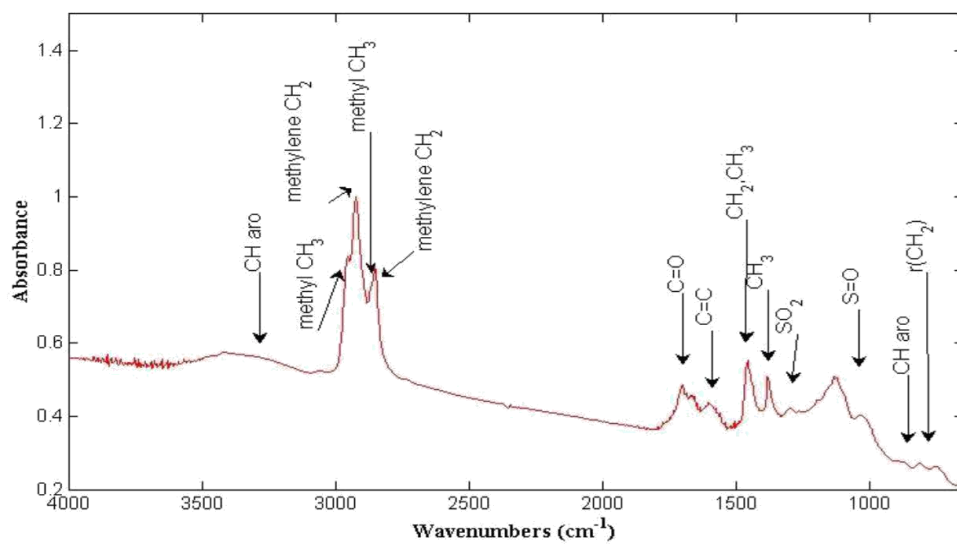
1BP DCM



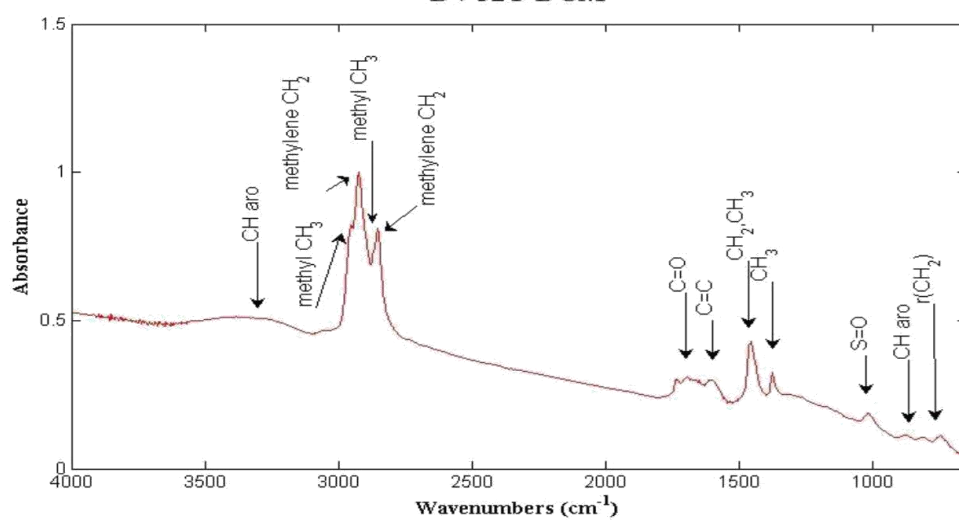
2BP CS2



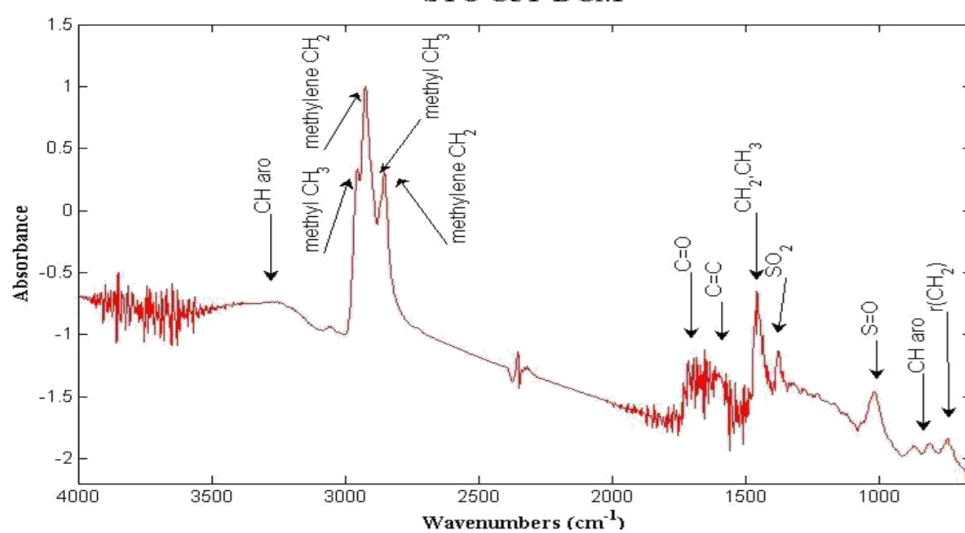
2BP DCM



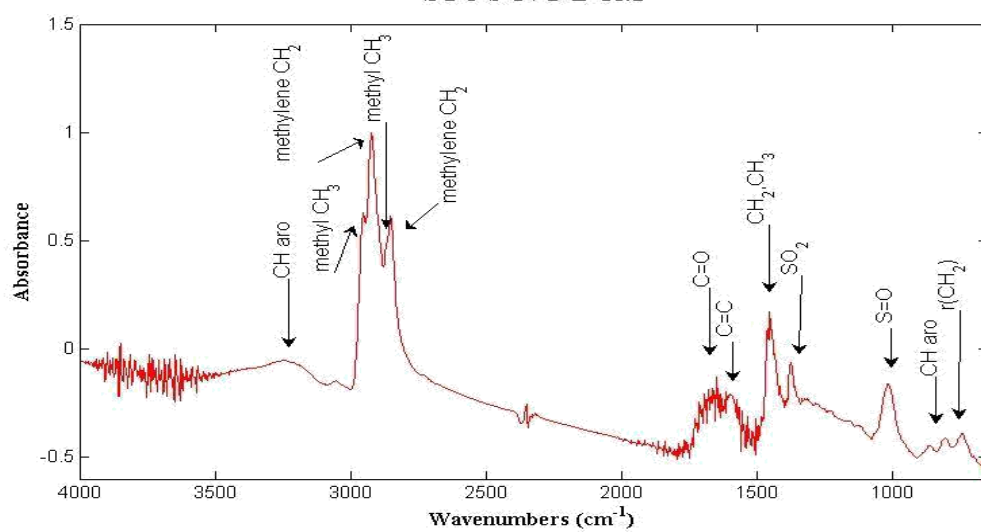
DV 32 P DCM



STO C5 P DCM

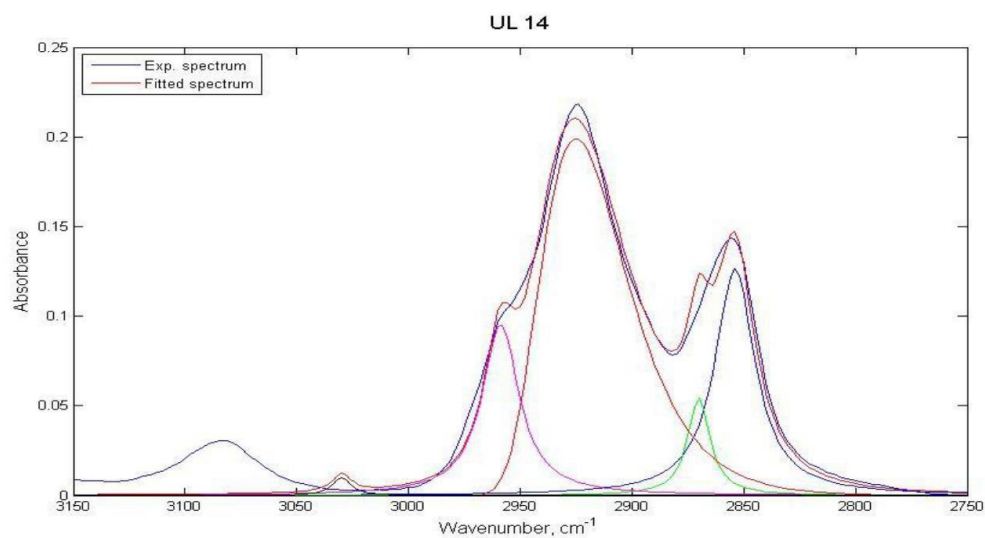
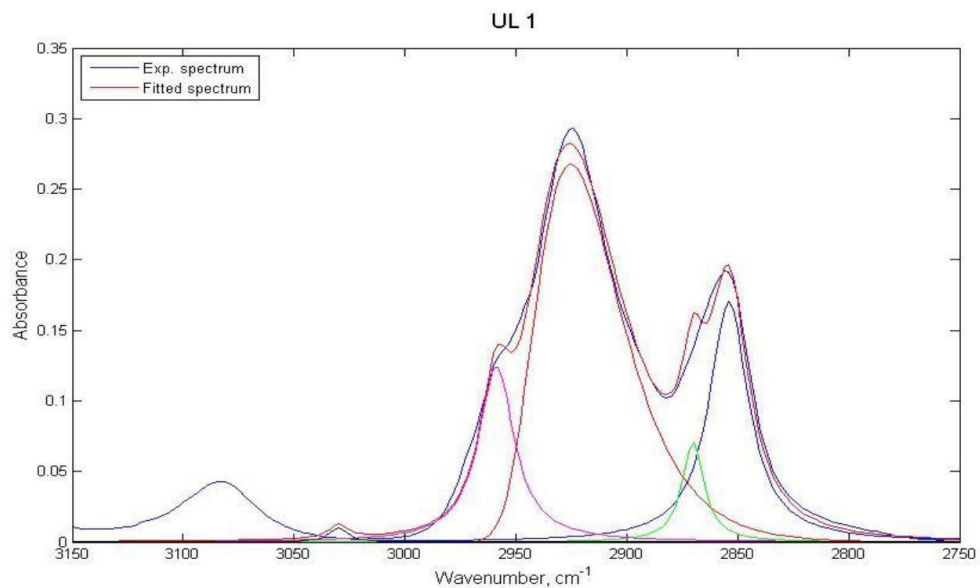


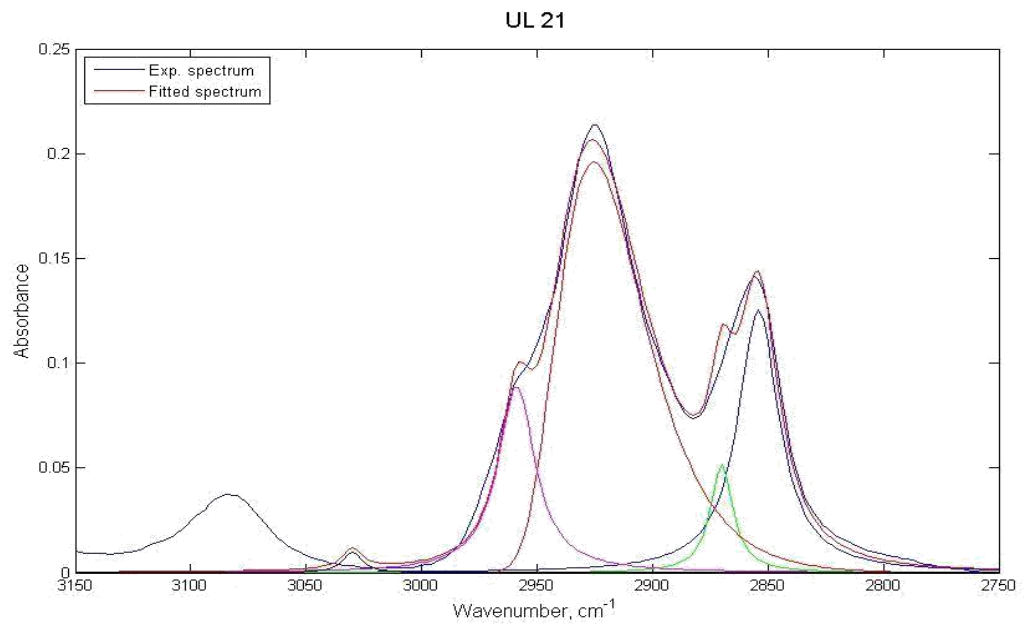
STO s C7 P DCM



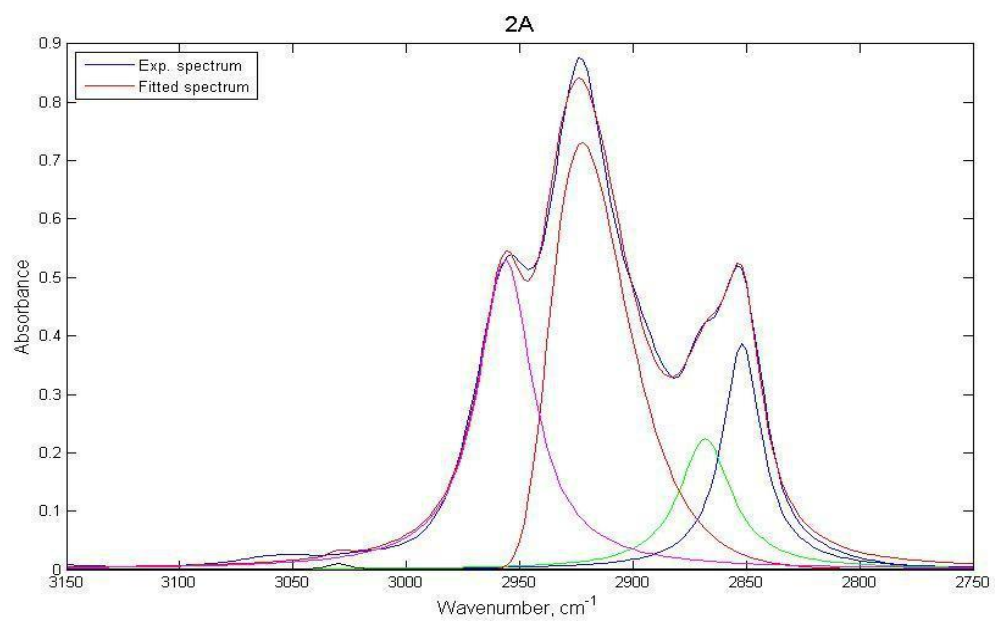
Παρουσίαση των φασμάτων των δειγμάτων που προέκυψαν από τον αλγόριθμο αποσυνέλιξης

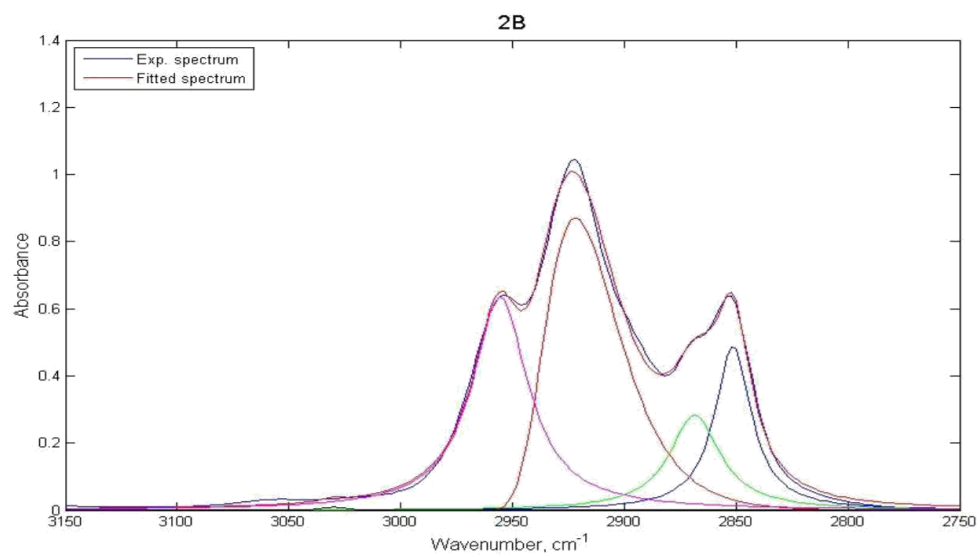
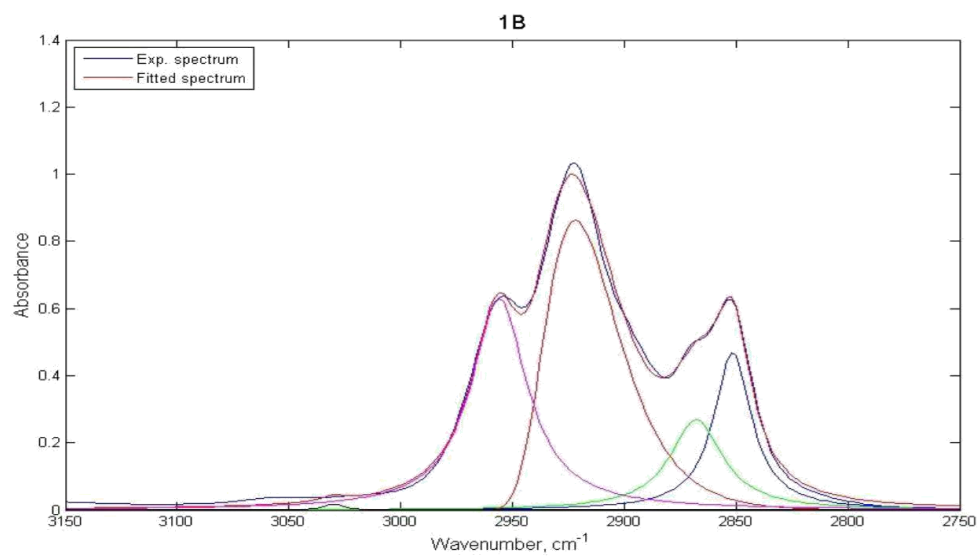
- Σειρά βιοαποδομημένων δειγμάτων UL

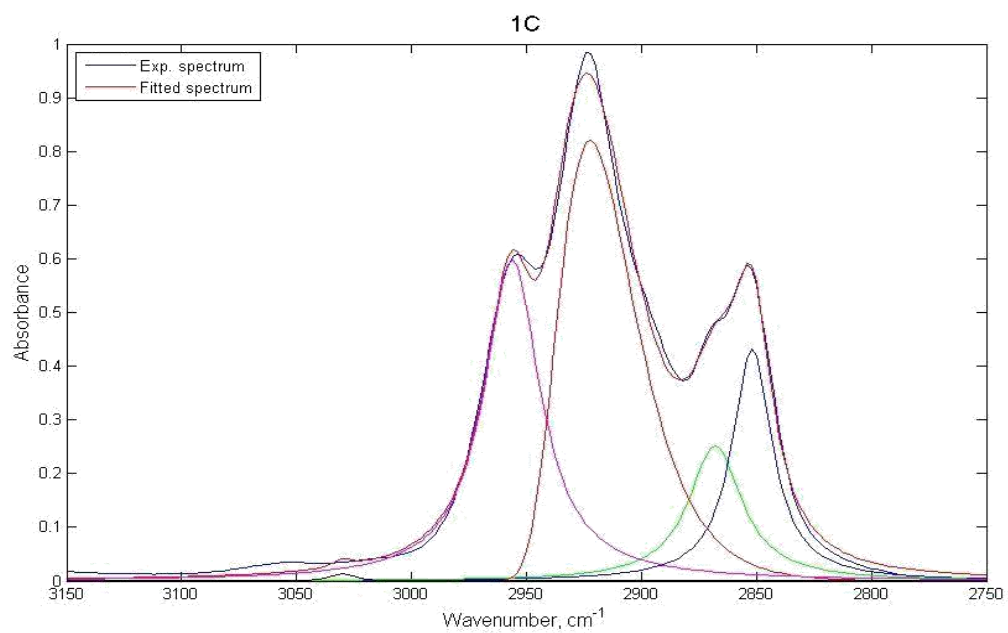




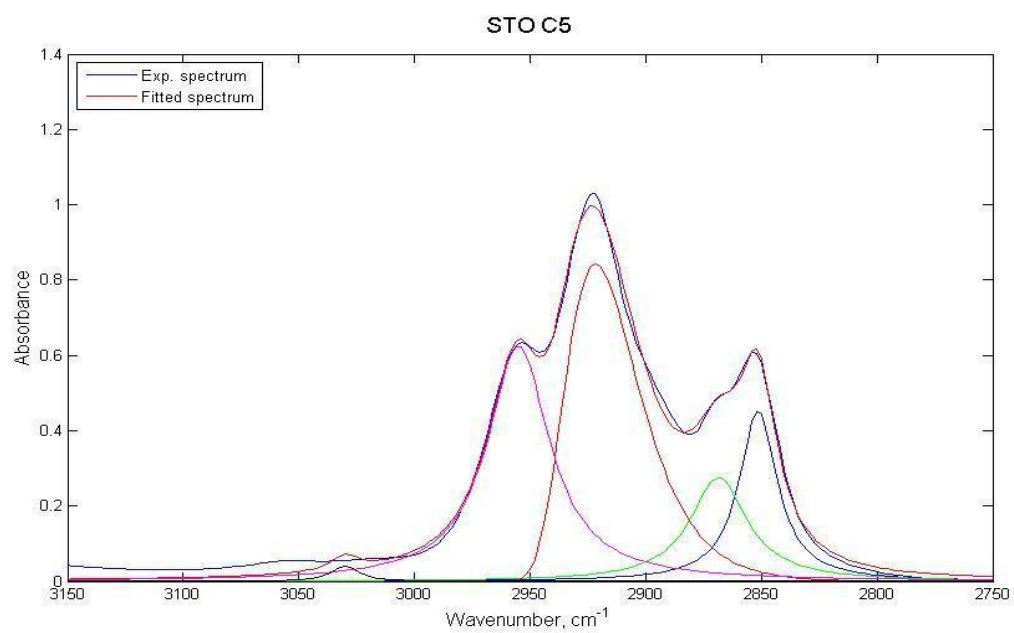
- Σειρά δειγμάτων PB_26

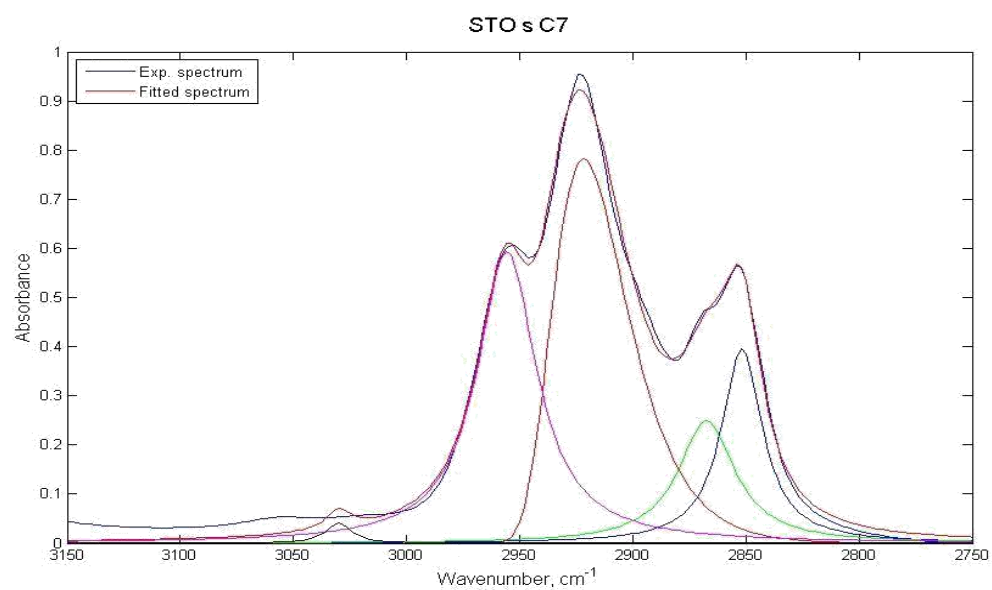
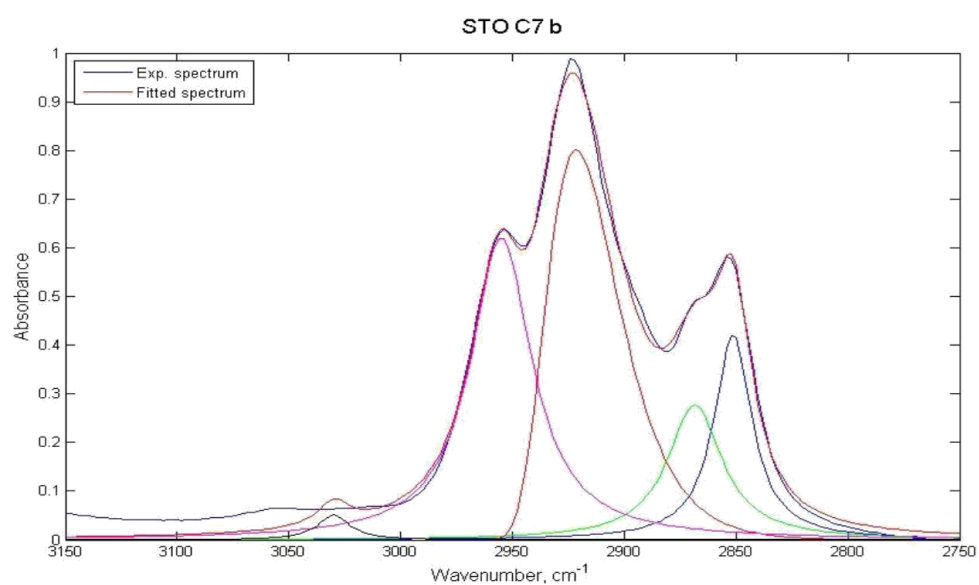
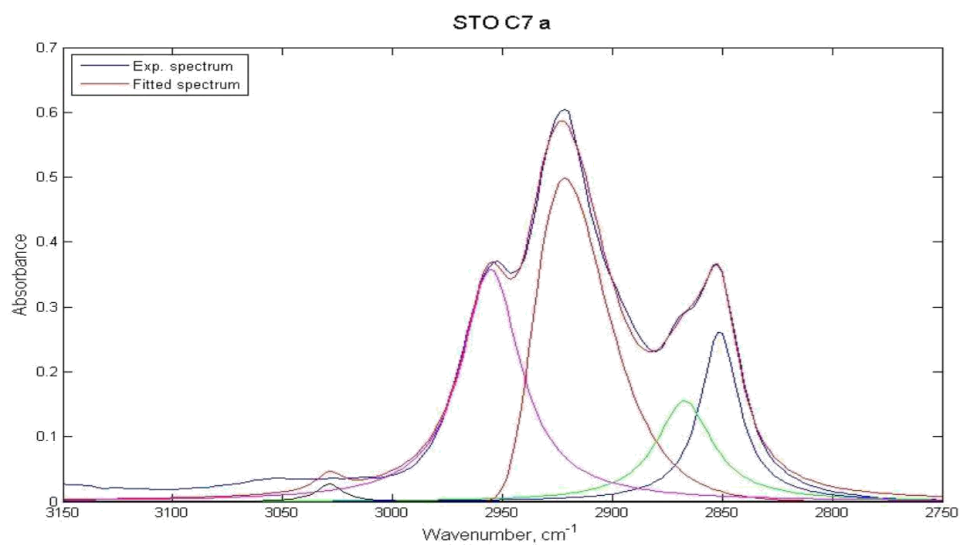




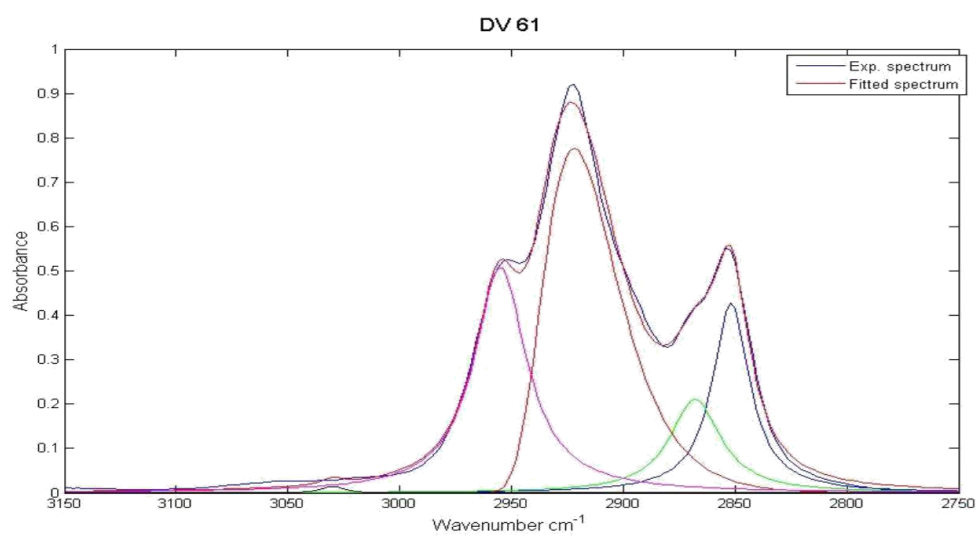
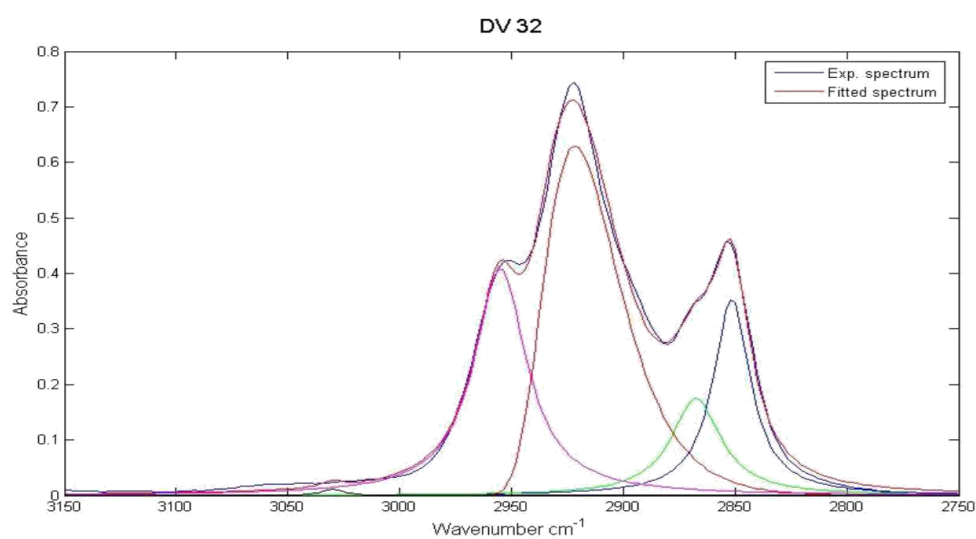
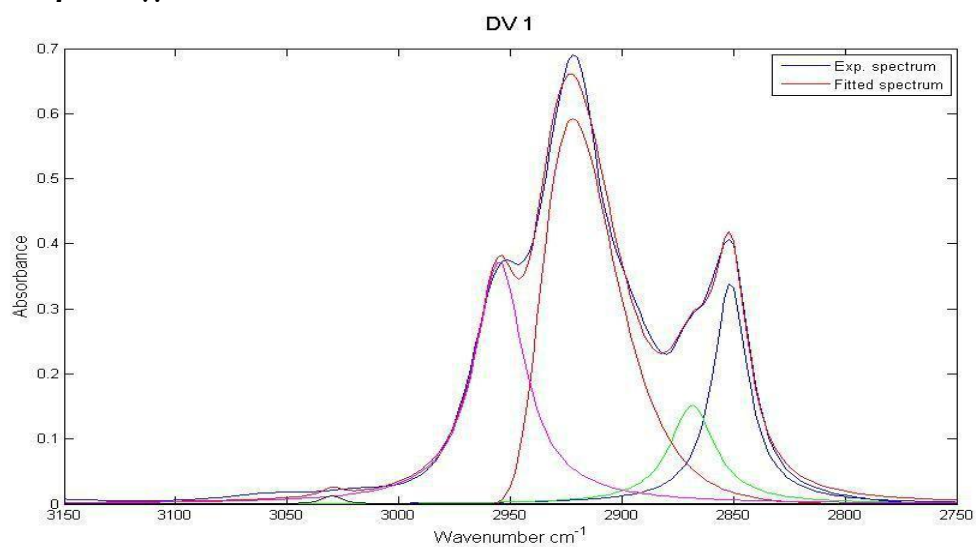


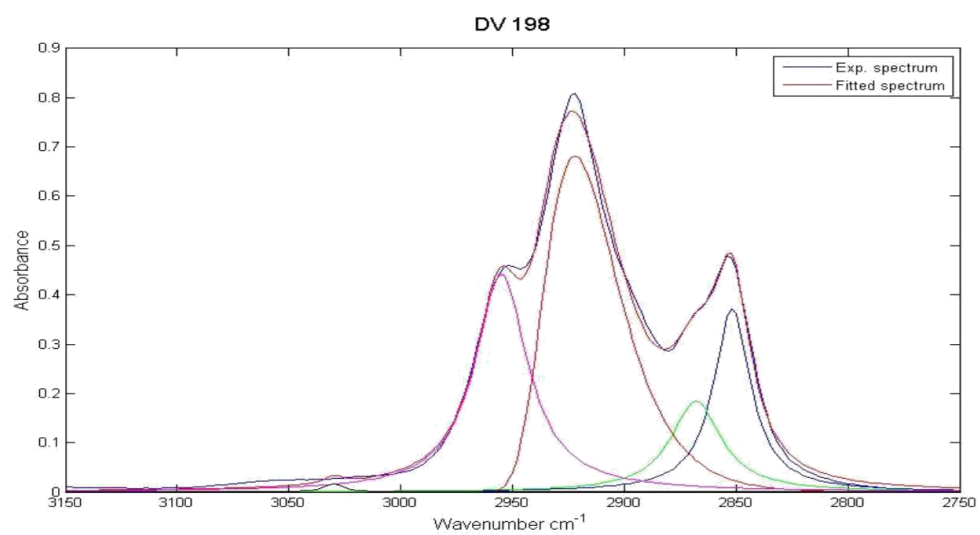
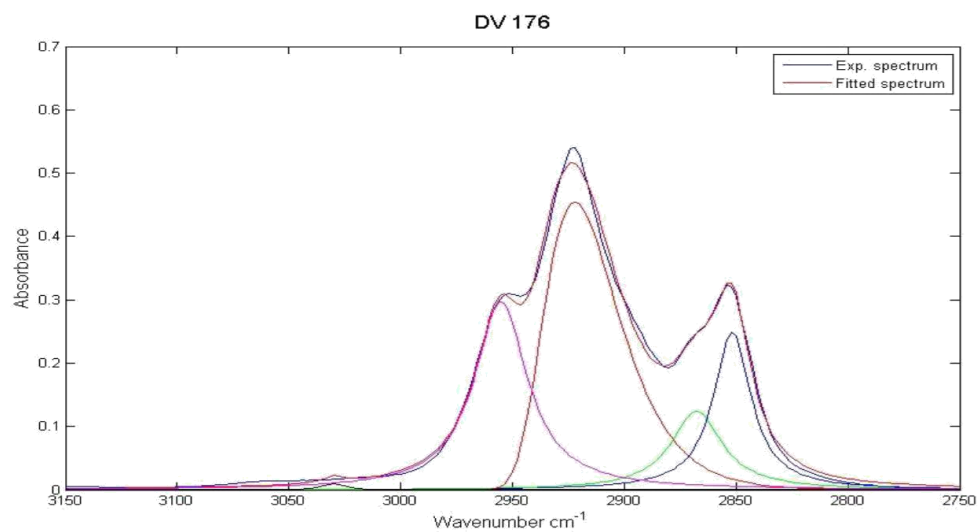
- Σειρά δειγμάτων PA_35





- Σειρά δειγμάτων DV





- Δίσκία KBr

