



*Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων*

Αναλυτικός χαρακτηρισμός μεσαίων κλασμάτων πετρελαίου με φασματοσκοπικές μεθόδους

*Διπλωματική Εργασία
Καρούσου Μαριάννα*



Εξεταστική Επιτροπή:

Πασαδάκης Νικόλαος (Επιβλέπων), Καθηγητής Π.Κ

Καλλίθρακας – Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής Π.Κ

Καρώνης Δημήτριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χανιά, 2019

Στους γονείς μου...

Ευχαριστίες

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας αυτής, μου δόθηκε η ευκαιρία να συνεργαστώ με μέρος του επιστημονικού προσωπικού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και των Διυλιστηρίων Κορίνθου Α.Ε., MOTOR OIL (HELLAS). Με τη βοήθεια αυτών των ανθρώπων είχα τη δυνατότητα να αποκομίσω ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνικών γνώσεων σχετικά με τις φασματοσκοπικές μεθόδους.

Καταρχήν θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, επιβλέποντα καθηγητή αυτής της διπλωματικής εργασίας, που με τις συμβουλές του και την πολύτιμη καθοδήγησή του, κατέστη δυνατή η ολοκλήρωσή της.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και ως προς τα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο και τον καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Δημήτριο Καρώνη, που είχαν την καλοσύνη να την αξιολογήσουν.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Χαμηλάκη για την βοήθεια και την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια των εργαστηριακών αναλύσεων.

Επιπρόσθετα, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στους ανθρώπους της MOTOR OIL (HELLAS), κ. Παναγιώτη Κοτσόκολο (Τμηματάρχη Χημείου) και κ. Μανούσο Κοτσίφη (Χημικός Εργαστηρίου) που με τις γνώσεις και την πολύτιμη βοήθειά τους κατέστη εφικτή η δειγματοληψία των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την κατανόηση και τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας με θέμα «**Αναλυτικός χαρακτηρισμός μεσαίων κλασμάτων πετρελαίου με φασματοσκοπικές μεθόδους**», ήταν η ανάπτυξη αναλυτικών μεθοδολογιών κατάλληλων για την λεπτομερή περιγραφή της σύστασης των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων. Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν οι μεθοδολογίες της φασματοσκοπικής ανάλυσης στο εγγύς και μέσο υπέρυθρο (Near, Mid infrared) και της αέριας χρωματογραφίας - φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και εφαρμόστηκαν σε 36 δείγματα αεροπορικών καυσίμων (jet fuel) και σε δείγματα ντίζελ θέρμανσης και κίνησης.

Τα δεδομένα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε συνδυασμό με τεχνικές ιεραρχικής ταξινόμησης αποδείχθηκαν κατάλληλα για την ταυτοποίηση των διαφορετικών κλασμάτων. Με την τεχνική GC-MS ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των κανονικών αλκανίων και των βασικών πολυαρωματικών συστατικών (PAH) στα δείγματα. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των αλκυλιωμένων παραγώγων των PAH.

Τα παραπάνω λεπτομερή αναλυτικά δεδομένα είναι απαραίτητα στον ποιοτικό έλεγχο των προϊόντων αυτών, στο σχεδιασμό των φυσικοχημικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν και στην περιβαλλοντική ταυτοποίηση τους, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την πρόβλεψη ιδιοτήτων τους.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, PAHs λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που εκδηλώνεται σχετικά με αυτές τις ενώσεις εξαιτίας των μεταλλακτικών και καρκινογενών ικανοτήτων τους. Θεωρούνται μια από τις περισσότερο επικίνδυνες ομάδες των ρυπαντών οργανικών ενώσεων και είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Στην εργασία αυτή, όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 36 δείγματα:

- ✓ 16 δείγματα JET
- ✓ 6 δείγματα GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ
- ✓ 14 δείγματα GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Τα δείγματα αυτά ελήφθησαν από το χημείο της MOTOR OIL (HELLAS) Διυλιστήριο Κορίνθου Α.Ε. και η επεξεργασία τους έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Συντομογραφίες

- N = Naphthalene
- MN = Methylnaphthlene
- EN = Ethylnaphthalene
- DMN = Dimethylnaphthalene
- TMN = Trimethylnaphthalene
- TeMN = Tetramethylnaphthalene
- MDBT= Methyl dibenzothiophene
- MP= Methylphenanthrene
- MAn= Methylanthracene
- EP= Ethylphenanthrene
- DMP= Dibenzothiophene
- P = Phenanthrene
- An = Anthracene
- Flu = Fluorene
- Fla = Fluoranthanes
- Mfla= Methylfluoranthanes
- Chry = Chrysene
- B[b]Fla = Benzo[b]Fluoranthane
- B[e]Pyr = Benzo[e]pyrene
- B[a]Pyr = Benzo[a]pyrene
- B[a]An = Benzo[a]anthracene
- FT-IR= Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- NIR= Near-Infrared Spectroscopy
- GC-MS= Gas Chromatography–Mass Spectrometry
- PAHs= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- IS= Internal Standard

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	iii
Συντομογραφίες.....	iv
Περιεχόμενα Εικόνων.....	viii
Περιεχόμενα Πινάκων.....	xi
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων.....	xii
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο πετρέλαιο.....	1
1.1 Ορυκτά καύσιμα.....	1
1.2 Ενεργειακές Ανάγκες.....	3
1.3 Πετρέλαιο.....	4
1.4 Κατανάλωση πετρελαιοειδών στην Ελλάδα.....	5
1.5 Κλάσματα πετρελαίου.....	6
1.6 Ντίζελ (Diesel Fuel).....	7
1.6.1 Ντίζελ Κίνησης.....	8
1.6.2 Ντίζελ Θέρμανσης.....	9
1.7 Αεροπορικό καύσιμο (Jet Fuel).....	10
1.8 Περιγραφή δειγμάτων διπλωματικής εργασίας.....	11
Κεφάλαιο 2: Τα αρωματικά στο πετρέλαιο.....	14
2.1 Εισαγωγή.....	14
2.2 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες.....	14
2.3 Δομή Βενζολίου.....	14
2.4 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ).....	16
2.5 Δομή ΠΑΥ.....	17
2.6 Προέλευση ΠΑΥ.....	18
2.6.1 Ανθρωπογενείς πηγές των ΠΑΥ.....	18
2.6.2 ΠΑΥ και Τροφές.....	19
2.6.3 ΠΑΥ και τσιγάρο.....	19
2.6.4 Φυσικές πηγές των ΠΑΥ.....	19
2.7 Επιπτώσεις έκθεσης σε ΠΑΥ.....	20
2.8 Ιδιότητες των ΠΑΥ.....	20
2.8.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ.....	20
2.8.2 Τοξικολογικές ιδιότητες.....	22
2.9 Μέθοδοι προσδιορισμού ΠΑΥ στο πετρέλαιο.....	23

Κεφάλαιο 3: Υπέρυθρη Φασματοσκοπία.....	24
3.1 Φασματοσκοπία.....	24
3.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου	24
3.2.1 Ιστορική αναδρομή	24
3.2.2 Αρχή λειτουργίας μεθόδου	25
3.2.3 Τρόποι δόνησης πολυατομικών μορίων	26
3.2.4 Περιοχές υπέρυθρου φάσματος σε χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων.....	30
3.2.5 Οργανολογία υπέρυθρου.....	31
3.3 Αρχές Λειτουργίας Φασματοσκοπίας FT-IR (Φασματοσκοπία Fourier)	34
3.3.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Φασματοσκοπίας FT-IR.....	36
3.4 Αρχές Λειτουργίας Φασματοσκοπίας NIR.....	37
3.4.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Φασματοσκοπίας NIR	39
Κεφάλαιο 4: Αέρια Χρωματογραφία και Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)	40
4.1 Γενικά περί Χρωματογραφίας.....	40
4.2 Ταξινόμηση χρωματογραφικών τεχνικών.....	41
4.3 Αρχή λειτουργίας χρωματογραφικού διαχωρισμού.....	45
4.4 Αέρια Χρωματογραφική Ανάλυση (Gas Chromatography, GC)	47
4.4.1 Εισαγωγή.....	47
4.4.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας	47
4.4.3 Εφαρμογή αέριας χρωματογραφίας σε πετρελαϊκά δείγματα	49
4.5 Φασματομετρία μαζών (MS).....	52
4.5.1 Εισαγωγή.....	52
4.5.2 Οργανολογία φασματογράφου μαζών	53
4.5.3 Αρχή λειτουργίας φασματομετρίας μάζας	54
4.5.4 Φάσματα μάζας.....	57
4.5.5 Ερμηνεία φασμάτων μάζας.....	58
4.6 Συνδυασμένη τεχνική GC-MS.....	59
4.6.1 Εισαγωγή.....	59
4.6.2 Αρχή λειτουργίας GC-MS.....	59
4.6.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα GC-MS.....	60
4.6.4 Εφαρμογές GC-MS στο πετρέλαιο	61
4.6.5 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων GC-MS – Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου	62

Κεφάλαιο 5: Περιγραφή και ανάλυση φασμάτων FT-IR και NIR σε μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα.....	64
5.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας.....	64
5.2 Φασματοσκοπική Ανάλυση FT-IR.....	64
5.2.1 Μεθοδολογία	64
5.2.2 Επεξεργασία δεδομένων.....	65
5.2.2.1 Μελέτη φασματικής περιοχής	65
5.2.2.2 Ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering).....	71
5.3 Φασματοσκοπική Ανάλυση NIR	74
5.3.1 Μεθοδολογία	74
5.3.2 Επεξεργασία δεδομένων.....	75
5.3.2.1 Μελέτη φασματικής περιοχής	76
5.3.2.2 Ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering).....	76
Κεφάλαιο 6: Περιγραφή και ανάλυση αποτελεσμάτων από Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS) σε μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα	78
6.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας.....	78
6.2 Μεθοδολογία	78
6.3 Επεξεργασία δεδομένων.....	80
6.3.1 Παράθεση χρωματογραφημάτων μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων.....	80
6.3.2 Εφαρμογή μεθόδου ASTM D2549.....	85
6.3.3 Ποιοτική Ανάλυση (Qualitative Analysis)	87
6.3.4 Ποσοτική Ανάλυση (Quantitative Analysis)	91
Παράρτημα.....	111
Βιβλιογραφία	126

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1. 1: Πορεία καυσίμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για τα έτη 1970-2040. [1]	4
Εικόνα 2. 1: Παράθεση υβριδισμού sp^2 , τροχιακών p και π -δεσμών που σχηματίζουν τα μόρια του βενζολίου (C_6H_6) [11]	15
Εικόνα 2. 2: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών Βενζολίου (C_6H_6) [11]	16
Εικόνα 2. 3: Βενζο(α)πυρένιο ($C_{20}H_{12}$). [12]	16
Εικόνα 2. 4: Μόριο ναφθαλενίου ($C_{10}H_8$)	17
Εικόνα 2. 5: Τυπικά παραδείγματα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων: 1η σειρά: Κατα-συμπυκνωμένοι ΠΑΥ, 2η σειρά: Περι-συμπυκνωμένοι ΠΑΥ. 3η σειρά: ΠΑΥ με πενταμελείς δακτυλίου	18
Εικόνα 3. 1: Προσομοίωση χημικού δεσμού [19]	28
Εικόνα 3. 2: Σχηματική απεικόνιση των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων τάσης	28
Εικόνα 3. 3: : Αναπαράσταση δονήσεων (α) αιώρησης, (b) συστροφής, (c) ψαλιδισμού και (d) σείσης για την ομάδα του CH_2 . Επίσης παρατίθενται (e) η στρεπτική δόνηση του αιθυλενίου, (f) η δακτυλιοειδής δόνηση των βενζινών, (g) η δόνηση αναστροφής στην αμμωνία. [21]	30
Εικόνα 3. 4: Οργανολογία φασματομέτρου υπέρυθρης ακτινοβολίας IR. [16]	32
Εικόνα 3. 5: Αρχή λειτουργίας ανακλαστικών οπτικών φραγμάτων. [23]	33
Εικόνα 3. 6: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου FT-IR με συμβολόμετρο Michelson. [24]	35
Εικόνα 3. 7: Οργανολογία υπέρυθρης φασματοσκοπίας NIR [27]	38
Εικόνα 4. 1: Απεικόνιση χρωματογραφικού διαχωρισμού δύο ουσιών [31]	46
Εικόνα 4. 2: Διάταξη αέριου χρωματογράφου [32]	48
Εικόνα 4. 3: Κύρια τμήματα αέριου χρωματογράφου. Στο Α τμήμα λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και στο Β η ανάλυση. [29]	49
Εικόνα 4. 4: Εισαγωγέας split/splitless [33]	50
Εικόνα 4. 5: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) [34]	52
Εικόνα 4. 6: Σχηματικό διάγραμμα των τμημάτων ενός φασματογράφου μαζών (MS) [35]	54
Εικόνα 4. 7: Σχηματική απεικόνιση φασματογράφου μαζών. Αναπαράσταση της εισαγωγής του δείγματος της περιοχής ιονισμού, επιτάχυνση και διαχωρισμό των θραυσμάτων-ιόντων με την επίδραση μαγνητικού πεδίου. [36]	56
Εικόνα 4. 8: Φάσμα μαζών. Χαρακτηριστική είναι η κωδωνοειδής κατανομή των ιόντων από τα λιγότερο φορτισμένα (υψηλά m/z) προς τα περισσότερα φορτισμένα (χαμηλά m/z). [37]	57

Εικόνα 5. 1: Οριζόντιο κελί ολικής ανάκλασης HATR (Pike Technologies)	65
Εικόνα 5. 2: Φάσματα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο FT-IR πριν γίνει οποιαδήποτε επεξεργασία τους.	66
Εικόνα 5. 3: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_1 και των επαναληπτικών του.	66
Εικόνα 5. 4: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_2 και των επαναληπτικών του.	67
Εικόνα 5. 5: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_3 και των επαναληπτικών του.	67
Εικόνα 5. 6: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_1 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.....	69
Εικόνα 5. 7: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_2 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.....	69
Εικόνα 5. 8: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_3 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.....	70
Εικόνα 5. 9: Φάσματα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο FT-IR έπειτα από την επεξεργασία τους.	71
Εικόνα 5. 10: Αρχικό δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR πριν από οποιαδήποτε διόρθωση και επεξεργασία.	73
Εικόνα 5. 11: Τελικό δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR μετά τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.....	73
Εικόνα 5. 12: Πειραματική διάταξη φασματοσκοπικής ανάλυσης NIR.	75
Εικόνα 5. 13: Φάσματα όλων των δειγμάτων της Α ομάδας που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο NIR.	76
Εικόνα 5. 14: Δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων της Α ομάδας που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση NIR.	77

Εικόνα 6. 1: Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας (GC-MS), τεχνολογίας Agilent 7890A/5975C MSD, από εργαστήριο Πολυτεχνείου Κρήτης.	79
Εικόνα 6. 2: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_1, A_2, A_3	80
Εικόνα 6. 3: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_5, A_6, A_8	80
Εικόνα 6. 4: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_14, B_5, C_1.....	81
Εικόνα 6. 5: Χρωματογραφήματα δειγμάτων C_2, C_3, C_4.....	81
Εικόνα 6. 6: Χρωματογραφήματα δειγμάτων C_5, C_6, C_7.....	81
Εικόνα 6. 7: Χρωματογράφημα δείγματος C_8	81
Εικόνα 6. 8: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_9, A_11, B_1	82
Εικόνα 6. 9: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_10, A_4, A_7	82
Εικόνα 6. 10: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_12, A_13, A_14	83
Εικόνα 6. 11: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_15, B_10, B_11	83
Εικόνα 6. 12: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_12, B_13, B_2.....	84
Εικόνα 6. 13: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_3, B_4, B_6.....	84
Εικόνα 6. 14: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_7, B_8.....	84
Εικόνα 6. 15: Χρωματογραφική στήλη.....	85

Εικόνα 6. 16: Παράθεση χρωματογραφήματος δείγματος B_10 που δείχνει το σύνολο όλων των ιόντων του (Total Ion Chromatogram, TIC)	87
Εικόνα 6. 17: Χρωματογράφημα δείγματος B_10 όπου στο επάνω μέρος δείχνει το σύνολο όλων των ιόντων (ION) και στο κάτω μέρος το σύνολο των κανονικών αλκανίων που προκύπτουν από το ιόν 85 (EIC).....	88
Εικόνα 6. 18: Παράθεση των χρόνων έκλουσης του χρωματογραφήματος του δείγματος B_10 μετά τη χρήση της εντολής Integrate Chromatogram	88
Εικόνα 6. 19: Επιλογή κορυφής δωδεκανίου και εμφάνιση του φάσματός του.....	89
Εικόνα 6. 20: Παράθεση φάσματος ενός συστατικού στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST... ..	89
Εικόνα 6. 21: Βιβλιοθήκη των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που δημιουργήθηκε μετά την ποιοτική επεξεργασία των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων. ...	91
Εικόνα 6. 22: Αναλυτική απεικόνιση των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν μια κορυφή, η οποία ακολουθεί την Γκαουσιανή κατανομή.	92
Εικόνα 6. 23: Τα βασικά μέρη που αποτελούν το πρόγραμμα Mass Hunter Quantitative Analysis	93
Εικόνα 6. 24: Παράθεση συστατικών μέσω της εντολής Compounds at a glance	93
Εικόνα 6. 25: Πίνακας των συστατικών των diesel κίνησης στο Batch Table του προγράμματος.....	94
Εικόνα 6. 26: Καμπύλη βαθμονόμησης κανονικού δεκανίου (C10)	94
Εικόνα 6. 27: Πληροφορίες από την ποσοτικοποίηση του κανονικού δεκανίου (C10).....	96

Περιεχόμενα Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-1: : Τυπικές τιμές θερμογόνου δύναμης για κάθε καύσιμο.....	2
ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2: Όρια ποσοστού συμμετοχής του κάθε κλάσματος στην % κ.β. σύσταση του ντίζελ. [9]	8
ΠΙΝΑΚΑΣ 1-3: Παράθεση όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν (36 δείγματα).	12
ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1: Παράθεση συχνοτήτων και εντάσεων ορισμένων χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων υδρογονανθράκων [20].....	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 4-1: Παράθεση ταξινόμησης χρωματογραφικών ομάδων [30].....	45

Πίνακας Α. 1: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Jet ως προς το διάλυμα.....	112
Πίνακας Α. 2: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel κίνησης ως προς το διάλυμα.....	113
Πίνακας Α. 3: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel θέρμανσης ως προς το διάλυμα	114
Πίνακας Α. 4: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Jet ως προς το όλη την έκταση του δείγματος	115
Πίνακας Α. 5: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel κίνησης ως προς το όλη την έκταση του δείγματος	116
Πίνακας Α. 6: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel θέρμανσης ως προς το όλη την έκταση του δείγματος	117
Πίνακας Α. 7: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Jet	118
Πίνακας Α. 8: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel κίνησης	119
Πίνακας Α. 9: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel θέρμανσης.....	120
Πίνακας Α. 10: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Jet	122
Πίνακας Α. 11: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel κίνησης ..	123
Πίνακας Α. 12: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel θέρμανσης	124

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 6. 1: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Jet.....	97
Διάγραμμα 6. 2: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα Jet.....	98
Διάγραμμα 6. 3: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα Jet	99
Διάγραμμα 6. 4: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα Jet.....	100
Διάγραμμα 6. 5: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Diesel κίνησης.....	100
Διάγραμμα 6. 6: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα diesel κίνησης	101
Διάγραμμα 6. 7: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα diesel κίνησης.....	102
Διάγραμμα 6. 8: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel κίνησης	102
Διάγραμμα 6. 9: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Diesel θέρμανσης	103
Διάγραμμα 6. 10: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα diesel θέρμανσης.....	104
Διάγραμμα 6. 11: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα diesel θέρμανσης	105
Διάγραμμα 6. 12: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel θέρμανσης.....	106
Διάγραμμα 6. 13: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα jet.....	107
Διάγραμμα 6. 14: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel κίνησης.....	108
Διάγραμμα 6. 15: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel θέρμανσης.....	109

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στο πετρέλαιο

1.1 Ορυκτά καύσιμα

Εδώ και δεκάδες χιλιάδες χρόνια ο άνθρωπος χρησιμοποιεί την ενέργεια για να κάνει τη ζωή του πιο εύκολη. Στην αρχή με τρόπο εντελώς παθητικό: εκμεταλλευόταν απλώς τη θερμότητα της ηλιακής ακτινοβολίας για να ζεσταθεί. Λίγο αργότερα έκαψε ξύλα, δηλαδή τη βιομάζα που είχε δημιουργηθεί από το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω μιας διεργασίας που ονομάζουμε σήμερα φωτοσύνθεση. Η μετάβαση από τη μια κατάσταση στην άλλη μέσω της ανακάλυψης της φωτιάς ήταν ένα τεράστιο βήμα στην ανθρώπινη ιστορία.

Ύστερα ήρθε η ώρα των πρώτων στερεών βιοκαυσίμων, πολύ πριν από τα ορυκτά καύσιμα. Πριν από 30.000 χρόνια ο άνθρωπος παρήγαγε το πρώτο βιοκαύσιμο. Ήταν ο ξυλάνθρακας (charcoal), που σχηματίζεται από τη βραδεία καύση των ξύλων (καύση χωρίς ή με ελάχιστο αέρα).

Το πρώτο υγρό βιοκαύσιμο ήταν κάποιο φυτικό λάδι που χρησιμοποιούνταν στις πήλινες λυχνίες, γύρω στο 4000 π.Χ. Η χρήση των φυτικών ελαίων, κυρίως για φωτισμό, επικρατούσε για χιλιάδες χρόνια. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και ζωικά λίπη που έχουν την ίδια περίπου χημική σύσταση με τα φυτικά έλαια. Είναι χαρακτηριστικό ότι έναν περίπου αιώνα πριν αρχίσει η εξόρυξη του αργού πετρελαίου στην παγκόσμια αγορά ανθούσε το εμπόριο του λαδιού της φάλαινας ως υγρού βιοκαυσίμου.

Η γενικευμένη εξόρυξη και χρήση ορυκτού άνθρακα συνιστά τεράστια εξέλιξη από την άποψη της εκμετάλλευσης των ενεργειακών πηγών. Ως το 1875 η καύση της ξυλώδους βιομάζας κάλυπτε πάνω από το 75% των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας. Ο άνθρακας, μια πολύ βολική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας, συνέβαλε σημαντικά στην ανάπτυξη της βιομηχανίας, κυρίως της βαριάς βιομηχανίας, και των μεταφορών. Τον ορυκτό άνθρακα τον διαδέχθηκε το πετρέλαιο και τα προϊόντα του ως βασικό ενεργειακό καύσιμο. Η πρώτη γεώτρηση για την αναζήτηση πετρελαίου έγινε από τον Edwin Drake στην δυτική Πενσυλβανία τον Αύγουστο του 1859, σε βάθος 21 μέτρων. Αυτό άνοιξε το δρόμο στη βιομηχανία πετρελαίου. Την ίδια περίπου περίοδο πετρελαϊκά πεδία ανακαλύφθηκαν στην Ευρώπη και τη Μέση Ανατολή. Η εξάντληση των πετρελαϊκών αποθεμάτων συμπίπτει με την ανακάλυψη τεράστιων πηγών φυσικού αερίου, που σε αντίθεση με το πετρέλαιο, το οποίο αποτελείται από μείγμα υγρών κυρίως υδρογονανθράκων, περιέχει κυρίως τον απλούστερο αέριο υδρογονάνθρακα, δηλαδή το μεθάνιο. [2]

«Ορυκτά καύσιμα» είναι μια ορολογία που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα καύσιμα που προέρχονται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Τρία βασικά ορυκτά καύσιμα είναι ο γαιάνθρακας, το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα ορυκτά καύσιμα καίγονται (αντίδραση καύσης) υπό την παρουσία οξυγόνου (O_2), δίνοντας θερμότητα (ενέργεια),

διοξείδιο του άνθρακα CO₂ (και μερικές φορές CO, εάν η καύση είναι ατελής) και νερό H₂O (υπό τη μορφή ατμού). Η βασική αντίδραση καύσης ενός απλού υδρογονάνθρακα μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Όπου,

- Το X υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα (C).
- Το Y υποδηλώνει τον αριθμό των ατόμων του υδρογόνου (H).
- Τόσο το X όσο και το Y συνδέονται με τα τελικά προϊόντα (CO₂ και H₂O) μέσω της πιο πάνω εξίσωσης.

Η θερμότητα (ενέργεια) είναι το βασικό προϊόν απελευθέρωσης της καύσης. Η θερμογόνο δύναμη είναι ένα μέτρο ποσότητας της θερμότητας (ενέργεια) που απελευθερώνεται ανά χιλιόγραμμο καυσίμου (μετρούμενη σε MJ/kg). Παρακάτω παρατίθεται πίνακας (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2) με τις τυπικές τιμές της θερμογόνου δύναμης στα ορυκτά καύσιμα:.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-1: : Τυπικές τιμές θερμογόνου δύναμης για κάθε καύσιμο.

ΚΑΥΣΙΜΟ	HHV (MJ/kg)
Υδρογόνο	142
Φυσικό αέριο	55
Βενζίνη	47
Κηροζίνη	46
Ντίζελ	45
Αιθανόλη	30
Μεθανόλη	23
Γαιάνθρακας	15-35
Ξύλο	12-15

Όταν καίγονται, τα ορυκτά καύσιμα όλα τα άτομα άνθρακα C μετατρέπονται με τη μορφή του διοξειδίου του άνθρακα CO₂. Το Φυσικό Αέριο (μεθάνιο) όταν καίγεται δίνει περισσότερη θερμότητα (ενέργεια) απ' ότι οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες (όπως το ντίζελ), οι οποίοι με τη σειρά τους δίνουν περισσότερη θερμότητα απ' ότι ο γαιάνθρακας. Η θερμότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για:

- Απευθείας θέρμανση
- Παραγωγή ενέργειας (μέσω της παραγωγής ατμού)
- Θέρμανση νερού, θέρμανση σπιτιών, μαγείρεμα
- Συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με άλλες μορφές ενέργειας (συμπαράγωγή). [1]

Αυτή είναι η μικρή ιστορία της εξέλιξης των ενεργειακών πηγών ως τη γενίκευση της χρήσης των λεγόμενων ορυκτών καυσίμων, που η καύση τους παράγει την αναγκαία ενέργεια για τη λειτουργία των σύγχρονων κοινωνιών.

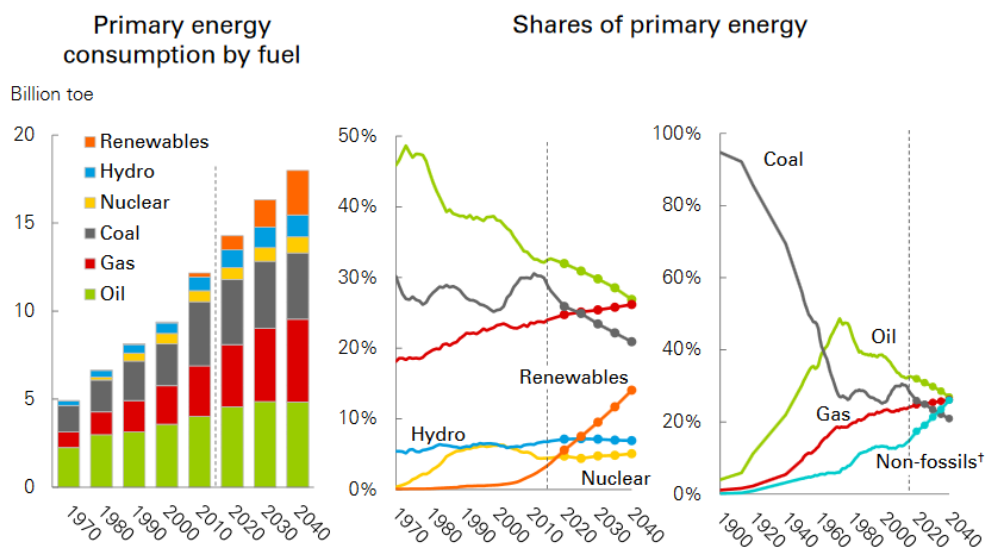
1.2 Ενεργειακές Ανάγκες

Στην πιο πρόσφατη έκθεση που έδωσε στη δημοσιότητα η εταιρεία της Bp, «2018 BP Energy Outlook» [3], παρουσιάζονται οι πιο πρόσφατες και εγκυρότερες προβλέψεις σχετικά με την παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση έως το 2040. Πιο συγκεκριμένα, στην έκθεση αυτή παρουσιάζονται και αναλύονται οι κυριότεροι παράγοντες που αναμένεται να επηρεάσουν την παραγωγή και τη ζήτηση της ενέργειας κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Επίσης, παρουσιάζεται η ανάγκη για ταχύτερη μετάβαση σε ένα μέλλον με χαμηλότερα επίπεδα εκπομπών άνθρακα.

Η έκθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός της οικονομικής ανάπτυξης παγκοσμίως (ΑΕΠ) αναμένεται να αναπτυχθεί με παρόμοιο ρυθμό σε σχέση με τα τελευταία 25 χρόνια και θα είναι κατά μέσο όρο 3 ¼ %. Επίσης, η παγκόσμια παραγωγή υποστηρίζεται εν μέρει από την αύξηση του πληθυσμού, ενώ ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται κατά περίπου 1,7 δισ. για να φτάσει σχεδόν το 9,2 δισ. άτομα το 2040. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το άθροισμα των παγκόσμιων εξαγωγών να φτάσει πάνω από το 80%.

Το σενάριο της Bp λαμβάνει υπ' όψιν του μια σειρά σημαντικών πολιτικών και μέτρων, τα οποία υιοθετούν οι χώρες του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Αναπτύξεως (Ο.Ο.Σ.Α.) –ορισμένες από τις οποίες απορρέουν από τις δεσμεύσεις του Πρωτοκόλλου του Κυότο– οι οποίες ενεργοποιήθηκαν ή είχαν ανακοινωθεί έως τα μέσα του έτους 2000.

Επίσης, σύμφωνα με την έρευνα αυτή, θα υπάρχει μετάβαση σε ένα μείγμα καυσίμων χαμηλότερων εκπομπών άνθρακα με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας να αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή αύξησης της ενέργειας. Επιπλέον, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δείχνουν να αντιπροσωπεύουν περίπου το ήμισυ της αύξησης της ηλεκτρικής ενέργειας. Ειδικότερα, η προσφορά τους στη γενική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται από 7% σήμερα και σε περίπου 25% έως το 2040. Ο άνθρακας θα εξακολουθεί να έχει μερίδιο σχεδόν 30% μέχρι το 2040. Το μερίδιο του φυσικού αερίου αναμένεται να είναι σχετικά χαμηλό, λίγο πάνω από το 20% κατά τη διάρκεια των ετών 2020-2040, αφού παρατηρείται σταδιακή αύξηση τα τελευταία 25 έτη. Ο μελέτες αυτές παρατίθενται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1):



Εικόνα 1. 1: Πορεία καυσίμων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για τα έτη 1970-2040. [1]

Όπως φαίνεται, μέχρι το 2040 προβλέπεται ότι το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο άνθρακας και τα μη ορυκτά καύσιμα θα παρέχουν το ένα τέταρτο περίπου της παγκόσμιας ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, το φυσικό αέριο (1,6% ετησίως) αυξάνεται πολύ ταχύτερα από ό, τι το πετρέλαιο ή ο άνθρακας. Το πετρέλαιο αναπτύσσεται (0,5% ετησίως) σε μεγάλο βαθμό. Τέλος, η κατανάλωση άνθρακα είναι σε γενικές γραμμές επίπεδη σε σχέση με την πρόβλεψη, με το μερίδιό της στην πρωτογενή ενέργεια να μειώνεται στο 21%. [3]

Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα, συμπεραίνουμε ότι, το πετρέλαιο για τον αιώνα που διανύουμε μέχρι και το 2040 θα αποτελεί το βασικό καύσιμο της παγκόσμιας οικονομίας με τη μορφή αργού πετρελαίου ή φυσικού αερίου. Επιπλέον, η ζήτηση και η χρήση του άνθρακα θα παραμείνει σταθερή στις παγκόσμιες πλατφόρμες. Η ποσότητα ορυκτών καυσίμων δε θα είναι μεγαλύτερη, όμως το ποσοστό των εξαγωγών θα παραμείνει πάνω από το 80%. Επίσης, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι η μεγαλύτερη πηγή ενεργειακής ανάπτυξης, με πρωτοφανή ρυθμό. Τέλος, η παραγωγή πυρηνικής ενέργειας και υδροηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται από την Κίνα και τον υπόλοιπο αναπτυσσόμενο κόσμο. Παρ' όλα αυτά, το πετρέλαιο έχει μέλλον στην παγκόσμια ζήτηση και κατανάλωση για τα επόμενα χρόνια.

1.3 Πετρέλαιο

Η πρώτη γεώτρηση για παραγωγή πετρελαίου πραγματοποιήθηκε στην Πενσυλβανία το 1859 από τον Edwin Drake. Με τον όρο “πετρέλαιο” εννοούμε το σύνολο των υγρών μειγμάτων υδρογονανθράκων που παράγονται σε υπόγειους σχηματισμούς, ωστόσο ο ίδιος όρος αναφέρεται συχνά για να χαρακτηρίσει όλους τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες ανεξάρτητα από τη φυσική τους κατάσταση. Το πετρέλαιο είναι, εξ' ορισμού, ένα πολύπλοκο μείγμα υδρογονανθράκων που συσσωρεύεται φυσικά στα πετρώματα. Μπορεί να έχει τη μορφή στερεού, υγρού ή αερίου. Προσμείξεις όπως το θείο, το οξυγόνο και το άζωτο είναι κοινές στο πετρέλαιο. Ανάλογα με την περιοχή προέλευσης το πετρέλαιο μπορεί να διαφέρει στο χρώμα, την πυκνότητα, την οσμή, την περιεκτικότητα σε θείο και το

ιξώδες. Επίσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το αργό πετρέλαιο αποτελεί την υγρή φάση του πετρελαίου (εξαιρουμένων του νερού ή του διαλυμένου –στο πετρέλαιο- φυσικού αερίου). Η δημιουργία του πετρελαίου πραγματοποιείται σε βάθη από 3-6 χιλιόμετρα κάτω από την επιφάνεια της γης, στο εσωτερικό μητρικών πετρωμάτων, ενώ η θερμοκρασία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 80-140° C.

Το πετρέλαιο έχει καθιερωθεί ως ο κύριος ενεργειακός πόρος για δύο κυρίως λόγους. Διότι έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο συγκρινόμενο με τα άλλα συμβατικά καύσιμα (άνθρακας) και είναι υγρό, γεγονός που καθιστά εύκολη τη μεταφορά, διακίνηση και αποθήκευσή του. Η χρήση του πετρελαίου είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία και την ανάπτυξη της οικονομίας, ωστόσο τα πολιτικο-οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργεί η εξάρτηση από τη χρήση του θέτουν όρια στην ίδια αυτήν την ανάπτυξη.

Για αιώνες και κυρίως στις πλούσιες πετρελαιοφόρες περιοχές (Μεσοποταμία, Κίνα) χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό, για τη μόνωση και διατήρηση του ξύλου σαν φαρμακευτική πρώτη ύλη. Στα πρώτα χρόνια, το παραγόμενο πετρέλαιο χρησιμοποιούνταν εξ ολοκλήρου για την παραγωγή κηροζίνης, ενώ τα ελαφρύτερα κλάσματα καίγονταν και τα βαρύτερα έμεναν αχρησιμοποίητα. Στην μετέπειτα εποχή με την εμφάνιση των μηχανών εσωτερικής καύσης, το πετρέλαιο βρήκε τη θέση του ως η κύρια ενεργειακή πηγή της σύγχρονης εποχής.

Σήμερα, το παραγόμενο πετρέλαιο χρησιμοποιείται σε ποσοστό 90% ως καύσιμο. Το υπόλοιπο 10% χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κάθε είδους υλικών από τη πετροχημική βιομηχανία (π.χ. συνθετικές ίνες, πλαστικά, απορρυπαντικά, χρώματα, λιπάσματα κ.λπ.) καθώς και για την παραγωγή λιπαντικών και δομικών υλικών (άσφαλτος).

Όσον αφορά τη σύσταση του πετρελαίου, ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του παρουσιάζει έντονες διαφοροποιήσεις. Έντονες διαφοροποιήσεις μπορεί να παρουσιάζονται ακόμη και σε δείγματα του ίδιου ταμιευτήρα. Ωστόσο, η στοιχειακή ανάλυση των πετρελαίων υποδηλώνει ότι η περιεκτικότητα των επιμέρους στοιχείων αλλάζει σε σχετικά στενά όρια, παρά τις μεγάλες διαφορές που παρουσιάζουν στις φυσικές τους ιδιότητες.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εξόρυξη του πετρελαίου είναι η διαδικασία με την οποία το αργό πετρέλαιο απομακρύνεται από τον υπόγειο ταμιευτήρα και έρχεται προς την επιφάνεια. Η διύλιση του πετρελαίου είναι η κλασματική απόσταξή του προς διάφορους άλλους υδρογονάνθρακες (κλάσματα). Ολοκληρωμένες ομάδες διυλιστηρίων ενσωματώνουν διεργασίες κλασματοποίησης, μετατροπής, επεξεργασίας και λειτουργίες ανάμειξης, ενώ μπορεί επίσης να περιλαμβάνουν πετροχημική επεξεργασία.

1.4 Κατανάλωση πετρελαιοειδών στην Ελλάδα

Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη μελέτη της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής (ΕΛΣΤΑΤ), η συνολική κατανάλωση το 2017 ανήλθε σε 7.186.497 μετρικούς τόνους από 7.272.582 μετρικούς τόνους το 2016, και προήλθε κατά κύριο λόγο από τη μείωση στην κατανάλωση

της βενζίνης σούπερ κατά 61,4%, της αμόλυβδης βενζίνης κατά 3,5% και του πετρελαίου θέρμανσης κατά 2,3%.

Αντίθετα, σημειώθηκε αύξηση στις ακόλουθες κατηγορίες πετρελαιοειδών: βενζίνη σούπερ αμόλυβδη 98/100 (5,6%), υγραέριο (1,7%) και πετρέλαιο κίνησης (0,1%). Η κατανάλωση των κατηγοριών μαζούτ χαμηλού θείου και μαζούτ υψηλού θείου ανήλθε αντίστοιχα σε 371.730 και 155.168 μετρικούς τόνους.

Η ζήτηση για το πετρέλαιο θα αυξηθεί σταθερά το 2019 χάρη στην ισχυρή παγκόσμια οικονομία και τις σταθερές τιμές, αν και οι εμπορικές εντάσεις παραμένουν ο μεγαλύτερος κίνδυνος, όπως ανακοίνωσε ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας (IEA).

Τέλος, ο IEA ανακοίνωσε ότι η παγκόσμια ζήτηση για πετρέλαιο το 2019 αναμένεται να αυξηθεί κατά 1,4 εκατ. βαρέλια ανά ημέρα, ξεπερνώντας τα 100 εκατ. βαρέλια ανά ημέρα έως το δεύτερο τρίμηνο του έτους.

1.5 Κλάσματα πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο στη φυσική του κατάσταση είναι υγρό με σκούρο μαύρο χρώμα και έντονη οσμή. Είναι ελαφρύτερο από το νερό, έχει υψηλό ιξώδες και είναι εξαιρετικά εύφλεκτο. Για την περαιτέρω εκμετάλλευσή του, το αργό πετρέλαιο πρέπει να αντληθεί από τον ταμιευτήρα και να περάσει από διάφορα στάδια επεξεργασίας και διύλισης.

Το αργό πετρέλαιο αποτελείται από πολύπλοκες αλυσίδες βαριών υδρογονανθράκων, ενώ μπορεί επίσης να περιέχει ελαφρούς υδρογονάνθρακες και άλλα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες. Οι τέσσερις τύποι υδρογονανθράκων οι οποίοι σχηματίζουν σχεδόν εξ ολοκλήρου το αργό πετρέλαιο περιλαμβάνουν: τους κορεσμένους ευθύγραμμους ή διακλαδισμένους υδρογονάνθρακες (παραφίνες), τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό (ολεφίνες), τους κυκλικούς κορεσμένους υδρογονάνθρακες (ναφθένια) και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (π.χ. βενζόλιο και παράγωγά του).

Οι υδρογονάνθρακες με διαφορετικά μήκη αλυσίδας, έχουν προσοδευτικά υψηλότερα σημεία βρασμού, ώστε να μπορούν να διαχωριστούν με απόσταξη. Αυτή ακριβώς την ιδιότητά τους αξιοποιούν τα διυλιστήρια του πετρελαίου. Καθώς το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται, οι διαφορετικές αλυσίδες εξατμίζονται διαδοχικά στις αντίστοιχες θερμοκρασίες εξάτμισής τους. Κάθε διαφορετικό μήκος αλυσίδας έχει μια διαφορετική ιδιότητα που το καθιστά χρήσιμο με ένα ξεχωριστό τρόπο.

Η πρώτη επεξεργασία στην οποία πρέπει να υποβληθεί το αργό πετρέλαιο είναι ο διαχωρισμός των διαφόρων κλασμάτων των υδρογονανθράκων. Αυτό επιτυγχάνεται με απόσταξη (κλασματοποίηση) του ακατέργαστου πετρελαίου σε στήλη κλασματικής απόσταξης. Η κλασματική απόσταξη είναι η διαδικασία διαχωρισμού των συστατικών του υγρού αργού πετρελαίου μέσω εξάτμισης και συμπύκνωσης, με βάση τα διαφορετικά σημεία εξάτμισης των συστατικών του μείγματος. Οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες έχουν χαμηλότερα σημεία εξάτμισης, που σημαίνει ότι εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η απόσταξη είναι μια φυσική διαδικασία διαχωρισμού και δεν περιλαμβάνει

οποιοσδήποτε χημικές αντιδράσεις, έτσι οι χημικές ιδιότητες των διαφόρων συστατικών δεν αλλοιώνονται.

Κατά τη διάρκεια της απόσταξης του αργού πετρελαίου, τα πρώτα προϊόντα που συλλέγονται είναι το βουτάνιο (C_4H_{10}) και οι ελαφρύτεροι υδρογονάνθρακες, τα οποία αποστέλλονται κατευθείαν για επεξεργασία προκειμένου να ανακτηθούν τα διάφορα αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο). Στη συνέχεια συλλέγεται η ελαφριά νάφθα, η οποία χρησιμοποιείται στο μείγμα της βενζίνης, ακολουθούμενη από τη νάφθα, η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση της βενζίνης μετά από καταλυτική αναμόρφωση. Ακολουθούν βαρύτερα κλάσματα όπως η κηροζίνη, η οποία υποβάλλεται σε επεξεργασία προς παραγωγή καυσίμων για αεροπλάνα (jet fuel), απόσταγμα, το οποίο χρησιμοποιείται για ανάμιξη σε καύσιμα, και το βαρύ πετρέλαιο εσωτερικής καύσης, το οποίο υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με καταλυτική πυρόλυση. Το υπόλειμμα που παραμένει χρησιμοποιείται για την παραγωγή οπτάνθρακα ή κωκ (coke). Το κωκ είναι ένα στερεό καύσιμο, το οποίο μπορεί να δημιουργηθεί με τη θέρμανση άνθρακα με απουσία αέρα, έτσι ώστε τα πτητικά συστατικά να διαφεύγουν,

Μετά τον διαχωρισμό των διαφόρων συστατικών του αργού πετρελαίου, οι διαδικασίες που ακολουθούν σχετίζονται με τη διύλιση των αποσταγμάτων. Τα κυριότερα τελικά προϊόντα διύλισης αργού πετρελαίου είναι το υγραέριο (μείγμα βουτανίου και προπανίου), βενζίνη, κηροζίνη, πετρέλαιο (diesel), μαζούτ, κεριά και κωκ.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία ασχοληθήκαμε με τα μεσαία κλάσματα πετρελαίου και πιο συγκεκριμένα με το ντίζελ κίνησης, το ντίζελ θέρμανσης και το τζετ.

1.6 Ντίζελ (Diesel Fuel)

Στις μέρες μας το ντίζελ αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά πετρελαϊκά προϊόντα καθώς κατέχει την μεγαλύτερη κατανάλωση στην αγορά καυσίμων. Πήρε το όνομά του από τους ομώνυμους κινητήρες εσωτερικής καύσης στους οποίους και χρησιμοποιείται, και που πρώτος κατασκεύασε ο γερμανός μηχανικός και εφευρέτης Rudolf Diesel το 1892.

Από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα εμφανίζονται για πρώτη φορά τα καύσιμα ντίζελ, εκ των οποίων τα μεσαία αποστάγματα χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή φωτιστικού αερίου. Σε αυτά οφείλεται και η ονομασία του ντίζελ ως gasoil.

Όσον αφορά τη σύσταση του ντίζελ, πρόκειται για ένα μίγμα πετρελαϊκών κλασμάτων που παράγεται με ανάμιξη των διαθέσιμων πλευρικών κλασμάτων της απόσταξης (ατμοσφαιρικής και υπό κενό), με όρια απόσταξης από 150°C έως 380°C. Τα κλάσματα αυτά αναφέρονται ως light και heavy gasoil. Δευτερευόντως, στην παραγωγή του ντίζελ χρησιμοποιούνται και κλάσματα που προέρχονται από τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης.

Γενικότερα, το ντίζελ περιέχει παραφινικούς, ναφθενικούς, αρωματικούς και σε μικρές συγκεντρώσεις ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Επίσης, παρουσιάζει μικρές περιεκτικότητες σε ετεροσυστατικά, όπως είναι οι ενώσεις του θείου και του αζώτου, οι οποίες είναι εν γένει ανεπιθύμητες. [9]

Οι ιδιότητες των καυσίμων ντίζελ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων. Ειδικότερα, οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι κατάλληλοι για την παραγωγή ντίζελ με υψηλή ποιότητα ανάφλεξης. Η παρουσία τους όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μη ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα εάν αποτελούνται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Από την άλλη πλευρά, οι ολεφίνες και τα αρωματικά παρουσιάζουν καλές ιδιότητες ροής σε χαμηλές θερμοκρασίες, όμως διαθέτουν χαμηλή ποιότητα ανάφλεξης.

Τα διυλιστήρια σήμερα, επεξεργάζονται μια ποικιλία αργών πετρελαίων, ώστε να παράγονται τα απαραίτητα κλάσματα, τα οποία με την κατάλληλη ανάμιξη θα δώσουν προϊόντα με τις επιθυμητές προδιαγραφές. Η ποσοστιαία συμμετοχή του κάθε κλάσματος στην σύσταση του ντίζελ δεν είναι πάντα σταθερή. Ανάλογα με τον τύπο του ντίζελ και τις επιθυμητές ιδιότητες που έχουν τεθεί ως στόχος από τον σχεδιασμό της παραγωγής, καθορίζεται και η ποσοστιαία συμμετοχή κάθε κλάσματος. Παρακάτω παρατίθεται πίνακας (ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2) με τα όρια στα οποία κυμαίνεται το ποσοστό συμμετοχής του κάθε κλάσματος στην % κ.β. σύσταση του ντίζελ του διυλιστηρίου της MOTOR OIL (HELLAS):

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2: Όρια ποσοστού συμμετοχής του κάθε κλάσματος στην % κ.β. σύσταση του ντίζελ. [9]

Σύσταση του ντίζελ (diesel fuel)	
Κλάσμα	Ποσοστό συμμετοχής στη σύσταση (% κ.β.)
Gasoil	28.1 - 44.6
Diesel Oil	17.4 – 44.5
Κηροζίνη	0 - 27
LVGO	4.7 – 5.6
LGO	5.6 – 16.2
Τελικό diesel	0- 36.5

Τέλος, μια καινούργια τάση, η οποία έχει αναπτυχθεί και εφαρμόζεται σε μεγάλες πετρελαϊκές εταιρίες, είναι η επιπλέον επεξεργασία των προϊόντων ντίζελ με στόχο την παρασκευή ειδικών καυσίμων υψηλών απαιτήσεων. Τα ντίζελ αυτά ονομάζονται ντίζελ υψηλής ποιότητας (premium diesel), τα οποία με τη χρήση κατάλληλων πρόσθετων πληρούν πολύ υψηλότερες προδιαγραφές ποιότητας και προσφέρουν πολύ μεγαλύτερες δυνατότητες από τα κοινά ντίζελ. Όπως είναι η καλύτερη συμπεριφορά σε ψυχρές συνθήκες, ευκολία στην εκκίνηση, προστασία από τη φθορά και την φραγή των ακροφυσίων ψεκασμού, περιορισμένες εκπομπές ρύπων, μείωση του θορύβου κ.α.

1.6.1 Ντίζελ Κίνησης

Το ντίζελ κίνησης είναι συνήθως μίγμα κηροζίνης και ελαφρών ελαίων πυρόλυσης από τη μονάδα εξανθράκωσης και τη καταλυτική μονάδα πυρόλυσης. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης τύπου diesel των πάσης φύσεως οχημάτων και επαγγελματικών μηχανημάτων. Επίσης, προέρχεται από ανάμιξη κλασμάτων απευθείας

απόσταξης και προϊόντων της υδρογονοπυρόλυσης που έχουν αριθμό κετανίου πάνω από 45. Η περιοχή απόσταξής του είναι από 230-270 °C. [4]

Επιπλέον, τα ντίζελ κίνησης, λόγω του ότι προορίζονται για την κάλυψη των αναγκών σε καύσιμο μηχανών υψηλής απόδοσης και ευαισθησίας, χαρακτηρίζονται από σημαντικά αυστηρότερες προδιαγραφές από οποιονδήποτε άλλον τύπο. Οι προδιαγραφές αυτές σχετίζονται άμεσα με τις ιδιότητες του καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα, οι προδιαγραφές αυτές εξασφαλίζουν στα ντίζελ κίνησης:

1. Υψηλές τιμές στις ιδιότητες ανάφλεξης (δείκτης κετανίου, αριθμός κετανίου)
2. Καλύτερες και πιο αυστηρά καθορισμένες τιμές των ρεολογικών ιδιοτήτων (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες, σημείο ροής, σημείο θολώσεως, σημείο απόφραξης ψυχρού φίλτρου κ.α.)
3. Μικρότερες συγκεντρώσεις σε ανεπιθύμητες ενώσεις, ουσίες και στοιχεία (π.χ. περιεκτικότητα σε θείο S (0,05% μέγιστο), αιωρούμενα σωματίδια, τέφρα, νερό, ποσοστό αρωματικών ενώσεων κ.α.)

Οι ιδιότητες ανάφλεξης των καυσίμων ντίζελ εκφράζονται ποσοτικά με τον αριθμό ή το δείκτη κετανίου. Ο αριθμός κετανίου μετριέται σε πρότυπη μηχανή ντίζελ σύμφωνα με τις οδηγίες της πρότυπης μεθόδου ASTM. Ωστόσο, πολλά διυλιστήρια δε διαθέτουν μηχανές για τη μέτρηση του αριθμού κετανίου, με αποτέλεσμα την χρήση μαθηματικών εξισώσεων για τον υπολογισμό του. Ο αριθμός αυτός καλείται δείκτης κετανίου και υπολογίζεται βάσει του σημείου βρασμού και την πυκνότητα του δείγματος. Αποτελεί ένδειξη του λόγου H/C των συστατικών του μίγματος. Όσο υψηλότερος είναι ο λόγος H/C τόσο καλύτερα είναι τα χαρακτηριστικά της καύσης (υψηλότερο σημείο καπνού, υψηλότερος δείκτης κετανίου).

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ο δείκτης κετανίου αποτελεί ένδειξη του λόγου των H/C και έμμεσα του ποσοστού των αρωματικών στο ντίζελ. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά το όριο του ελάχιστου αριθμού κετανίου αντί του μέγιστου ποσοστού αρωματικών.

Τα τελευταία χρόνια, οι περιορισμοί που επιβάλλονται, γίνονται τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για λόγους προστασίας των μηχανών. Έτσι, έχουν τεθεί πολύ σημαντικοί περιορισμοί στο ποσοστό του θείου και των αρωματικών ενώσεων στο ντίζελ. Με τη ελάττωση των δύο παραπάνω οι εκπομπές ρύπων από την καύση του ντίζελ μειώνονται σημαντικά.

1.6.2 Ντίζελ Θέρμανσης

Υπάρχουν δύο τύποι ντίζελ θέρμανσης: ο πρώτος έχει παρόμοια σύσταση με την κηροζίνη ενώ ο δεύτερος τύπος παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με το καύσιμο κίνησης (ντίζελ) και είναι μίγμα νάφθας, κηροζίνης, ντίζελ και ελαίων πυρόλυσης. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε εγκαταστάσεις θέρμανσης (οικιακές και βιομηχανικές), καθώς και ως βιομηχανικό καύσιμο (βιομηχανικοί κλίβανοι). Προέρχεται, κυρίως, από ανάμιξη διαφόρων ρευμάτων με όρια απόσταξης 205-400° C απευθείας από τον πύργο απόσταξης, τις μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και εξανθράκωσης. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει τάση μείωσής του και αντικατάστασής του από το φυσικό αέριο ή το υγραέριο. [4] [6]

Ο τύπος αυτός του ντίζελ προορίζεται για εφαρμογές με μικρότερες απαιτήσεις ποιότητας και απόδοσης, ενώ το πλήθος των μηχανών που το χρησιμοποιούν είναι σημαντικά μικρότερο από αυτών που καταναλώνουν ντίζελ κίνησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι προδιαγραφές αυτού του τύπου να είναι λιγότερο αυστηρές όσον αφορά την ποιότητα ανάφλεξης, τις τιμές των ρεολογικών ιδιοτήτων και τις μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές συγκέντρωσης ανεπιθύμητων ενώσεων, ουσιών και στοιχείων σε σχέση με τις αντίστοιχες που υπάρχουν στο ντίζελ κίνησης. Οι κύριες προδιαγραφές αυτού του καυσίμου αφορούν το σημείο ροής, ανάφλεξης και το ποσοστό του θείου. Μάλιστα, αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η ανώτερη επιτρεπόμενη ποσότητα θείου S στο ντίζελ θέρμανσης θα πρέπει να είναι έως 2000 ppm. [5]

Τέλος, το ντίζελ θέρμανσης για να διακρίνεται από το ντίζελ κίνησης και να αποφεύγεται η νοθεία του καυσίμου, περιέχει έναν ιχνηθέτη (Φουρφουράλη, Yellow 124), καθώς και μια χρωστική ουσία (Sudan Red) που του προσδίδουν ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα. [5] [6]

1.7 Αεροπορικό καύσιμο (Jet Fuel)

Γενικά, τα αεροπορικά καύσιμα, διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

A. Αεροπορικές Βενζίνες (aviation gasolines)

Χρησιμοποιούνται σε αεροσκάφη με εμβολοφόρους κινητήρες (ελικοφόρα)

B. Καύσιμα Αεροστροβίλων (turbine/jet fuels)

- i. Καύσιμα αεροστροβίλων πολιτικής αεροπορίας
- ii. Καύσιμα αεροστροβίλων πολεμικής αεροπορίας

Όσον αφορά τα βασικά χαρακτηριστικά των αεροπορικών βενζινών που επηρεάζουν τη λειτουργία και την απόδοση του κινητήρα είναι: η πτητικότητα, η καύση, θερμογόνος δύναμη, η διαβρωτικότητα και τα κατάλοιπα καύσης. [7]

Τα καύσιμα της αεροπορίας αποτελούν μια πολύ ειδική κατηγορία καυσίμων. Λόγω των συνθηκών χρήσης των καυσίμων αυτών, έχουν τεθεί πολύ αυστηρές προδιαγραφές σχετικά με την ποιότητά τους. Οι αυστηρές αυτές προδιαγραφές δεν επιτρέπουν τη χρήση προϊόντων πυρόλυσης (εκτός από την περίπτωση της αεροπορικής βενζίνης) για την παρασκευή αυτών των καυσίμων.

Ουσιαστικά, το βασικό καύσιμο των αεροστροβίλων αποτελεί η κηροζίνη ατμοσφαιρικής απόσταξης, η οποία αποτελείται από υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και θείο απ' ότι οι αεροπορικές βενζίνες. Επίσης, έχει υποστεί μια διεργασία γλύκανσης για την απομάκρυνση των μερκαπτανών. Το καύσιμο αυτό, διαθέτει διάφορες προσμίξεις για τη μείωση της διάβρωσης και της οξείδωσης, καθώς και αντιψυκτικές ουσίες.

Τα καύσιμα των αεροστροβίλων χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: Τα καύσιμα πολιτικής αεροπορίας Jet-A (JP-5), το καύσιμο Jet B (JP-4), το οποίο αποτελεί μίγμα κηροζίνης με βαριά νάφθα και το καύσιμο Jet-A1, το οποίο αποτελείται από "γλυκανθείσα" κηροζίνη στην οποία έχουν προστεθεί τα κατάλληλα αντιστατικά πρόσθετα. [8]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν το JET-A1 και το JP-5, τα οποία περιγράφονται πιο αναλυτικά παρακάτω:

- **Jet A (JP-5):**

Οι φυσικές ιδιότητες αυτού του καυσίμου είναι βελτιωμένες σε σχέση με την εμπορική κηροζίνη. Επίσης, διαθέτει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης και χαμηλότερο σημείο τήξης. Επιπλέον, διαθέτει πολύ χαμηλή πίεση ατμοποίησης, με αποτέλεσμα η απώλεια του καυσίμου λόγω εξάτμισης ή βρασμού σε μεγάλα ύψη πτήσης να είναι μικρή. Τέλος, η Jet A (JP-5) σε σχέση με την Jet B (JP-4), διαθέτει μεγαλύτερη θερμική ενέργεια ανά μονάδα όγκου. [7]

- **Jet A1:**

Τα Jet A1 χρησιμοποιούνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η παραγωγή τους γίνεται από επεξεργασμένη κηροζίνη με προσθήκη πρόσθετων (αντιστατικών, αντιοξειδωτικών, βελτίωσης της λιπαντικότητας κτλ.). Τα Jet A1 αποτελούν καύσιμο της πολιτικής αεροπορίας.

Όσον αφορά την πτητικότητά τους, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι απαιτήσεις των καυσίμων σε πτητικότητα στους αεροστροβίλους είναι αντιφατικές. Αυτό συμβαίνει διότι η μεγάλη πτητικότητα από τη μία είναι θετική, διότι διευκολύνει την εκκίνηση του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και καθιστά ευκολότερη και ασφαλέστερη την επανεκκίνησή του κατά την πτήση. Από την άλλη πλευρά, ωστόσο, η χαμηλή πτητικότητα μειώνει την απώλεια του καυσίμου λόγω εξάτμισης και αποτρέπει τη μείωση παροχής καυσίμου λόγω μειωμένης ποσότητας ατμών στις σωληνώσεις του καυσίμου.

Τέλος, τα καύσιμα των αεροστροβίλων, δεν αναγνωρίζονται από το χρώμα τους και αυτό διότι δε διαθέτουν προσμίξεις χρωματισμού. [7]

1.8 Περιγραφή δειγμάτων διπλωματικής εργασίας

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν 36 δείγματα μεσαίων κλασμάτων πετρελαίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο χημείο της MOTOR OIL (HELLAS) Διυλιστήρια Κορίνθου Α.Ε. Πιο συγκεκριμένα ελήφθησαν τα εξής δείγματα:

- ✓ 16 δείγματα JET
- ✓ 6 δείγματα GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ
- ✓ 14 δείγματα GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Τα δείγματα, μας δόθηκαν από την εταιρία σε τρεις διαφορετικές παρτίδες για τρία διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Για δική μας διευκόλυνση χωρίσαμε τις παρτίδες αυτές σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες και τους δώσαμε ένα αρχικό γράμμα για να τις ξεχωρίζουμε, με σκοπό να μπορούν να γίνουν με μεγαλύτερη ευκολία οι αναλύσεις τους:

- 1^η παρτίδα: Α ομάδα
- 2^η παρτίδα: Β ομάδα

- 3^η παρτίδα: C ομάδα

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικός πίνακας των δειγμάτων που ελήφθησαν:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-3: Παράθεση όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν (36 δείγματα).

Αριθμός δείγματος	Δείγμα	Δεξαμενή/ Πλοίο	Ημερομηνία
A_1	JET A1	T-780	01.03.2018
A_2	JP5	USA,LIBERA	01.03.2018
A_3	JET A1	JF 1707, Round Robin Sample	
A_4	GASOIL ΚΙΝΗΣΗΣ	Round Robin Sample	2017
A_5	JET A1	T-752	03.03.2018
A_6	JET A1	T-780	08.03.2018
A_7	GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ	T-772	11.03.2018
A_8	JET A1	T-752	10.03.2018
A_9	GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ	T-772	22.03.2018
A_10	GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ	T-772	27.03.2018
A_11	GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ	T-772	04.04.2018
A_12	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-779	09.04.2018
A_13	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-773	09.04.2018
A_14	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	VALLEDI, ANDALUSIA	11.04.2018
A_15	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-787	11.04.2018
B_1	GAS OIL ΚΙΝΗΣΗΣ	ELKA, ΕΚΦΟΡΤΩΣΗ	07.05.2018
B_2	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	VALLEDI, ANDALUSIA	11.04.2018
B_3	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-773	19.03.2013
B_4	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-774	20.08.2018
B_5	JP5	T-751	25.05.2018
B_6	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-773	04.04.2018
B_7	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-771	16.08.2018
B_8	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-787	18.03.2018
B_10	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-779	
B_11	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-786	17.08.2018
B_12	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-779	11.04.2018
B_13	GAS OIL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	T-773	09.04.2018
B_14	JET A1	T-751, VALLEDI, ANDALUSIA	25.06.2018
C_1	JET A1	T-753	31.10.2018
C_2	JET A1	T-761	17.10.2018

C_3	JET A1	T-752	15.10.2018
C_4	JET A1	T-790	29.10.2018
C_5	JET A1	T-752	19.10.2018
C_6	JET A1	T-761	17.10.2018
C_7	JP5	T-780	25.10.2018
C_8	JET A1	T-753	17.10.2018

Συνοπτικά, τα παραπάνω 36 δείγματα κατανέμονται στις επιμέρους τρεις κατηγορίες ως εξής:

- **JET:** A_1, A_2, A_3, A_5, A_6, A_8, B_5, B_14, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8
- **DIESEL ΚΙΝΗΣΗΣ:** A_4, A_7, A_9, A_10, A_11, B_1
- **DIESEL ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ:** A_12, A_13, A_14, A_15, B_2, B_3, B_4, B_6, B_7, B_8, B_10, B_11, B_12, B_13

Γενικά, Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη αναλυτικών μεθοδολογιών κατάλληλων για την λεπτομερή περιγραφή της σύστασης των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων. Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν οι μεθοδολογίες της φασματοσκοπικής ανάλυσης στο εγγύς και μέσο υπέρυθρο (Near, Mid infrared) και της αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS) και εφαρμόστηκαν σε 36 δείγματα αεροπορικών καυσίμων (jet fuel) και σε δείγματα ντίζελ θέρμανσης και κίνησης.

Τα δεδομένα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας σε συνδυασμό με τεχνικές ιεραρχικής ταξινόμησης αποδείχθηκαν κατάλληλα για την ταυτοποίηση των διαφορετικών κλασμάτων. Με την τεχνική GC-MS ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των κανονικών αλκανίων και των βασικών πολυαρωματικών συστατικών (PAH) στα δείγματα. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των αλκυλιωμένων παραγώγων των PAH.

Τα παραπάνω λεπτομερή αναλυτικά δεδομένα είναι απαραίτητα στον ποιοτικό έλεγχο των προϊόντων αυτών, στο σχεδιασμό των φυσικοχημικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχουν και στην περιβαλλοντική ταυτοποίηση τους, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την πρόβλεψη ιδιοτήτων τους.

Κεφάλαιο 2: Τα αρωματικά στο πετρέλαιο

2.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από οργανικά συστατικά, πολλά από τα οποία είναι τοξικά ή καρκινογενή, έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας. Οι αρωματικοί και κυρίως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) θεωρούνται μια από τις περισσότερο επικίνδυνες ομάδες των ρυπαντών οργανικών ενώσεων. Η ανάλυσή τους σε περιβαλλοντικά δείγματα έχει γίνει σημαντικό θέμα της αναλυτικής χημείας εξαιτίας των μεταλλακτικών και καρκινογενών ικανοτήτων τους. Επιπλέον, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορεί να μετασχηματιστούν σε περισσότερο τοξικές ενώσεις μέσω χημικών αντιδράσεων, όπως με θειικό οξύ ή νιτρικό οξύ ή με φωτοοξείδωση.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που εκδηλώνεται σχετικά με αυτές τις ενώσεις και εξαιτίας της επικινδυνότητας που εμφανίζουν, τα PAHs συγκαταλέγονται στις λίστες προτεραιότητας ρυπαντών της US EPA (Environmental Protection Agency), αλλά και τις Ευρωπαϊκής Ένωσης.

2.2 Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (aromatic hydrocarbons) είναι κατηγορία υδρογονανθράκων που διαφέρουν σημαντικά από τους υπόλοιπους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αλκένια, αλκύνια) τόσο στη δομή όσο και στις χημικές ιδιότητες. Διαθέτουν ιδιαίτερη δομή και παρουσιάζουν ιδιάζουσες χημικές ιδιότητες. Τα αλκάνια, αλκένια και αλκύνια, που έχουν αλυσίδες άνθρακα, αναφέρονται ως αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, ενώ οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν κυκλική δομή. Ο όρος αρωματικός δεν σχετίζεται με την οσμή αυτών των ενώσεων (λίγες έχουν ευχάριστο άρωμα) αλλά χαρακτηρίζει ένα σύνολο χαρακτηριστικών ιδιοτήτων που τις διαφοροποιεί από τις αλειφατικές ενώσεις. Επίσης, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να είναι μονοκυκλικοί (Monocyclic Aromatic Hydrocarbons, MAH) ή πολυκυκλικοί (Poly-Aromatic Hydrocarbons, PAH).

Ο πιο απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας είναι το βενζόλιο (C_6H_6). Το βενζόλιο είναι κυκλικό μόριο που αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα που σχηματίζουν εξαμελή δακτύλιο. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται εναλλάξ με τρεις απλούς και τρεις διπλούς δεσμούς. Η πραγματική δομή του βενζολίου, καθώς και όλων των αρωματικών ενώσεων, περιγράφεται από δομές συντονισμού. Όλοι οι άνθρακες του δακτυλίου είναι ισοδύναμοι. Όταν όμως στο βενζόλιο υπάρχει υποκαταστάτης, οι άνθρακες του δακτυλίου δεν είναι πλέον ισοδύναμοι. Το βενζόλιο, αν και έχει διπλούς δεσμούς $C=C$, δεν είναι αλκένιο. Δηλαδή δεν δίνει αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό όπως τα αλκένια. Αντίθετα δίνει αντιδράσεις υποκατάστασης με τις οποίες ένα άτομο υδρογόνου του βενζολίου υποκαθίσταται από υποκαταστάτη. [10]

2.3 Δομή Βενζολίου

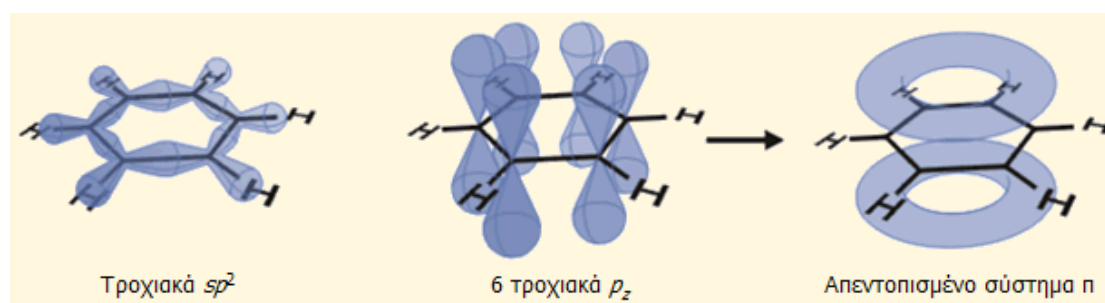
Η προσέγγιση της δομής του βενζολίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε με βάση τη θεωρία του συντονισμού (resonance), είτε μέσω των μοριακών τροχιακών

(molecular orbitals, MO). Η επικρατέστερη θεωρία, σήμερα, είναι αυτή των μοριακών τροχιακών.

Η θεωρία αυτή, δίνει έμφαση στην κυκλική συζυγία του μορίου του βενζολίου και στην ισοδυναμία των 6 δεσμών C-C. Όλες οι γωνίες του εξαγώνου είναι 120° . Επίσης, όλα τα άτομα άνθρακα έχουν υβριδισμό sp^2 και διαθέτουν ένα τροχιακό p κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου, το οποίο μπορεί να σχηματίσει π -δεσμό με το διπλανό του.

Εφόσον οι 6 δεσμοί είναι ισοδύναμοι, θα είναι και τα 6 τροχιακά p . Στην πραγματικότητα, κάθε τροχιακό p επικαλύπτεται εξίσου καλά και με τα δύο γειτονικά τροχιακά p , με αποτέλεσμα η αναπαράσταση του βενζολίου να είναι 6 ηλεκτρόνια π πλήρως απεντοπισμένα γύρω από τον δακτύλιο. Επομένως, το κάθε ηλεκτρόνιο δεν ανήκει πλέον σε συγκεκριμένο άτομο άνθρακα αλλά μπορεί να βρίσκεται οπουδήποτε, σε ένα είδος δακτυλιοειδούς νέφους. Επομένως, το βενζόλιο διαθέτει δύο δακτυλιοειδή ηλεκτρονιακά νέφη, το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου. Τα 6 p ηλεκτρόνια του βενζολίου καταλαμβάνουν τα τρία δεσμικά μοριακά τροχιακά και είναι απεντοπισμένα γύρω από ένα πλήρως συζυγιακό σύστημα, γεγονός που σταθεροποιεί το βενζόλιο κατά περίπου 30 kcal/mol.

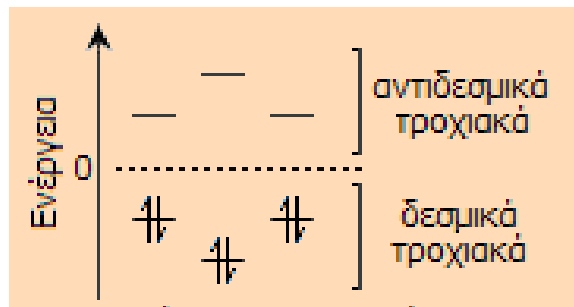
Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.1), φαίνεται η δομή του βενζολίου (C_6H_6), σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών:



Εικόνα 2. 1: Παράθεση υβριδισμού sp^2 , τροχιακών p και π -δεσμών που σχηματίζουν τα μόρια του βενζολίου (C_6H_6) [11]

Σύμφωνα με τον **κανόνα αρωματικότητας** ή αλλιώς **κανόνας $4n+2$** , που διατυπώθηκε από τον Hückel, αρωματικότητα παρουσιάζεται στα επίπεδα, κυκλικά και πλήρως συζυγιακά μόρια. Κάθε άτομο του δακτυλίου συμμετέχει στον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων παρέχοντας ελεύθερο ζεύγος p ηλεκτρονίων και ο αριθμός των απεντοπισμένων ηλεκτρονίων είναι $4n + 2$ (όπου n = ακέραιος αριθμός 0,1,2,...)

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, μια ένωση εμφανίζεται ιδιαίτερα σταθερή εάν όλα τα δεσμικά μοριακά τροχιακά της έχουν συμπληρωθεί με συζευγμένα ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων αυτό ισχύει. Στις αρωματικές ενώσεις, 2 ηλεκτρόνια συμπληρώνουν το μοριακό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας και 4 ηλεκτρόνια πληρούν τα μοριακά τροχιακά του επόμενου ενεργειακού επιπέδου (ο αριθμός των επιπέδων εκφράζεται από το n). Έτσι, όλα τα δεσμικά μοριακά τροχιακά έχουν συμπληρωθεί, ενώ όλα τα αντιδεσμικά είναι κενά. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν συνολικά $4n+2$ ηλεκτρόνια. (Εικόνα 2.2)



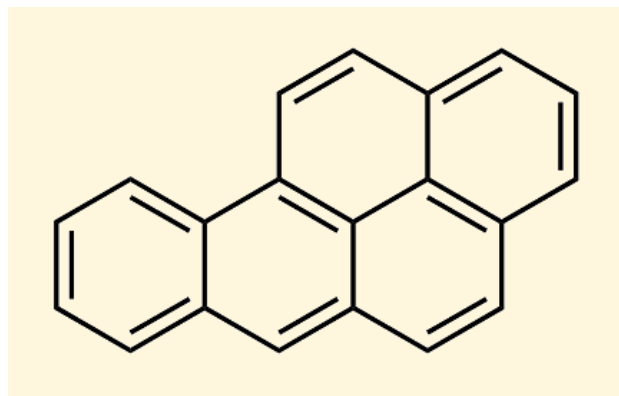
Εικόνα 2. 2: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών Βενζολίου (C_6H_6) [11]

Τέλος, το βενζόλιο έχει 6 π ηλεκτρόνια, τα 2 π συμπληρώνουν το τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας και τα άλλα 4 π τα τροχιακά της επόμενης ενεργειακής στάθμης. Όλα τα αντιδεσμικά τροχιακά είναι κενά. [11]

2.4 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (εν συντομία ΠΑΥ ή PAH ή PNA) αποτελούν οργανικές χημικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο. Είναι ενώσεις με δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, ενωμένους μεταξύ τους, έτσι ώστε ορισμένα άτομα άνθρακα ανήκουν σε δύο ή περισσότερους δακτυλίους. Μια τέτοια δομή χαρακτηρίζεται και ως σύστημα συγκολλημένων δακτυλίων. Οι δακτύλιοι μπορεί να είναι τοποθετημένοι σε ευθεία γραμμή ή να σχηματίζουν γωνίες ή να δημιουργούν μια συστάδα.

Η χαρακτηριστικότερη ένωση της κατηγορίας αυτής είναι το βενζο(α)πυρένιο ($C_{20}H_{12}$) (Εικόνα 2.3), που έχει μελετηθεί και αναλυθεί περισσότερο από κάθε άλλη και συχνά έχει καταδειχθεί ως καρκινογόνος ένωση.



Εικόνα 2. 3: Βενζο(α)πυρένιο ($C_{20}H_{12}$). [12]

Οι ΠΑΥ διακρίνονται σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (ναφθαλένια, φλουορένια, φαινανθρένια και ανθρακένια) που περιέχουν 2-3 αρωματικούς δακτυλίους και σε υψηλού μοριακού βάρους (χρυσένιο, κορονένιο) με 4-7 αρωματικούς δακτυλίους. Είναι ενώσεις αδιάλυτες στο νερό, υψηλού σημείου ζέσεως και τάσης ατμών. Επιπλέον, όσον αναφορά το πετρέλαιο οι ΠΑΥ έχουν ιδιαίτερη σημασία, παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις τους, διότι θεωρούνται επικίνδυνα τοξικά συστατικά.

Στην ανάλυσή τους τα πολυαρωματικά συστατικά συνήθως αναφέρονται ανάλογα με τον αριθμό των βενζολικών δακτυλίων (δι-αρωματικά, τρι-αρωματικά,...). Στην κατηγορία των

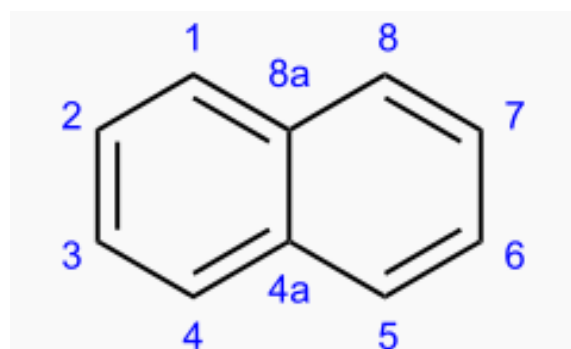
αρωματικών συστατικών του πετρελαίου εντάσσονται και οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν βενζολικούς δακτυλίους συζυγείς με έναν ή περισσότερους ναφθενικούς δακτυλίους. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται ως ναφθενοαρωματικά συστατικά.

Στα περισσότερα πετρέλαια το ποσοστό των αρωματικών ενώσεων δεν ξεπερνά το 15% κ.β., αλλά υπάρχουν και πετρέλαια με περιεκτικότητα σε αρωματικά μεγαλύτερη από 50%κ.β. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα συγκριτικά με τα αλκάνια και τα ναφθένια.

2.5 Δομή ΠΑΥ

Το απλούστερο σύστημα δυο συγκολλημένων δακτυλίων είναι το ναφθαλένιο. Το ναφθαλένιο (Εικόνα 2.4), είναι αρωματικός υδρογονάνθρακας, με μοριακό τύπο $C_{10}H_8$. Πιο συγκεκριμένα, ανήκει στα αρένια, με δομή δυο συζυγών (δηλαδή με κοινή πλευρά και δυο κοινά άτομα) βενζολικών δακτυλίων. Αποτελεί τον απλούστερο πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα. Το ναφθαλένιο αποτελεί το κύριο συστατικό της λιθανθρακόπισσας.

Όσο αναφορά τις φυσικές του ιδιότητες, είναι κρυσταλλικό στερεό, άχρωμο, αδιάλυτο σε νερό, διαλυτό σε μη πολικούς διαλύτες και χαρακτηριστικής οσμής. Επίσης, σχετικά με τις χημικές του ιδιότητες, το ναφθαλένιο είναι περισσότερο δραστικό από το βενζόλιο και στις Αντιδράσεις Υποκαταστάσεως και στις Αντιδράσεις Προσθήκης.

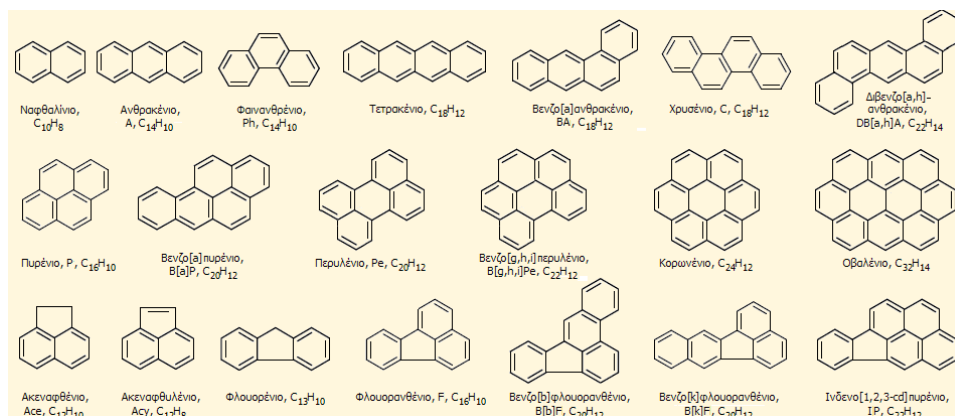


Εικόνα 2. 4: Μόριο ναφθαλενίου ($C_{10}H_8$)

Πάνω στους αρωματικούς δακτυλίους, μπορούν να συγκολληθούν και άλλοι τύποι δακτυλίων, όπως πενταμελείς δακτύλιοι ενώ μπορεί να υπάρχουν και άλλα άτομα (O,N,S) στην θέση ατόμων άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή οι ενώσεις χαρακτηρίζονται ως ετεροκυκλικές ή ετεροαρωματικές και θεωρούνται παράγωγα των ΠΑΥ.

Γενικότερα, Οι ΠΑΥ κατατάσσονται με βάση τη δομή τους σε δύο κατηγορίες: τους κατα-συμπυκνωμένους και τους περι-συμπυκνωμένους (Εικόνα 2.5). Αυτές οι δύο κατηγορίες αρωματικών ενώσεων είναι γενικές στην οργανική χημεία. Κατά-συμπυκνωμένες είναι οι αρωματικές ενώσεις στις οποίες δεν υπάρχουν άτομα άνθρακα κοινά σε περισσότερους από δύο δακτυλίους και όλα τα άτομα άνθρακα βρίσκονται στην περιφέρεια του μορίου. Από την άλλη, περι-συμπυκνωμένες ονομάζονται οι αρωματικές ενώσεις στις οποίες τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι έχουν κοινά άτομα άνθρακα και επομένως υπάρχουν άτομα άνθρακα που δεν εκτίθενται στην περιφέρεια του μορίου. Ο απλούστερος περι-συμπυκνωμένος ΠΑΥ είναι το πυρένιο με τέσσερις αρωματικούς δακτυλίους (περι-

συμπυκνωμένος ΠΑΥ με τρεις αρωματικούς δακτυλίους δεν υφίσταται, αφού ο ένας από τους δακτυλίους δεν θα ήταν αρωματικός).



Εικόνα 2. 5: Τυπικά παραδείγματα πολυκυρηνικών αρωματικών υδρογονανθράκων: 1η σειρά: Κατα-συμπυκνωμένοι ΠΑΥ, 2η σειρά: Περι-συμπυκνωμένοι ΠΑΥ. 3η σειρά: ΠΑΥ με πενταμελείς δακτυλίους

2.6 Προέλευση ΠΑΥ

Οι ΠΑΥ είναι ενώσεις ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης. Μαζί με πολλά παράγωγα τους, προέρχονται κυρίως από την ατελή καύση οργανικής ύλης (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων) ή από την θέρμανση πολλών οργανικών ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα υπολείμματα απόσταξης του πετρελαίου, στην λιθανθρακόπισσα και στους κλιβάνους παραγωγής κωκ. Επιπλέον ΠΑΥ συναντώνται και στην βιομηχανία αλουμινίου κατά την Παρασκευή γραφιτικών ηλεκτροδίων ανόδου.

Επιπροσθέτως, οι ΠΑΥ ενοχοποιούνται ως κύρια αιτία ανάπτυξης διαφόρων τύπων καρκίνου και λοιπών μορφών γενετικών μεταλλάξεων στον άνθρωπο. Η διατροφή είναι μια εξαιρετικά σημαντική πηγή επιμόλυνσης, ενώ για τους μη-καπνιστές είναι και η κύρια πηγή έκθεσης. Τα τρόφιμα μπορούν να επιμολυνθούν από όλες τις προαναφερθείσες πηγές εκπομπής ΠΑΥ όπως η βιομηχανική ρύπανση (αέριοι ρύποι κ.τ.λ.), οι διάφορες επεξεργασίες τροφίμων (π.χ. καπνιστά τρόφιμα ή κακές πρακτικές μαγειρέματος στο σπίτι) αλλά και από φυσικά αίτια (όπως δασικές πυρκαγιές ή εκρήξεις ηφαιστειών).

2.6.1 Ανθρωπογενείς πηγές των ΠΑΥ

Περίπου το 90% των εκπεμπόμενων ΠΑΥ προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές. Στα μεγάλα αστικά κέντρα τα οδικά οχήματα παράγουν μεγάλες ποσότητες ΠΑΥ. Οι ποσότητες αυτές εξαρτώνται από το είδος του οχήματος. Για παράδειγμα τα πετρελαιοκίνητα μεταφορικά μέσα εκπέμπουν 30 –100 φορές περισσότερο σωματιδιακής μορφής ΠΑΥ από ότι τα καταλυτικά βενζινοκίνητα. Από την άλλη, τα καταλυτικά αυτοκίνητα εκπέμπουν ποσότητες ΠΑΥ μικρότερες έως και 25 φορές ανά χιλιόμετρο, από ότι αυτά που δεν έχουν καταλύτη. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο παίζει και το είδος του καυσίμου. Η αμόλυβδη βενζίνη που έχει μεγάλο ποσοστό αρωματικών υδρογονανθράκων καθώς και η περιεκτικότητα του καυσίμου με ενώσεις που μπορούν να δώσουν ελεύθερες ρίζες έχει ως αποτέλεσμα τη

μεγάλη παραγωγή εκπεμπόμενων ΠΑΥ. Επίσης, οι συνθήκες λειτουργίας της μηχανής καθώς και η παλαιότητα του οχήματος προκαλούν αύξηση των ποσοτήτων των ΠΑΥ. [12]

2.6.2 ΠΑΥ και Τροφές

Για την προστασία της δημόσιας υγείας, είναι απαραίτητος ο καθορισμός των μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για το βενζο[α]πυρένιο σε ορισμένα τρόφιμα, που περιέχουν λίπη και έλαια και στα τρόφιμα στα οποία τα υψηλά επίπεδα επιμόλυνσης οφείλονται στις διαδικασίες καπνίσματος ή αποξήρανσης. Επιπλέον, τρόφιμα με υψηλά επίπεδα επιμόλυνσης είναι τα ψάρια και τα προϊόντα αλιείας, τα οποία ενδέχεται να επιμολυνθούν από κάποια περιβαλλοντική ρύπανση, όπως για παράδειγμα λόγω διαρροής πετρελαίου στη θάλασσα.

Γενικά, έχουν παρουσιαστεί περιπτώσεις έντονης επιμόλυνσης βρώσιμων ελαίων από ΠΑΥ. Τον Ιούνιο του 2001, ποσότητες βρώσιμου πυρηνελαίου Ισπανικής προέλευσης βρέθηκαν στην Τσεχία να περιέχουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ΠΑΥ, γεγονός το οποίο οδήγησε στην επιστροφή των φιαλών και την αυτόματη ενεργοποίηση του συστήματος ανταλλαγής πληροφοριών της Ε.Ε, που μετεξελίχθηκε στο σημερινό RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed). Μετά από αυτό το συμβάν πραγματοποιήθηκαν έρευνες για την ανίχνευση ΠΑΥ και σε άλλα τρόφιμα και διαπιστώθηκαν περιπτώσεις ΠΑΥ ακόμη και στο παρθένο ελαιόλαδο. Εκτός από την Ελλάδα, έρευνες έγιναν σε όλες τις Ευρωπαϊκές Χώρες που οδήγησαν την Ε.Ε στη θέσπιση του κανονισμού 208/2005, σύμφωνα με τον οποίο θεσπίζονται ως ανώτατο όριο τα 2 ppb (μg/kg) βενζο[α]πυρενίου στα έλαια, αυστηρότερα όρια για τις παιδικές τροφές και όριο τα 5 ppb σε καπνιστά ψάρια και κρεατικά επιβάλλοντας τον έλεγχο σε πλήθος τροφίμων. [12]

2.6.3 ΠΑΥ και τσιγάρο

Το κάπνισμα ενός πακέτου αφίλτρων τσιγάρων αντιστοιχεί σε πρόσληψη μιας συνολικής ποσότητας 2 έως 8 μg ΠΑΥ.

Οι κυριότεροι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που έχουν ανιχνευθεί στον καπνό του τσιγάρου είναι οι Βενζο[α]πυρένιο (10-50 ng/τσιγάρο), βενζο[ε]πυρένιο (5-40 ng/τσιγάρο), διβενζο[α,h]ανθρακένιο (40ng/τσιγάρο), βενζο[b]φλουροανθένιο (30ng/τσιγάρο), διβενζο[α,h]πυρένιο, ινδενο[1,2,3-cd]πυρένιο (4ng/τσιγάρο), βενζο[c]φαινανθένιο, βενζο[α]ανθρακένιο, χρυσένιο (40-60 g/τσιγάρο), 5-μεθυλοχρυσένιο, μεθυλοφλουροανθένιο, διβενζο[α,c]ανθρακένιο, μεθυλοναφθαλίνα και οι αζωτούχοι (ετεροαρωματικοί) ΠΑΥ: διβενζο[α,h]ακρινιδίνη και διβενζο[c,g]καρβαζόλιο. [12]

2.6.4 Φυσικές πηγές των ΠΑΥ

Η ατμόσφαιρα είναι η κυριότερη φυσική πηγή των ΠΑΥ. Η μόλυνσή της μπορεί να οφείλεται σε φυσικές πηγές, όπως είναι οι πυρκαγιές των δασών και η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Επίσης, μπορεί να οφείλεται σε ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η χρήση ορυκτών καυσίμων (μετακίνηση, θέρμανση) και η οικιακή δραστηριότητα (μαγείρεμα, κάπνισμα). Επίσης, παρουσία ΠΑΥ έχουμε και στο νερό, όπου αιωρούμενα σωματίδια μέσα στα οποία βρίσκονται προσροφημένα τα ΠΑΥ μεταφέρονται. Γενικώς, οι ΠΑΥ μεταφέρονται με τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, πετρελαιοειδή και λάδια, στα υδάτινα συστήματα. Λόγω της ελάχιστης διαλυτότητας στο νερό, μεγάλο τμήμα των ΠΑΥ κατακάθεται στον πυθμένα ποταμών και λιμνών. Επιπρόσθετα, έχουμε παρουσία ΠΑΥ στο έδαφος, όπου τα ΠΑΥ

σχηματίζονται από τη διαγένεση των οργανικών ιζημάτων, από την πυρόλυση του ξύλου σε χαμηλές θερμοκρασίες και από τη βιολογική μετατροπή βιογενών πρόδρομων ενώσεων. [12]

2.7 Επιπτώσεις έκθεσης σε ΠΑΥ

Ο προσδιορισμός των πηγών και της συμπεριφοράς τους έχει ιδιαίτερη χρησιμότητα, λόγω της τοξικότητας, της γενotoξικότητας, καθώς και της ικανότητάς τους για τη δημιουργία ενδοκρινικών διαταραχών και καρκίνου στους οργανισμούς. Οι ΠΑΥ είναι χρήσιμοι ιχνηθέτες των πηγών των αερολυμάτων και τοξικών ρύπων. Η χαρακτηριστική σύνθεση ΠΑΥ που εκπέμπει κάθε πηγή, έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις για τον διαχωρισμό των πηγών των αιωρούμενων σωματιδίων.

Λόγω της υψηλής πτητικότητας τους, οι ΠΑΥ μπορούν να ενσωματωθούν στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, αλλά και στην αέρια φάση. Οι περισσότεροι πτητικές ενώσεις με δύο ή τρεις αρωματικούς δακτυλίους απελευθερώνονται στην αέρια φάση, ενώ αυτές που απαρτίζονται από περισσότερους από τρεις αρωματικούς δακτυλίους, συνδέονται κυρίως με τα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Οι ΠΑΥ ανήκουν στην ομάδα των επίμονων οργανικών ρύπων (POPs). Αυτοί είναι οργανικοί ρύποι, ανθεκτικοί στην αποικοδόμηση, που παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, προκαλώντας έτσι, δυσμενείς επιπτώσεις σε αυτό. Ακόμη, ως ημιπτητικές ενώσεις, έχουν υψηλό δυναμικό διασποράς σε παγκόσμια κλίμακα και μπορούν να ανιχνευτούν στην ατμόσφαιρα, στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, στα ιζήματα, στο έδαφος ή στα φυτά, μεταφερόμενες από τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις. Οι πηγές τους είναι κατά κύριο λόγο ανθρωπογενείς. Επίσης, οι ΠΑΥ είναι γνωστοί για τις μεταλλαξιογόνες, καρκινογόνες και τοξικές τους ιδιότητες.

Υπάρχουν χιλιάδες ενώσεις ΠΑΥ στο περιβάλλον, κάθε μία από τις οποίες έχει διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, αλλά στην πράξη, η ανάλυση περιορίζεται στον προσδιορισμό 6 έως 16 ενώσεων (ρύποι άμεσης προτεραιότητας κατά USEPA). Γενικά, οι ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους με 4 ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, είναι λιγότερο υδατοδιαλυτές, λιγότερο πτητικές και περισσότερο λιπόφιλες από τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Η πιο γνωστή ένωση από την ομάδα αυτή, είναι το ισχυρά καρκινογόνο βενζο[a]πυρένιο(B[a]P).

2.8 Ιδιότητες των ΠΑΥ

2.8.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες των ΠΑΥ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερες για κάθε ουσία και περιγράφουν τη φυσική τους μορφή και την συμπεριφορά τους στα διάφορα μέσα. Γι' αυτό, χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί το μέλλον και η μεταφορά της κάθε ουσίας στο περιβάλλον. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που έχουν οι ΠΑΥ ποικίλουν και ανάλογα με την κάθε ένωση

μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους. Επίσης, τους επιτρέπουν να κατανέμονται σε αέρα, έδαφος και σε ύδατα, όπου η παρουσία τους είναι ευρέως διαδεδομένη.

Αρχικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις αυτές είναι άχρωμες, λευκές ή κιτρινοπράσινες στερεές ουσίες και έχουν μια αχνή αρωματική οσμή. Βρίσκονται στην κατηγορία υδρογονανθράκων που έχουν χαμηλή πτητικότητα και υψηλά σημεία ζέσεως και τήξεως. Επίσης, όταν βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποκτούν κρυσταλλική στερεή μορφή. Είναι λιγότερο πτητικοί από τους άκυκλους υδρογονάνθρακες και τα σημεία ζέσεώς τους είναι πολύ υψηλότερα από των κανονικών αλκανίων με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Επιπρόσθετα, λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους και της έλλειψης πολικών υποκαταστατών είναι δυσδιάλυτοι στο νερό. Η διαλυτότητα τους στο νερό μειώνεται όταν κάθε φορά αυξάνεται το μόριο κατά έναν βενζολικό δακτύλιο. Είναι αρκετά λιπόφιλοι και ως εκ τούτου αυξάνεται η διαλυτότητα τους σε οργανικούς διαλύτες. Λόγω της λιπόφιλης φύσης τους έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται σε εκτεθειμένους οργανισμούς, όπως είναι οι ζωντανοί οργανισμοί και οι λιπώδεις ουσίες (π.χ. χουμικά οξέα).

Επιπλέον, εξαιρετικά σημαντικός για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ΠΑΥ αποτελεί ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (Kow). Ο συντελεστής αυτός προσδιορίζει κατά πόσο οι ενώσεις είναι λιπόφιλες και ποιες από αυτές είναι περισσότερο διαλυτές στην οργανική ύλη του εδάφους. Ορίζεται ως η συγκέντρωση μιας ουσίας Α στην οκτανόλη ως προς την συγκέντρωση της ίδιας ουσίας στο νερό.

Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας για την ποσότητα των ΠΑΥ που θα υπάρχει στο έδαφος, αποτελεί η ποσότητα της οργανικής ύλης που υπάρχει σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, όταν οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ έχουν χαμηλό μοριακό βάρος, δεν διαλύονται εύκολα στο νερό, ενώ είναι αρκετά διαλυτοί σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Αντιθέτως, όταν οι συγκεντρώσεις των ΠΑΥ έχουν υψηλό μοριακό βάρος παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδροφοβικότητα.

Αξιοσημείωτη παράμετρο συνιστά επίσης, η μοριακή μάζα και η χημική δομή των ΠΑΥ. Ειδικότερα, καθώς αυξάνεται η μοριακή μάζα του μορίου, η τάση των ατμών μειώνεται, λόγω χαμηλής διαλυτότητας και μειωμένης ικανότητας του μορίου να διασπαστεί, έτσι είναι δύσκολο να μεταβεί στην αέρια φάση.

Όσον αναφορά τις αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχουν οι διάφορες ενώσεις των ΠΑΥ, θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι σχετικά αδρανείς ενώσεις και συμμετέχουν σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης και όχι προσθήκης. Η συγκεκριμένη αντίδραση δύσκολα πραγματοποιείται στους ΠΑΥ, σε σχέση με τους μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ακόμα, λόγω της δομής και του αρωματικού τους χαρακτήρα, η δραστηριότητα σε κάθε ΠΑΥ είναι διαφορετική. Επομένως, η τάση για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αυξάνει καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος της κάθε ένωσης. Επίσης, με την αύξηση του μοριακού βάρους των ΠΑΥ η τοξικότητα τους μειώνεται.

Τέλος, οι ΠΑΥ παρουσιάζουν και άλλες ιδιότητες όπως φωτοευαισθησία, αντίσταση στη θερμότητα, αγωγιμότητα, αντίσταση στη διάβρωση και αντίσταση στη βιολογική οξείδωση. Τα παραπάνω σημαίνουν ότι έχουν την ικανότητα να φωτοδιασπώνται όταν διαλύονται στο νερό ή να προσροφώνται σε σωματίδια καθώς εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Έχουν επίσης, την ικανότητα να αντιδρούν με ρύπους στην ατμόσφαιρα και να σχηματίζουν άλλες ενώσεις όπως νίτρο- ή δίνιτρο-ΠΑΥ και σουλφονικά οξέα. Όταν βρεθούν στο έδαφος οι ενώσεις αυτές αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς. [13]

2.8.2 Τοξικολογικές ιδιότητες

Οι τοξικολογικές ιδιότητες των ΠΑΥ διαπιστώθηκαν για πρώτη φορά το 1761 από τον Τζον Χιλ, ο οποίος με την πραγματοποίηση πολλαπλών πειραμάτων οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι οι χρήστες καπνού παρουσιάζουν υψηλή πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου της ρινικής κοιλότητας.

Γενικά, οι διεθνείς και εθνικές υπηρεσίες έχουν κάνει σημαντικές προσπάθειες για τεκμηρίωση τόσο της καρκινογόνου όσο και της μεταλλαξιογόνου δράσης διαφόρων χημικών ενώσεων. Σκοπός αυτών των προσπαθειών είναι η προστασία της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Για την ανίχνευση της μεταλλαξιογόνου δράσης αναπτύχθηκαν διάφοροι μέθοδοι. Οι περισσότερες εξ αυτών στηρίζονται σε δοκιμασίες βακτηρίων. Η πιο σημαντική είναι η βιοδοκιμασία AMES.

Οι μητρικοί ΠΑΥ αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα μεταλλαξιογόνων ουσιών. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι, οι ουσίες αυτές, δε δρουν από μόνες τους άμεσα σε έναν οργανισμό. Απαραίτητη είναι η μεταβολική ενεργοποίηση αυτών, ώστε να σχηματιστούν χημικά ενδιάμεσα, τα οποία προκαλούν τη χημική καρκινογένεση. Γενικότερα, πιστεύεται ότι ο μεταβολισμός των ΠΑΥ γίνεται στο ενδοπλασματικό δίκτυο. Στο δίκτυο αυτό, σχηματίζονται τα ασταθή εποξειδία, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε φαινόλες. Οι φαινόλες εισέρχονται στον πυρήνα και συνδέονται με τα νουκλεϊκά οξέα, δημιουργώντας μεταλλάξεις. Τα τελευταία χρόνια, έχει αποδειχθεί ότι η μεταλλαξιογόνος δράση των ΠΑΥ είναι ανάλογη της ευκολίας με την οποία σχηματίζονται τα υπεροξειδία. Επομένως, όσο πιο εύκολα σχηματίζουν οι ΠΑΥ υπεροξειδία, τόσο πιο ισχυρή θα είναι και η μεταλλαξιογόνος δράση τους. [14]

Τέλος, οι ΠΑΥ, εκτός του ότι προκαλούν έμμεσα μεταλλάξεις, είναι δυνατόν να προκαλέσουν καρκίνους, όγκους, ακόμη και σοβαρά προβλήματα στους αδένες. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και μη καρκινογόνες επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως οι δερματίτιδες, οι φωτοευαισθησίες, ο ερεθισμός και ο καταρράκτης των οφθαλμών. Οι επιδράσεις αυτές, όμως, οφείλονται σε χρόνιες εκθέσεις των ατόμων σε μεγάλες συγκεντρώσεις ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα. [15]

2.9 Μέθοδοι προσδιορισμού ΠΑΥ στο πετρέλαιο

Ο προσδιορισμός των ΠΑΥ στο πετρέλαιο πραγματοποιείται με τη βοήθεια τριών, κυρίως, μεθόδων. Αρχικά, μπορεί να εφαρμοστεί υπέρυθρη φασματοσκοπία FT-IR με μετασχηματισμό Fourier. Πρόκειται για μια τεχνική φασματοσκοπίας, η οποία βασίζεται στην ανακλαστική σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από μόρια ύλης. Αφορά, δηλαδή, την ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ μορίου και φωτονίου. Αποτελεί μια μέθοδο, που στηρίζεται στην ανίχνευση χαρακτηριστικών ομάδων όπως τα νιτρίλια, οι συζυγείς ολεφίνες και οι αρωματικές ενώσεις. Γενικά, η υπέρυθρη φασματοσκοπία FT-IR μας δίνει πληροφορίες σχετικά με το σκελετό ενός μορίου (π.χ. C-C, C=C κτλ.).

Επιπλέον, για τον προσδιορισμό των ΠΑΥ στο πετρέλαιο μπορεί να εφαρμοστεί είτε αέρια είτε υγρή χρωματογραφία με κατάλληλους ανιχνευτές. Στη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει είτε μέσω κανονικής, είτε μέσω αντίστροφης φάσης. Ο προσδιορισμός αυτών γίνεται κυρίως με φθορισμομετρικό ανιχνευτή (HPLC-UV/D). Από την άλλη, στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (GC-FID) ή συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας με ιοντισμό από σύγκρουση ηλεκτρονίων (GC-EI-MS). Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε η τελευταία μέθοδος διαχωρισμού (GC-EI-MS), η οποία παρατίθεται πιο αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.

Κεφάλαιο 3: Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

3.1 Φασματοσκοπία

Ο πατέρας της φασματοσκοπίας, ήταν ο Gustav Kirchhoff, ο οποίος το 1860 διέκρινε ότι, μέσα από τα φάσματα των αερίων, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των διαφόρων ουσιών άφηνε τα «δακτυλικά αποτυπώματα» των χημικών στοιχείων που την εξέπεμπαν.

Φασματοσκοπία ονομάζουμε την καταγραφή των ενεργειακών μεταβολών που αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων κβαντικών συστημάτων όπως των ηλεκτρονίων στα άτομα, τα μόρια ή τα ιόντα, αλλά και των νουκλεονίων στον πυρήνα. Η μελέτη βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Το βασικό αποτέλεσμα είναι η μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης της ύλης, η οποία αντιστοιχεί σε φωτόνια αντίστοιχης ενέργειας. Μελετώντας τη σχετική ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε κάθε επιμέρους συχνότητα, παίρνουμε έμμεση πληροφορία για τις επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις της ύλης, κι επομένως για τη σύσταση, τη δομή και άλλες ιδιότητες της ύλης. Στη γενική περίπτωση ένα φάσμα είναι ένα δισδιάστατο γράφημα της έντασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ως προς τη συχνότητα. Τεχνικά λοιπόν η φασματοσκοπία αφορά την ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε επιμέρους συχνότητες και την καταγραφή της έντασης σε κάθε συχνότητα. [16]

Γενικότερα, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας που έχει ιδιότητες σωματιδίου και κύματος. Μολονότι κύμα και σωματίδιο φαίνεται να είναι ασυμβίβαστα, πρέπει να επικαλεστούμε το δυϊσμό “σωματίδιο-κύμα” για να εξηγήσουμε τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου και τη φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη με διάφορους τρόπους. Ανάλογα με τη φύση της αλληλεπίδρασης έχουμε και το αντίστοιχο φαινόμενο. Πιο συγκεκριμένα, αν η αλληλεπίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται απορρόφηση. Η αντίστροφη διαδικασία κατά την οποία ένα μέρος της εσωτερικής ενέργειας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία, ονομάζεται εκπομπή. Μέρος, της ακτινοβολίας που περνάει την ύλη, αντί να απορροφηθεί, μπορεί να σκεδαστεί ή να ανακλαστεί ή μπορεί να εκπεμφθεί πάλι με το ίδιο ή διαφορετικό μήκος κύματος. Η ακτινοβολία που δεν απορροφάται και δεν σκεδάζεται, μπορεί να αλλάξει πορεία ή να πολωθεί καθώς περνάει μέσα από το δείγμα.

Τα όργανα που μετρούν την ηλεκτρομαγνητική εκπομπή και απορρόφηση καλούνται «φασματοσκόπια» ή «φασματογράφοι». Όλα τα όργανα φασματοσκοπίας διαχωρίζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος επιτρέποντας έτσι να μετρηθεί η ένταση ή η ισχύς σε κάθε μήκος κύματος.

3.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου

3.2.1 Ιστορική αναδρομή

Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Herschel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Τα χρόνια εκείνα δεν είχε ανακαλυφθεί ακόμη η φύση

της ακτινοβολίας. Ο Herschel με τα πειράματά του προσπαθούσε να αναλύσει την ηλιακή ακτινοβολία με τη βοήθεια ενός γυάλινου πρίσματος. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του, τοποθετούσε θερμόμετρα σε διαφορετικές θέσεις του φάσματος, με αυτόν τον τρόπο είδε ότι το θερμόμετρο μετά το κόκκινο άκρο του φάσματος σημείωνε τη μεγαλύτερη θερμοκρασία υποδεικνύοντας την ύπαρξη περισσότερης θερμότητας. Έτσι, με αυτό το απλό πείραμα ανακαλύφθηκε η υπέρυθη περιοχή του φάσματος και συγχρόνως κατασκευάστηκε το πρώτο υπέρυθρο φασματόμετρο.

Στη συνέχεια, ο Herschel ασχολήθηκε και με άλλα πειράματα που τον βοήθησαν να μετρήσει την απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από διάφορες ουσίες. Παρ' όλα αυτά, δεν ήταν σε θέση να κατανοήσει την ανακάλυψή του και κατά συνέπεια να αξιολογήσει τις πληροφορίες που μπορούσε να πάρει για τη μοριακή δομή των οργανικών ενώσεων από την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυτής. Αυτό συνέβη διότι, πριν εκτιμηθεί η σημασία της υπέρυθρης απορρόφησης, θα έπρεπε να κατανοηθεί καλύτερα η θεωρία της φύσης της ακτινοβολίας. Χρειάστηκε σχεδόν ένας αιώνας προκειμένου να αναπτυχθούν η απαραίτητη θεωρία, οι τεχνικές και η οργανολογία της υπέρυθρης ανάλυσης.

Στις αρχές του 1903 ένας νέος ερευνητής, ο William W. Coblentz στο Cornell University, βελτίωσε τις πειραματικές τεχνικές και ξεκίνησε τη μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών. Το 1905 δημοσίευσε την πρώτη συλλογή των φασμάτων απορρόφησης 131 ενώσεων. Σήμερα, έναν αιώνα περίπου μετά τις εργασίες του Coblentz, η βασική θεωρία της υπέρυθρης φασματοσκοπίας έχει κατανοηθεί πλήρως. Από το 1930 οι οργανικοί χημικοί θεωρούν την υπέρυθη φασματοσκοπία ως μέθοδο ταυτοποίησης των ενώσεων η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί τα υπέρυθρα φασματόμετρα προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια οργανική ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η αλματώδης ανάπτυξη της μεθόδου έγινε στο δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, ενώ η μαζική παραγωγή των οργάνων ξεκίνησε το 1943 και αυξάνει συνεχώς μέχρι σήμερα. [17]

3.2.2 Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Στην περιοχή του υπέρυθρου βρίσκει εφαρμογή η υπέρυθη φασματοσκοπία (infrared spectroscopy), η οποία σήμερα αποτελεί μια από τις πιο δυναμικές τεχνικές ανάλυσης αφού παρέχει σημαντικές πληροφορίες τόσο για τη μοριακή δομή όσο και για τις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

Πέρα από τον τομέα της ταυτοποίησης συγκεκριμένων μορίων και ενώσεων, η υπέρυθη φασματοσκοπία βοηθά στην κατανόηση των χημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των καταλυτών. Με αυτή την τεχνική μπορούμε να <<δούμε>> επιτόπου κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, τα ενδιάμεσα χημικά είδη που σχηματίζονται πάνω στην επιφάνεια των καταλυτών και επομένως να κατανοήσουμε τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μπορούν να αναλυθούν τόσο τα στερεά όσο τα υγρά και τα αέρια καύσιμα. Πιο αναλυτικά, τα μόρια των ενώσεων όταν εκτεθούν σε ακτινοβολία το μήκος κύματος της οποίας βρίσκεται στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος, τότε ένα μέρος της ακτινοβολίας και κατ' επέκταση της ενέργειας που φέρει

απορροφάται από το μόριο. Καθ' αυτόν τον τρόπο προκαλούνται διεγέρσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών σταθμών του μορίου. Οι διεγέρσεις αυτές περιλαμβάνουν δονήσεις και περιστροφές των δεσμών των ατόμων του μορίου. Παρ' όλα αυτά, παρά την απορρόφηση ακτινοβολίας και την διεγέρσή του, το μόριο εξακολουθεί να παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονική του κατάσταση.

Επιπλέον, τα μόρια έχουν συγκεκριμένες συχνότητες οι οποίες είναι άμεσα συσχετισμένες με την περιστροφική και παλμική τους κίνηση. Αυτές οι συχνότητες εμφανίζονται στην περιοχή του υπέρυθρου φάσματος. Πιο συγκεκριμένα, η φασματική περιοχή αντιστοιχεί σε $0,75\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$, ή σε κυματαριθμούς είναι $13300\text{cm}^{-1} - 10\text{cm}^{-1}$. Η καταγραφή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αποκαλείται φάσμα υπέρυθρου του υπό μελέτη υλικού. Κάθε ουσία έχει ένα διαφορετικό φάσμα στην περιοχή του υπέρυθρου, πράγμα που μας δίνει τη δυνατότητα να κατανοήσουμε και να ξεχωρίσουμε τις διάφορες ουσίες μέσα από ένα φασματικό διάγραμμα. Οι λειτουργικές ομάδες των ουσιών έχουν διαφορετικές απορροφήσεις όπως και εκπομπές αντίστοιχα, με αποτέλεσμα οι δομές των ουσιών να μπορούν να αναγνωρισθούν από το διάγραμμα. Χαρακτηριστικά πεδία εφαρμογής της φασματοσκοπίας του υπέρυθρου είναι τα μίγματα οργανικών ενώσεων, όπως το πετρέλαιο, όπου γίνεται ταυτοποίηση των ομάδων των υδρογονανθράκων που περιέχουν.

Η περιοχή του φάσματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται στις τρεις ακόλουθες επιμέρους περιοχές :

A. NIR (Near Infrared Spectroscopy)

Αποτελεί την περιοχή του εγγύς υπέρυθρου φάσματος, η οποία εκτείνεται στην περιοχή από $0,75\mu\text{m}$ - $2,5\mu\text{m}$ μήκη κύματος, ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών 13300 cm^{-1} - 4000cm^{-1} .

B. IR (Mid-Infrared Spectroscopy)

Αποτελεί την θεμελιώδη περιοχή, ή απλώς το υπέρυθρο και εκτείνεται στην περιοχή από $2,5\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ μήκη κύματος, ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών 4000 cm^{-1} - 400cm^{-1} .

C. FIR (Far Infrared Spectroscopy)

Αποτελεί την περιοχή του άπω υπέρυθρου φάσματος, η οποία εκτείνεται στην περιοχή από $25\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ μήκη κύματος, ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών 400 cm^{-1} - 10cm^{-1} .
[18]

3.2.3 Τρόποι δόνησης πολυατομικών μορίων

Όταν υπέρυθρη ακτινοβολία προσπέσει σε ένα υλικό τότε παρατηρούνται μεταβολές στο μήκος των δεσμών καθώς και στην περιστροφή τους. Ειδικότερα, η πρόσπτωση ακτινοβολίας σε ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει επιμήκυνση ή ελάττωση του μήκους των δεσμών (δόνηση τάσης), αλλαγή στις γωνίες των δεσμών (δόνηση παραμόρφωσης ή κάμψης) αλλά και περιστροφή του μορίου γύρω από έναν άξονα (δόνηση περιστροφής).

Η περιοχή του υπέρυθρου είναι μια περιοχή στην οποία κυρίως παρατηρούνται δονήσεις ή στρέψεις της δομής των μορίων. Η θεμελιώδης περιοχή (MIR), αποτελεί την περισσότερο χρησιμοποιούμενη περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά την φασματοσκοπία, καθώς η περιοχή αυτή φέρει την κατάλληλη ενέργεια η οποία χρειάζεται για να ενεργοποιήσει τα μόρια ώστε να προκληθούν δονήσεις των δεσμών στα άτομά τους.

Προκειμένου να απορροφήσουν υπέρυθρη ακτινοβολία οι δεσμοί των ατόμων κάποιας ένωσης, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η διπολική ροπή του μορίου τους, η οποία μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης. Εάν αυτό δεν είναι εφικτό, τότε οι δεσμοί δε θα απορροφήσουν υπέρυθρη ακτινοβολία και η δόνηση θα είναι ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη θα είναι και η απορρόφηση. Ωστόσο, τα άτομα θα παραμείνουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση.

Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα τις μεταβολές που πραγματοποιούνται από τις δονήσεις των δεσμών μεταξύ των ατόμων ενός μορίου, προσομοιώνουμε το χημικό δεσμό με ένα ελατήριο στα άκρα του οποίου βρίσκονται δύο μάζες, που επιτελούν το ρόλο των ατόμων (Εικόνα 3.1). Αν το σύστημα του ελατηρίου και των μαζών τεθεί σε παλμική κίνηση, τότε οι δονήσεις του συστήματος αυτού θα υπακούν στο νόμο του Hooke (Νόμος απλής αρμονικής ταλάντωσης):

$$F=kX_T \quad (3.1)$$

Όπου: **F**: η δύναμη επαναφοράς του ελατηρίου

k: η σταθερά του ελατηρίου

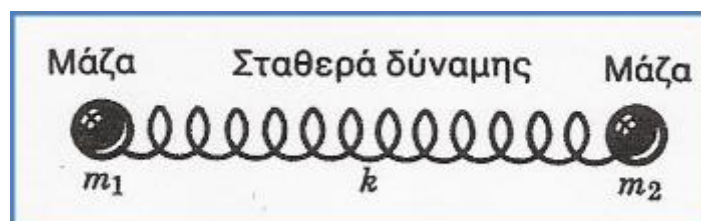
X_T: η συνολική μετατόπιση του ελατηρίου

Ο νόμος του Hooke εφαρμοζόμενος στο διατομικό μόριο AB δίνει για τη συχνότητα δόνησης του δεσμού A(m₁)-B(m₂):

$$V=\frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

Όπου: **μ**: η ανηγμένη μάζα, δηλαδή ο αρμονικός μέσος όρος των ατομικών μαζών m₁ και m₂ και δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.3)$$



Εικόνα 3. 1: Προσομοίωση χημικού δεσμού [19]

Η συχνότητα της περιοδικής κίνησης είναι γνωστή ως συχνότητα δόνησης. Οι τυπικές συχνότητες μοριακών δονήσεων κυμαίνονται από 10^{12} μέχρι 10^{14} Hz. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα πολυατομικά μόρια το υπέρυθρο φάσμα γίνεται πιο πολύπλοκο λόγω της επίδρασης των συχνοτήτων δόνησης και περιστροφής του μορίου στις διάφορες περιοχές απορρόφησης. Ωστόσο, η μελέτη των φασμάτων τους είναι η προέκταση των θεωρητικών συμπερασμάτων των φασμάτων των απλών μορίων.

Κάθε είδος χημικού δεσμού σ' ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας, γι' αυτό και η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβαίνει σε μια περιοχή συχνοτήτων. Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης, που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Αυτοί συναντώνται στα μόρια των διαφόρων ενώσεων και υποδιαιρούνται στις παρακάτω έξι κατηγορίες αναλόγως με το αν επηρεάζεται το μήκος του δεσμού, ή η γωνία κάμψης τους:

A. Δονήσεις τάσης (Stretching vibrations)

Κατά τη διάρκεια των δονήσεων αυτών δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή της γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης. Επίσης, σημειώνονται με το σύμβολο ν ακολουθημένο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση (π.χ. $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$). Τέλος, οι δονήσεις αυτές χωρίζονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες:

- **Μεμονωμένες δονήσεις:** δεσμός O-H
- **Συζευγμένες δονήσεις:** ομάδα μεθυλενίου. Μπορεί να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες. (Εικόνα 3.2)



Εικόνα 3. 2: Σχηματική απεικόνιση των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων τάσης [20]

B. Δονήσεις κάμψης (Bending vibrations)

Χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Στις αρωματικές ομάδες οι δονήσεις κάμψης, π.χ. C-H που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο του πυρήνα του φαινυλίου συμβολίζονται ως $\delta(\text{C-H})$, ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου σημειώνονται με $\gamma(\text{C-H})$. Αυτή η ονοματολογία χρησιμοποιείται επίσης στα αλκένια και στα αλκίνια. Οι δονήσεις κάμψης διακρίνονται στους εξής τύπους:

- **Δονήσεις σείσης (Wagging vibrations)**

Παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Οι δονήσεις αυτές σημειώνονται με το σύμβολο $\omega(\text{CH}_2)$.

- **Δονήσεις αιώρησης (Rocking vibrations)**

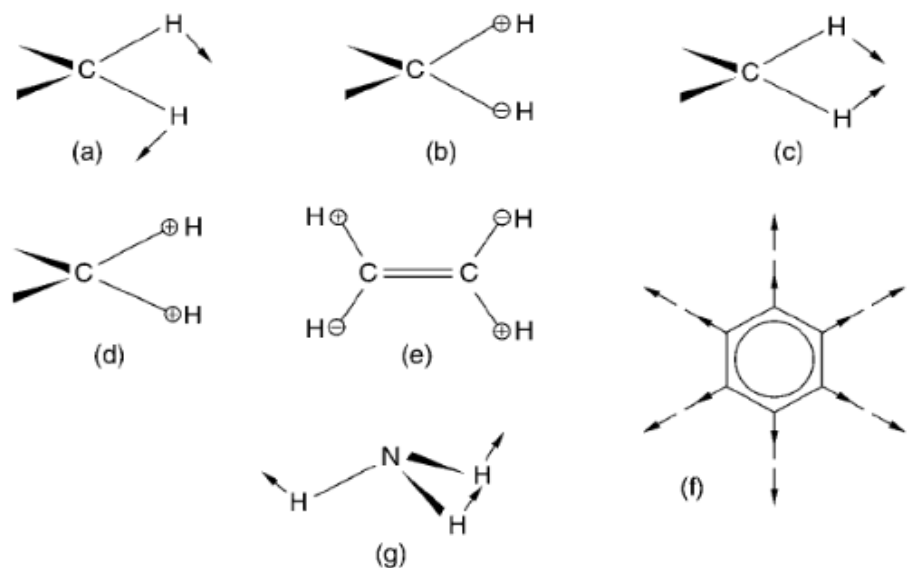
Συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Το σύμβολο με το οποίο σημειώνουμε αυτόν τον τρόπο δόνησης, είναι το $\rho(\text{CH}_2)$.

- **Δονήσεις συστροφής (Twisting vibrations)**

Λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (out-of-plane). Τέτοιες δονήσεις αναφέρονται με το σύμβολο $\tau(\text{CH}_2)$.

- **Δονήσεις ψαλιδισμού ή παραμόρφωσης (Scissoring or Deformation vibrations)**

Παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (in-plane) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Στις δονήσεις αυτές δίνουμε το σύμβολο $s(\text{CH}_2)$.



Εικόνα 3. 3: : Αναπαράσταση δονήσεων (α) αιώρησης, (β) συστροφής, (γ) ψαλιδισμού και (δ) σείσης για την ομάδα του CH₂. Επίσης παρατίθενται (ε) η στρεπτική δόνηση του αιθυλενίου, (f) η δακτυλιοειδής δόνηση των βενζινών, (g) η δόνηση αναστροφής στην αμμωνία. [21]

Εκτός απ' αυτούς τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης (Εικόνα 3.3), μπορούν να συμβούν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι αρμονικές δονήσεις έχουν δονήσεις με ακέραιο πολλαπλάσιο της θεμελιώδους όπως 2ν, 2δ, 4ω. Από την άλλη, οι συχνότητες των συνδυασμένων δονήσεων αποτελούν το άθροισμα (ν+δ) ή τη διαφορά μεταξύ δύο ή περισσότερων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων (ν-δ). [17]

Τέλος, οι απορροφήσεις των οργανικών ενώσεων στο υπέρυθρο φάσμα προέρχονται από δύο βασικές τάξεις δονήσεων: τις δονήσεις των χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων και τις δονήσεις σκελετού. Οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου είναι ανεξάρτητες της υπόλοιπης δομής του και συνήθως εμφανίζονται σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος όπου δεν απορροφούν οι δονήσεις του σκελετού. Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή 4000-1500 cm⁻¹, ενώ οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm⁻¹ (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων), αλλά η ακριβής εκτίμησή τους είναι πιο δύσκολη.

3.2.4 Περιοχές υπέρυθρου φάσματος σε χαρακτηριστικές ομάδες υδρογονανθράκων

Όσον αφορά τα πετρελαϊκά προϊόντα, οι συνηθέστερες ομάδες υδρογονανθράκων που συναντώνται είναι οι ολεφίνες, τα ναφθένια, τα αρωματικά, οι παραφίνες, οι ισο-παραφίνες κ.α. Η απορρόφηση που παρουσιάζουν οι παραπάνω οργανικές ομάδες στις διάφορες περιοχές του υπέρυθρου φάσματος είναι συνάρτηση του είδους και του αριθμού των δεσμών που περιέχονται στα μόρια των ενώσεών τους. Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικός πίνακας (ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1) [22] με τις συχνότητες και τις εντάσεις ορισμένων ομάδων οργανικών υδρογονανθράκων:

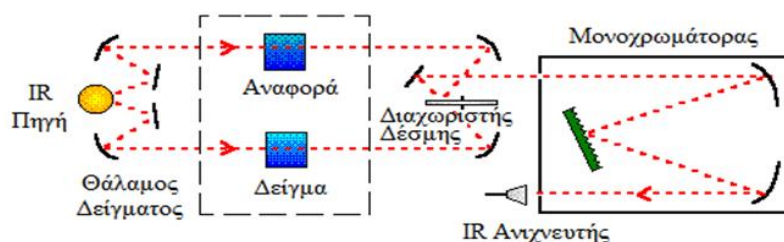
ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1: Παράθεση συχνοτήτων και εντάσεων ορισμένων χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων υδρογονανθράκων [20]

Δεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων	Ένταση
C-H	Αλκάνια	2850-2970	Μέτρια
		1340-1470	Μέτρια
C-H	Αλκένια	3010-3095	Μέτρια
		675-995	Μέτρια
C-H	Αλκίνια	3300	Ισχυρή
C-H	Αρωματικοί δακτύλιοι	3010-3100	Ισχυρή
		690-900	Ισχυρή
O-H	Μονομερείς αλκοόλες, φαινόλες	3590-3650	Μέτρια
	Αλκοόλες, φαινόλες με δεσμούς υδρογόνου	3200-3600	Ισχυρή
	Μονομερή καρβοξυλικά οξέα	3500-3650	Μέτρια
	Καρβοξυλικά οξέα με δεσμούς υδρογόνου	2500-2700	Ισχυρή
N-H	Αμίνες, αμίδια	3300-3500	Ισχυρή
C=C	Αλκένια	1610-1680	Μέτρια
C=C	Αρωματικοί δακτύλιοι	1500-1600	Ασθενής
C≡C	Αλκίνια	2100-2260	Μέτρια
C=N	Νιτρίλια	2210-2280	Ισχυρή
C-O	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050-1300	Ισχυρή
C=O	Αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1690-1760	Ισχυρή
NO ₂	Νιτροενώσεις	1500-1570	Ισχυρή
		1300-1370	Ισχυρή

3.2.5 Οργανολογία υπέρυθρου

Αρχικά, θα περιγράψουμε την αρχή λειτουργίας των φασματοφωτομέτρων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία διαιρείται από την πηγή σε έναν διαφρέτη δέσμης ακτινών με τη βοήθεια κατόπτρων. Το ένα μέρος της δέσμης διέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς, που συνήθως περιέχει αέρα, ενώ το άλλο μέρος της δέσμης από την κυψελίδα του δείγματος. Στην πορεία, οι δύο δέσμες κατευθύνονται στον μονοχρωμάτορα, από τον οποίο επιτρέπεται η διέλευση δεσμών ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Οι δέσμες ακτινών που εξέρχονται από τον μονοχρωμάτορα, κατευθύνονται στον ανιχνευτή, όπου καταγράφεται και μετράται η ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτόν από την κάθε δέσμη. Επίσης, τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου, χρησιμοποιούν την διπλή δέσμη μηδενισμού. Αυτό συμβαίνει διότι με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η παρεμποδιστική δράση της υγρασίας του CO₂ της ατμόσφαιρας.

Πιο αναλυτικά, παρατίθενται παρακάτω τα επιμέρους όργανα του φασματοφωτομέτρου υπέρυθρης ακτινοβολίας IR (Εικόνα 3.4) :



Εικόνα 3. 4: Οργανολογία φασματομέτρου υπέρυθρης ακτινοβολίας IR. [16]

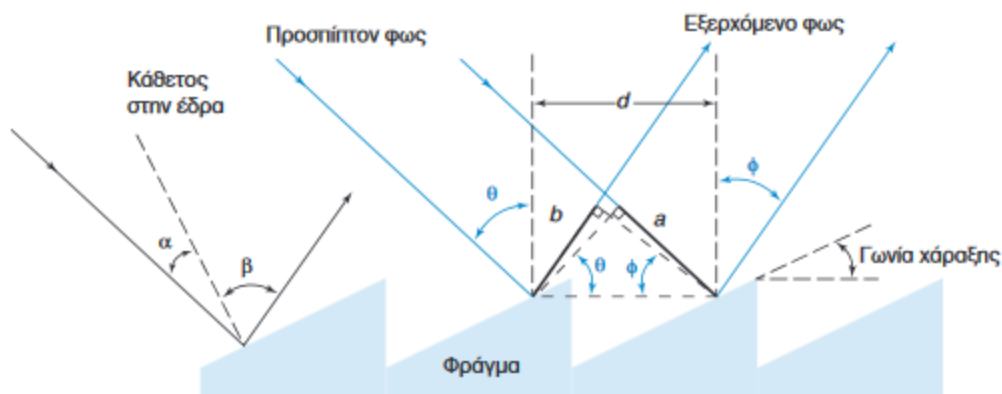
➤ Πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας

Ως πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες βολφραμίου (σε φθηνά όργανα) και οι λυχνίες πυρακτώσεως Nernst (0,4-20μm) και Globar (1-10μm). Η λυχνία πυρακτώσεως Nernst αποτελείται από οξείδια σπάνιων γαιών ($ZrO_2 + Y_2O_3$), σε σχήμα κοίλης ράβδου, που θερμαίνεται ηλεκτρικά στους 1500°C -2000°C ενώ λυχνία πυρακτώσεως Globar αποτελείται από ράβδο φρυγμένου πυριτικοκαρβιδίου (SiC), που θερμαίνεται στους 1300°C-1500°C. Σήμερα οι λυχνίες αυτές έχουν αντικατασταθεί από πηγές Laser που εκπέμπουν ακτινοβολία μεγάλης και σταθερής έντασης σε όλο το φάσμα εκπομπής.

➤ Μονοχρωμάτορες

Βασική ιδιότητα του μονοχρωμάτορα, είναι να διαχωρίζει το φως στα επιμέρους μήκη κύματος και να επιλέγει ένα μικρό εύρος μηκών κύματος τα οποία αφήνει να διέλθουν προς το δείγμα ή τον ανιχνευτή. Ειδικότερα, ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από τις σχισμές εισόδου και εξόδου, τα κάτοπτρα και το φράγμα περίθλασης για τη σκέδαση του φωτός. Σε παλαιότερα όργανα χρησιμοποιούνταν πρίσματα αντί για φράγματα περίθλασης.

Οι σχισμές εισόδου και εξόδου, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μηχανικά (με μια έκκεντρη μηχανική χτένα), είτε ηλεκτρικά (ποτενσιόμετρο). Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή βαθμό διαχωρισμού του φασματομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή. Είναι αυτοί που επιλέγουν το μήκος κύματος, είναι κατασκευασμένοι από υλικά πέρατα στην υπέρυθρη ακτινοβολία, όπως NaCl ή CsBr. Αντί των δαπανηρών και εύθραυστων πρισμάτων στα σύγχρονα φασματομέτρα χρησιμοποιούνται ανακλαστικά οπτικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3. 5: Αρχή λειτουργίας ανακλαστικών οπτικών φραγμάτων. [23]

➤ Κελί δείγματος

Το κελί του δείγματος, στην περίπτωση υγρών δειγμάτων, αποτελείται από κρυσταλλικά υλικά, τα οποία είναι πέρατα από την υπέρυθη ακτινοβολία. Συνήθως τα κελιά αυτά είναι ζεύγη κρυσταλλικών πλακιδίων από κρυσταλλικό NaCl, KBr και Cd-Se. Λόγω της υψηλής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά (αποσταγμένο νερό, ακετόνη, αιθανόλη, διχλωρομεθάνιο) και να διατηρούνται σε στεγνό μέρος (ξηραντήρας με Silica Gel).

➤ Ανιχνευτές

Ο ανιχνευτής (detector) είναι το τμήμα του φασματομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και “ανιχνεύει” ποσοτικά το ποσοστό της απορροφημένης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Τα σημερινά φασματομέτρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα που μετρούν τη φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη κοπτήρα (chopper or rotating sector mirror), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο για το δίσκο-καθρέπτη να εκτελέσει μια πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται κλεισμένο ερμητικά σε κενό και επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl.

➤ Καταγραφικό σύστημα

Στο καταγραφικό σύστημα χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρονικός υπολογιστής, ο οποίος διαθέτει το απαραίτητο λογισμικό, ώστε να γίνει η καταγραφή των σημάτων που

λαμβάνουμε από τον ανιχνευτή. Έτσι, λαμβάνουμε τις εικόνες των φασμάτων του κάθε δείγματος για την περαιτέρω επεξεργασία τους. [23]

3.3 Αρχές Λειτουργίας Φασματοσκοπίας FT-IR (Φασματοσκοπία Fourier)

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-650\text{cm}^{-1}$. Στην περιοχή αυτή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτόμετρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο “θόρυβος” να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR).

Την πραγματική επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, λοιπόν, έφερε η ανάπτυξη των φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς που περιγράφηκαν παραπάνω. Η χρήση των οργάνων αυτών αναπτύχθηκε βαθμιαία, και τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί σημαντικότερα σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών λόγω της υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν. Οι πληροφορίες που παρέχουν οι δύο τύποι οργάνων είναι ίδιες, ωστόσο το βασικό πλεονέκτημα της FT-IR φασματοσκοπίας έγκειται στη χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ’ αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτομέτρων διασποράς.

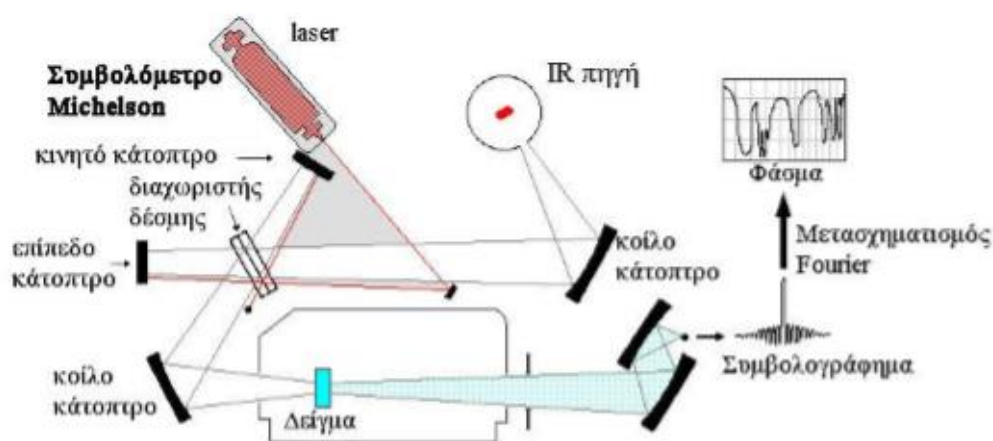
Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανόμενης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος.

Ειδικότερα, για να μετατρέψουμε τις πληροφορίες από σχέση χρόνου σε σχέση συχνότητας χρησιμοποιούμε τον μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier, ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\nu t} dt \quad (3.4)$$

Όπου, $F(\nu)$ η σχέση συχνότητας και $f(t)$ η αντίστοιχη σχέση χρόνου για το σήμα, δηλαδή η FID.

Επιπλέον, παρακάτω στην εικόνα (Εικόνα 3.6), παρατίθεται το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer), όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη: η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπέρυθρου. Η πηγή laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών.



Εικόνα 3. 6: Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτόμετρου FT-IR με συμβολόμετρο Michelson. [24]

Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα φασματοφωτόμετρα FT-IR στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR (λυχνίες Globar ή Nerst) που περιγράφηκαν παραπάνω. Στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο (NIR) φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βολφραμίου-αλογόνου.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβολόμετρα είναι το συμβολόμετρο Michelson. Αποτελείται από μια πλάκα (A) κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr, που δεν απορροφά την IR ακτινοβολία, και είναι κατεργασμένη έτσι ώστε να ανακλά το 50% της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω της. Η πλάκα διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το πρώτο μισό στο κάτοπτρο K1 και το άλλο μισό στο K2. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στα K1 και K2 και γυρνούν στην πλάκα του διαχωριστή (plate beam splitter) της δέσμης φωτός, όπου και συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός, η οποία διαπερνά το δείγμα της ουσίας και οδηγείται στον ανιχνευτή.

Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A, υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας A από τα κάτοπτρα K1 και K2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν, όμως, οι αποστάσεις της A από τα K1 και K2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην A, όπου και εξουδετερώνονται.

Στην μονάδα του συμβολομέτρου, το κάτοπτρο K2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες (ν_1 , ν_2 κ.τ.λ.), που δημιουργούν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο «μίγμα» ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier και με ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι δυνατό να

προσδιοριστούν οι συχνότητες και οι εντάσεις των ακτινοβολιών και τελικά να δημιουργηθεί το υπέρυθρο φάσμα.

Όταν η συνενωμένη δέσμη ακτινοβολίας από την πλάκα A του συμβολόμετρου κατευθύνεται στο δείγμα, πριν φθάσει στον ανιχνευτή, οι απορροφήσεις του δείγματος θα εμφανιστούν ως κενά στην κατανομή των συχνοτήτων. Με τον μετασχηματισμό Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Συνήθως η καταγραφή των σημάτων που δέχεται ο ανιχνευτής γίνεται κάθε 1/1000 του δευτερολέπτου και κάθε πληροφορία συσσωρεύεται σε ένα από τα 1000 σημεία του προγραμματισμένου φάσματος. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις πληροφορίες (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier σε λίγα δευτερόλεπτα και παρουσιάζει ένα κανονικό φάσμα υπέρυθρου. Η παραπάνω διαδικασία ολοκληρώνεται σε λίγα δευτερόλεπτα (10-20sec) και μετά από έναν αριθμό σαρώσεων (20-100 σαρώσεις) του φάσματος ο «θόρυβος» μειώνεται σημαντικά, ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό. [24]

3.3.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Φασματοσκοπίας FT-IR

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας IR κυρίως ως προς την υψηλή ευαισθησία και ταχύτητα που παρουσιάζουν, καθώς και τον βελτιωμένο λόγο σήματος προς θόρυβο (SNR) ανά μονάδα χρόνου (Fellget advantage). Αυτή η υπεροχή τους οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους που επιτρέπουν τη λήψη ενός πλήρους φάσματος κατά τη διάρκεια μίας μόνο κατοπτρικής σάρωσης, ενώ ο ανιχνευτής μπορεί να παρατηρεί όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα. Η υψηλής ταχύτητας σάρωση που εμφανίζουν επιτρέπει την καταγραφή πολλαπλών φασμάτων σε πολύ μικρό χρόνο (1 min ή και λιγότερο), και ως εκ τούτου η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά αυξάνοντας τον λόγο σήματος προς θόρυβο μέσω πολλών επαναλαμβανόμενων σαρώσεων. Επιπλέον, στα όργανα αυτά χρησιμοποιείται συνήθως κυκλικό οπτικό άνοιγμα που επιτρέπει να περνά μέσα από το δείγμα ένα μεγάλο εμβαδόν δέσμης, το οποίο είναι περίπου 75 έως 100 φορές μεγαλύτερο από το πλάτος σχισμής ενός πρίσματος ή φράγματος περίθλασης που χρησιμοποιούν τα κλασικά φασματοφωτόμετρα διασποράς, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος και τη βελτίωση του λόγου SNR (Jacquinot advantage). Επίσης, η ακτίνα laser HeNe, σε συντονισμό με την προσπίπτουσα στο συμβολόμετρο Michelson υπέρυθρη ακτινοβολία, παρέχει τη δυνατότητα ακριβούς καταγραφής της μετατόπισης του κινούμενου κάτοπτρου, ενώ παράλληλα καθορίζει τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων φασμάτων.

Επίσης, η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή στην FT-IR φασματοσκοπία προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων αλλά και επεξεργασίας των δεδομένων με μία μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας, με αποτέλεσμα την καταγραφή φασμάτων πολύ υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Επιπρόσθετα, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι, τα πλεονεκτήματα των φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι τόσα πολλά, ώστε ουσιαστικά δεν κυκλοφορούν πλέον στο εμπόριο όργανα διασποράς υπέρυθρου.

Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπέρυθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολόμετρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση.

3.4 Αρχές Λειτουργίας Φασματοσκοπίας NIR

Η φασματοσκοπία στο εγγύς υπέρυθρο (Near Infrared, NIR) αποτελεί βασικό «εργαλείο» για κάθε χημικό εργαστήριο. Σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό διαφόρων ενώσεων που περιέχουν χαρακτηριστικές χημικές ομάδες (π.χ. τα καρβονύλια, τα υδροξύλια, τα μεθυλένια κτλ). Επίσης, βρίσκεται κοντά στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και εκτείνεται στη φασματική περιοχή 700-2500nm. Πριν την ανακάλυψή της από τον Frederick William Herschel το 1800, στην περιοχή αυτή του φάσματος δεν μπορούσε να δοθεί άμεση ερμηνεία λόγω των επικαλύψεων.

Τα πρώτα NIR υπέρυθρα φάσματα μετρήθηκαν το 1881 από τους Abney και Festing, οι οποίοι χρησιμοποίησαν φωτογραφικές πλάκες. Οι δύο επιστήμονες όχι μόνο παρήγαγαν τα πρώτα φάσματα, αλλά ορθώς παρατήρησαν, ότι οι απορροφήσεις σχετίζονταν με τη χημική σύνθεση των υγρών που μελετούσαν. Ο σημαντικότερος πρωτοπόρος της φασματοσκοπίας IR ήταν ο William W. Coblentz, ο οποίος το 1905 δημοσίευσε τα αποτελέσματα μιας μεγάλης μελέτης διαφόρων χημικών ενώσεων των οποίων τα φάσματα κυμαίνονταν από 1000 nm έως 16.000 nm. Το έργο του Coblentz ήταν μια σημαντική ανακάλυψη στο γεγονός ότι οι ερευνητές μπόρεσαν να συσχετίσουν τον χαρακτήρα των ομάδων ατόμων μέσα στα μόρια ως σχετιζόμενες με συγκεκριμένες απορροφήσεις στα μέσα IR (2500-50.000 nm). Αυτές οι απορροφήσεις είναι το αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων με τις βασικές δονήσεις των χημικών δεσμών που συνδέονται με τα άτομα των ομάδων.

Κάθε διαφορετική χημική ομάδα παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Όταν μια δέσμη λευκού φωτός φωτίζει μια ουσία που περιέχει μια συγκεκριμένη χημική ομάδα, κάποια «χρώματα» (μήκη κύματος) της ακτίνας απορροφώνται πλήρως, κάποια απορροφώνται μερικώς ενώ, κάποια άλλα δεν απορροφώνται καθόλου, διαπερνώντας την ουσία. Για την ποσοτικοποίηση της φασματικής απορρόφησης, A_λ χρησιμοποιείται η

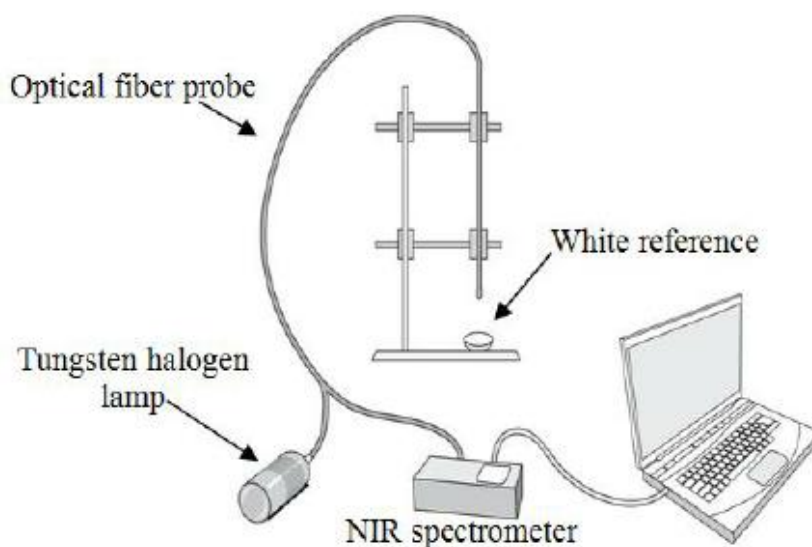
παρακάτω εξίσωση, η οποία αναφέρεται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος λ , στο οποίο η χημική ομάδα απορροφά τα μέγιστα:

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C_{\text{χημ.ομ.}} \quad (3.5)$$

Στην εξίσωση αυτή, όπου I_0 είναι η ένταση της αρχικής ακτίνας φωτός που προσπίπτει πάνω στην ουσία, I είναι η μειωμένη ένταση της ακτίνας μετά την απορρόφηση που υφίσταται, ϵ είναι ένας συντελεστής που χαρακτηρίζει τη χημική ομάδα και το μήκος κύματος, l είναι το μήκος που διανύει η ακτίνα μέσα στην ουσία και τέλος, $C_{\text{χημ.ομ.}}$ είναι η συγκέντρωση της χημικής ομάδας μέσα στην ουσία. Λόγω του ορισμού αυτού, το A_{λ} εξαρτάται, εκτός των άλλων, από το πάχος της ουσίας ή του ιστού, δια μέσου του οποίου διέρχεται η φωτεινή ακτίνα.

Επίσης, τα φάσματα στο εγγύς υπέρυθρο είναι ιδιαίτερα σύνθετα λόγω της ταυτόχρονης απορρόφησης για κάθε κίνηση δόνησης και περιστροφής. Γι' αυτόν τον λόγο πραγματοποιείται απλοποίηση του φάσματος μέσω της συστηματικής ανάλυσης των απορροφήσεων στην περιοχή του υπέρυθρου. Τα φάσματα που προκύπτουν αποτελούνται από απορροφήσεις θεμελιωδών και υπερτονικών δονήσεων καθώς και συνδυασμό αυτών. Οι δονήσεις υπερτονισμού αφορούν συχνότητες υπερτονικές, δηλαδή μεγαλύτερες από τις θεμελιώδεις. Οι ζώνες υπερτονισμού αποτελούν ζώνες του φάσματος στις οποίες τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση σε διεγερμένη. [25] [26]

Όσον αφορά την οργανολογία της υπέρυθρης φασματοσκοπίας NIR (Εικόνα 3.7), θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα όργανα αυτά διαθέτουν υψηλή ταχύτητα ανάλυσης, ευελιξία και προσαρμογή σε διαφορετικούς τύπους δείγματος. Ειδικότερα, τα φασματόμετρα NIR που διατίθενται στις μέρες μας παρέχουν γρήγορα μεγάλο όγκο πληροφοριών που απαιτούν ταχεία και αποτελεσματική επεξεργασία ώστε να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες. Για το λόγο αυτό η φασματοσκοπία του εγγύς υπέρυθρου απαιτεί χημειομετρία ώστε να προκύψουν όσο το δυνατόν περισσότερα στοιχεία ανάλυσης. [27]



Εικόνα 3. 7: Οργανολογία υπέρυθρης φασματοσκοπίας NIR [27]

3.4.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Φασματοσκοπίας NIR

Στις μέρες μας υπάρχει μια συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για καλύτερο και πιο ποιοτικό έλεγχο σύνθετων υλικών προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των προϊόντων μας και να μειωθεί το κόστος παραγωγής τους. Για τον λόγο αυτόν οι μετρήσεις θα πρέπει να εκτελούνται γρήγορα και να παρέχουν ακριβείς χημικές και φυσικές πληροφορίες για να καταστεί δυνατή η σωστή κατανόηση των παραμέτρων που οδηγούν σε προϊόντα υψηλότερης ποιότητας. Η φασματοσκοπία NIR είναι ιδανική για μελέτες μεγάλης ποικιλίας σύνθετων υλικών και απαιτεί ελάχιστη ρύθμιση του δείγματος.

Επιπλέον, η φασματοσκοπία NIR είναι μια μέθοδος μη καταστρεπτική και μη παρεμβατική για τα ως προς ανάλυση δείγματά μας. Σημαντικό πλεονέκτημα της είναι ότι απαιτεί ελάχιστη ή και καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων, ενώ ταυτόχρονα η μέτρηση και η απόδοση των αποτελεσμάτων είναι ταχεία. Διαθέτει ευελιξία και προσαρμογή σε διαφορετικούς τύπους δείγματος και δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου πληροφοριών. Παρέχει, ακόμη, φορητή συσκευή για μετρήσεις πεδίου, η οποία μπορεί να πραγματοποιήσει ανάλυση πολλών συστατικών συγχρόνως. Τέλος, το φως που χρησιμοποιεί το φασματόμετρο NIR διαπερνά τις ίνες του οπτικού γυαλιού, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος του σήματος ακέραιο, ακόμη και αν η ένταση εξόδου είναι χαμηλή.

Παρόλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η φασματοσκοπία NIR διαθέτει και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Αρχικά, οι μετρήσεις είναι ελάχιστα επιλεκτικές επομένως είναι απαραίτητες οι τεχνικές μοντελοποίησης των δεδομένων για την διεξαγωγή της πληροφορίας. Επίσης, η βαθμονόμηση του οργάνου είναι εμπειρική στις περισσότερες περιπτώσεις, καθώς δεν υπάρχουν ακριβή μοντέλα που να λαμβάνουν υπόψη την αλληλεπίδραση της ύλης με το φως που εκπέμπει το φασματόμετρο NIR. Τέλος, δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη τεχνική με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για χαρακτηριστικά συστατικά.

Κεφάλαιο 4: Αέρια Χρωματογραφία και Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS)

4.1 Γενικά περί Χρωματογραφίας

Αρχικά, θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η αναλυτική χημεία έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ταυτότητας και της ποσότητας των χημικών ενώσεων που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός δείγματος. Κατά κύριο λόγο η Αναλυτική Χημεία καλείται να δώσει απάντηση ως προς το χημικό χαρακτηρισμό πολύπλοκων δειγμάτων στα οποία συνυπάρχει πλήθος χημικών ουσιών. Επί των πλείστων, ύστερα από την αφαίρεση των ανεπιθύμητων ουσιών, το συστατικό που μας ενδιαφέρει απομονώνεται ή συγκεντρώνεται πριν την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές διαχωρισμού, εκ των οποίων η πιο εύχρηστη και διαδεδομένη είναι αυτή της χρωματογραφίας.

Η χρωματογραφική ανάλυση, γνωστή συνήθως ως χρωματογραφία εφευρέθηκε και εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1906 στη Βαρσοβία από τον Ρώσο χημικό βοτανολόγο Michael Tswett. Ο Twsett πραγματοποιώντας μια εκχύλιση φυτών κατάφερε να διαχωρίσει τις χρωστικές των πράσινων φύλλων σε καροτένια και χλωροφύλλες. Πιο συγκεκριμένα, εκχύλισε τα πράσινα μέρη των φύλλων σε αλκοόλη και ύστερα μετέφερε το εκχύλισμα μέσα σε λεπτή γυάλινη στήλη που ήταν πληρωμένη με κονιοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) σε μορφή σκόνης. Ύστερα, από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, κατά τη διάρκεια του οποίου πρόσθετε συνεχώς καθαρή αλκοόλη παρατήρησε τον διαχωρισμό των συστατικών σε διακριτές έγχρωμες στήλες. Τέλος, αφαίρεσε με πολύ προσοχή το υλικό πλήρωσης από τη στήλη, εκχύλισε τα συστατικά των χρωστικών από τις ζώνες και στη συνέχεια τα ταυτοποίησε. Ο Twsett προκειμένου να εξηγήσει το πείραμά του, διατύπωσε την άποψη ότι οι χρωστικές που προσροφούνται ισχυρά από το υλικό πλήρωσης της στήλης, “εκτοπίζουν” τις χρωστικές εκείνες που προσροφούνται ασθενώς. Στην εμφάνιση αυτών των έγχρωμων ζωνών οφείλεται και το όνομα “χρωματογραφία”, από τις ελληνικές λέξεις χρώμα και γράφω, αν και τα χρώματα είναι συμπτωματικά και δεν έχουν καμία σχέση με τις αρχές τις τεχνικής. [28]

Σήμερα, η τεχνική της χρωματογραφίας αποτελεί την καλύτερη τεχνική διαχωρισμού και αναλύσεως πολύπλοκων μειγμάτων και στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων. Αναλυτικότερα, στηρίζεται στο βαθμό προσρόφησης των διαφόρων ουσιών σε δύο μη αναμιγνυόμενες φάσεις οι οποίες βρίσκονται σε σχετική κίνηση η μια ως προς την άλλη. Η μια φάση που βρίσκεται μέσα στη χρωματογραφική στήλη και παραμένει σταθερή στο σύστημα ονομάζεται στατική (stationary phase), ενώ η άλλη που διέρχεται μέσα ή πάνω από την επιφάνεια της στατικής φάσης ονομάζεται κινητή φάση (mobile phase). Η στατική φάση μπορεί να είναι στερεά ή υγρή και μπορεί να βρίσκεται πακτωμένη σε στήλη, τοποθετημένη ως στιβάδα ή ως υμένιο. Η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια ή υπερκρίσιμο ρευστό και προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους.

Η διαδικασία κατά την οποία η κινητή φάση, μαζί με το μίγμα διαχωρισμού, διέρχεται από τη στατική φάση καλείται έκλουση. Μετά την έκλουση τα διάφορα συστατικά εξέρχονται διαδοχικά από τη στήλη σε διαφορετικό χρόνο το καθένα, ταυτοποιούνται και

προσδιορίζονται ποσοτικά. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται, τελικά, το χρωματογράφημα στο οποίο είναι καταγεγραμμένες οι διάφορες κορυφές των συστατικών σε συνάρτηση με το χρόνο εξόδου τους από τον ανιχνευτή. [29]

4.2 Ταξινόμηση χρωματογραφικών τεχνικών

Η διαφοροποίηση των Χρωματογραφικών τεχνικών καθιστά δύσκολη την ταξινόμησή τους με βάση ένα μόνο κριτήριο. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πολλοί τρόποι ταξινόμησης των χρωματογραφικών τεχνικών. Οι τεχνικές αυτές διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη φύση της κινητής φάσεως, τη φύση και τη μορφή της στατικής φάσεως, ως προς τον μηχανισμό, στον οποίο οφείλεται ο διαχωρισμός και ως προς τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος στη στατική φάση και κινήσεώς του μέσα από αυτή.

Στην ουσία, οι χρωματογραφικές μέθοδοι ταξινομούνται κυρίως με βάση τη φύση των χρωματογραφικών φάσεων (κινητής-ακίνητης) και λιγότερο με βάση τον μηχανισμό της κατανομής των φάσεων. Ένα παράδειγμα τέτοιου μηχανισμού αποτελεί η χρωματογραφία έκλουσης.

Επομένως, οι κυριότερες ομάδες ταξινόμησης με βάση τη φύση της κινητής και στατικής φάσεως είναι οι ακόλουθες:

- Υγρή χρωματογραφία (**LC**), εάν η κινητή φάση είναι υγρή
- Αέρια χρωματογραφία (**GC**), εάν η κινητή φάση είναι αέρια

Οι δύο αυτές τάξεις υποδιαιρούνται σε τέσσερις επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με τη φύση της στατικής τους φάσης, η οποία μπορεί να είναι στερεή ή υγρή επάνω σε στερεό αδρανή φορέα. Έτσι, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- Υγρή-στερεή χρωματογραφία (**LSC**)
- Υγρή-υγρή χρωματογραφία (**LLC**)
- Αέρια-στερεή χρωματογραφία (**GSC**)
- Αέρια-υγρή χρωματογραφία (**GLC**)

Επιπρόσθετα, ένας δεύτερος τρόπος προκειμένου να γίνει η ταξινόμηση των ομάδων, είναι με βάση τον μηχανισμό, με τον οποίο τα συστατικά του μείγματος κατακρατούνται από τη στατική φάση. Έτσι πραγματοποιείται ο δυνατός διαχωρισμός σύμφωνα με τις παρακάτω εννέα κατηγορίες:

- Χρωματογραφία προσροφήσεως (adsorption chromatography)
- Χρωματογραφία ιονανταλλαγής (ion-exchange chromatography)
- Χρωματογραφία κατανομής (partition chromatography)
- Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (molecular exclusion chromatography)
- Χρωματογραφία συγγένειας (affinity chromatography)
- Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (thin layer chromatography), (**TLC**)
- Χρωματογραφία χάρτου (chromatography on paper)
- Χρωματογραφία μοριακού εντοπισμού (Gel filtration)
- Ηλεκτροφόρηση συνεχούς ζώνης (continuous zone electrophoresis)

Παρακάτω παρατίθενται πιο αναλυτικά οι επιμέρους ομάδες που αναφέρθηκαν:

Χρωματογραφία υγρή-στερεή ή χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption chromatography):

Αποτελεί την παλαιότερη χρωματογραφική τεχνική που ανακαλύφθηκε από τον χημικό Tswett το 1906. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή τα συστατικά του μείγματος αλληλεπιδρούν (προσροφούνται) στην επιφάνεια ή σε ορισμένες θέσεις της επιφάνειας στερεής, συνήθως, στατικής φάσεως. Η ισορροπία, που αποκαθίσταται μεταξύ των προσροφημένων σωματιδίων και των σωματιδίων στην κινητή φάση, η οποία μπορεί να είναι υγρή ή αέρια, πετυχαίνει το διαχωρισμό. Ωστόσο, σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το γεγονός ότι ο συντελεστής κατανομής για την προσρόφηση εξαρτάται συχνά από την ολική συγκέντρωση, κάτι που οδηγεί σε ατελείς διαχωρισμούς.

Χρωματογραφία υγρή-υγρή ή χρωματογραφία κατανομής (partition chromatography):

Η τεχνική αυτή ανακαλύφθηκε το 1941 από τους Martin και Synge. Στην τεχνική αυτή τα συστατικά κατανέμονται μεταξύ μιας λεπτής στιβάδας υγρής στατικής φάσεως, που σχηματίζεται στην επιφάνεια ενός πορώδους στερεού υποστρώματος, και μιας υγρής κινητής φάσεως. Εάν η υγρή στατική φάση είναι πολικότερη από την κινητή φάση, πρόκειται για χρωματογραφία κανονικής φάσεως, ενώ στην αντίθετη περίπτωση έχουμε χρωματογραφία αντίθετης φάσεως. Τέλος, ο συντελεστής κατανομής γι' αυτά τα συστήματα είναι σχεδόν ανεξάρτητος της ολικής συγκέντρωσης, επομένως επιτυγχάνονται αρκετά καλοί διαχωρισμοί.

Χρωματογραφία αέρια-στερεή (gas-solid chromatography, GSC):

Αποτελεί έναν συνδυασμό που χρησιμοποιήθηκε κυρίως μετά το 1940, ύστερα από εργασίες που πραγματοποίησαν οι χημικοί Hesse, Claesson και Phillips. Στις μέρες μας, έχουν εφευρεθεί νέα είδη στερεών φάσεων που επεκτείνουν τις εφαρμογές αυτής της τεχνικής.

Χρωματογραφία αέρια-υγρή (gas-liquid chromatography, GLC):

Η τεχνική αυτή είναι γνωστή και ως χρωματογραφία αέριας-φάσης (**VPC**) και αποτελεί την πιο ευέλικτη μέθοδο διαχωρισμού. Ανακαλύφθηκε το 1952 από του χημικούς James και Martin. Το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων δειγμάτων μπορεί να είναι από ένα μικρογραμμάριο έως και 100 gr. Ωστόσο, σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το γεγονός ότι τα διάφορα συστατικά του μείγματος θα πρέπει να έχουν μία τάση ατμών τουλάχιστον μερικά torr στη θερμοκρασία της στήλης.

Χρωματογραφία ιονανταλλαγής (ion ex-change chromatography):

Η μέθοδος αυτή ανήκει στην υγρή-στερεή χρωματογραφία και εφαρμόζεται σε ιονισμένα σωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ιονανταλλακτικές ρητίνες ή πηκτές (γέλες) ως στερεή στατική φάση και ένα υγρό, ως κινητή φάση. Τα ιοντικά συστατικά του μείγματος συγκρατούνται ηλεκτροστατικά σε διάφορο βαθμό από τις ιοντικές ομάδες της στατικής φάσεως που έχουν αντίθετο φορτίο.

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (thin layer chromatography, TLC):

Αποτελεί μία τεχνική παρόμοια με αυτή της χρωματογραφίας σε χαρτί που περιγράψαμε παραπάνω. Όμως στην τεχνική αυτή αντί για χαρτί έχουμε μια γυάλινη ή πλαστική πλάκα, η οποία καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αλουμίνας ή διοξειδίου του πυριτίου ή άλλου υλικού σε μορφή σκόνης. Επίσης, οι ιδιότητες αυτής της λεπτής στιβάδας είναι περισσότερο αναπαραγωγίσιμες από εκείνες στη χρωματογραφία σε χαρτί, γι' αυτό και η τελευταία έχει αντικατασταθεί.

Ηλεκτροφόρηση συνεχούς ζώνης (continuous zone electrophoresis):

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ένα κομμάτι χαρτί για την έκλυση του διαλύτη. Αναλυτικότερα, κατά μήκος του χαρτιού και σε διεύθυνση κάθετη προς τη διεύθυνση ροής του διαλύτη εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τα φορτισμένα σωματίδια, υπό την επίδραση του πεδίου, εκτρέπονται από το κύριο ρεύμα του διαλύτη κατά μία γωνία που εξαρτάται από το φορτίο και την κινητικότητά τους, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους.

Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (molecular exclusion chromatography/ gel filtration):

Σε αυτή τη μέθοδο για τον διαχωρισμό χρησιμοποιείται ένα gel, το οποίο αποτελείται από τροποποιημένη "δεξτράνη". Η "δεξτράνη" διογκώνεται στο νερό και παίρνει μια δομή σαν κόσκινο, που διαχωρίζει τα μόρια με βάση το μέγεθος και ορισμένες επιφανειακές τους ιδιότητες. Τα μόρια μεγάλου μεγέθους εξέρχονται πρώτα. Επίσης, σε αντίθεση με τα προηγούμενα είδη χρωματογραφίας, στην τεχνική αυτή, κάτω από ιδανικές συνθήκες, τα συστατικά του μείγματος και της στατικής φάσης δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και ως χρωματογραφία διηθήσεως ή διαπερατότητας πηκτής (γέλης). Τέλος, είναι κατάλληλη για τον διαχωρισμό πολυμερών.

Χρωματογραφία συγγένειας (affinity chromatography):

Αυτή η χρωματογραφική μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ενός μορίου του μείγματος με ένα μόριο, που έχει χημικά δεσμευθεί (ακινητοποιηθεί) στη στερεή στατική φάση.

Ένας τρίτος τρόπος, βάσει του οποίου μπορούν να ταξινομηθούν οι χρωματογραφικές μέθοδοι αποτελεί η φυσική μορφή της στατικής φάσεως. Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο οι χρωματογραφικές τεχνικές χωρίζονται στις παρακάτω δύο βασικές κατηγορίες:

- Χρωματογραφία στήλης (column chromatography)
 - Χρωματογραφία πληρωμένων στηλών (packed columns chromatography)
 - Χρωματογραφία ανοιχτών τριχοειδών στηλών (open capillary (tubular) chromatography)
- Επίπεδη χρωματογραφία (planar chromatography)

Ειδικότερα, στη χρωματογραφία στήλης, η στατική φάση συγκρατείται σε μια στήλη μέσα από την οποία η κινητή φάση διαβιβάζεται με πίεση ή ρέει λόγω βαρύτητας. Στη

χρωματογραφία πληρωμένων στηλών, η στατική φάση αποτελείται από μικρά στερεά σωματίδια και περιέχεται σε έναν ανοιχτό σωλήνα. Όσο αναφορά τη χρωματογραφία ανοιχτών τριχοειδών στηλών, η υγρή στατική φάση αναγκάζεται να διέλθει μέσα από έναν τριχοειδή σωλήνα και να επικαλύψει το εσωτερικό τοίχωμα του σωλήνα με ένα λεπτό υμένιο, που συγκρατείται από τριχοειδείς δυνάμεις ή με χημικό δεσμό. Τέλος, στην επίπεδη χρωματογραφία, η στατική φάση είναι μια λωρίδα χάρτη ή μια στιβάδα στερεού επιστρωμένη σε υάλινη πλάκα. Η υγρή κινητή φάση διέρχεται μέσα από τη στατική με τη βοήθεια τριχοειδών δυνάμεων ή της βαρύτητας.

Τέλος, ένας τέταρτος τρόπος για την πραγματοποίηση του επιθυμητού διαχωρισμού, αποτελεί ο τρόπος εισαγωγής και κινήσεως του δείγματος. Με βάση τον τρόπο αυτό, οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

- Μετωπική χρωματογραφία (frontal chromatography)
- Χρωματογραφία εκτοπίσεως (displacement chromatography)
- Χρωματογραφία εκλούσεως (elution chromatography)

Πιο αναλυτικά, στη μετωπική χρωματογραφία το διάλυμα του δείγματος εισάγεται στη στήλη συνεχώς και ο διαλύτης δρα και ως κινητή φάση. Χρησιμοποιείται για τον καθορισμό μεγάλων όγκων υγρών ή αέριων δειγμάτων και δεν πετυχαίνει πλήρη διαχωρισμό. Σχετικά με τη χρωματογραφία εκτοπίσεως, χρησιμοποιείται κινητή φάση η οποία συγκρατείται ισχυρώς από τη στατική φάση, εκτοπίζοντας έτσι σε διάφορο βαθμό τα συστατικά του δείγματος μέσα από τη στήλη. Η τεχνική αυτή πετυχαίνει ατελείς διαχωρισμούς όμως μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγάλοι όγκοι δείγματος. Η σπουδαιότερη και συνηθέστερη χρωματογραφική μέθοδος της κατηγορίας αυτής είναι η χρωματογραφία εκλούσεως. Σύμφωνα με αυτή τη τεχνική, τα συστατικά του δείγματος μεταφέρονται από την κινητή φάση με διαφορετική ταχύτητα κατά μήκος της στατικής φάσης, οπότε εξέρχονται σε διαφορετικούς χρόνους. Ταυτόχρονα, η στήλη είναι έτοιμη να πραγματοποιήσει τον επόμενο διαχωρισμό.

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτικός πίνακας ταξινόμησης σύμφωνα με τις κυριότερες χρωματογραφικές τεχνικές με βάση τα κριτήρια ταξινόμησης που περιγράφηκαν πιο πάνω:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4-1: Παράθεση ταξινόμησης χρωματογραφικών ομάδων [30]

Κινητή φάση	Στατική φάση	Μηχανισμός	Μορφή στατικής φάσεως	Τεχνική χρωματογραφίας
Υγρό	Στερεό	Προσρόφηση	Στήλη	Χρωμ/φία προσροφήσεως σε στήλη
			Λεπτή στιβάδα σε πλάκα	Χρωμ/φία λεπτής στιβάδας
			Χάρτης	Χρωμ/φία προσροφήσεως σε χάρτη με προσροφητική ουσία
		Ιονανταλλαγή	Στήλη	Χρωμ/φία ιονανταλλαγής σε στήλη
			Χάρτης	Χρωμ/φία ιονανταλλαγής σε χάρτη με ιονανταλλάκτες
		Μοριακός αποκλεισμός	Στήλη	Υγρή-στερεή χρωμ/φία μοριακού αποκλεισμού (ή διηθήσεως ή διαπερατότητας)
		Εκτελεστική αντίδραση (συγγένεια)	Στήλη	Χρωμ/φία συγγένειας
	Υγρό (σε Στερεό φορέα)	Κατανομή	Στήλη	Χρωμ/φία κατανομής σε στήλη
			Χάρτης	Χρωμ/φία κατανομής σε χάρτη
Αέριο	Στερεό	Προσρόφηση	Στήλη	Αέρια-στερεή χρωμ/φία
		Μοριακός αποκλεισμός	Στήλη	Αέρια-στερεή χρωμ/φία μοριακού αποκλεισμού
	Υγρό (σε Στερεό Φορέα ή σε τρι-χοειδή σωλήνα)	Κατανομή	Στήλη (πληρωμένη ή ανοικτή τριχοειδής)	Αέρια-υγρή χρωμ/φία ή απλώς αέρια χρωμ/φία

4.3 Αρχή λειτουργίας χρωματογραφικού διαχωρισμού

Η πρώτη θεωρία της χρωματογραφίας διατυπώθηκε το 1940 από τους χημικούς Martin και Synge για την υγρή χρωματογραφία κατανομής και ονομάστηκε θεωρία πλακών. Η θεωρία αυτή συνδύαζε τη διεύρυνση κορυφής με τη μετακίνηση των συστατικών στη στήλη.

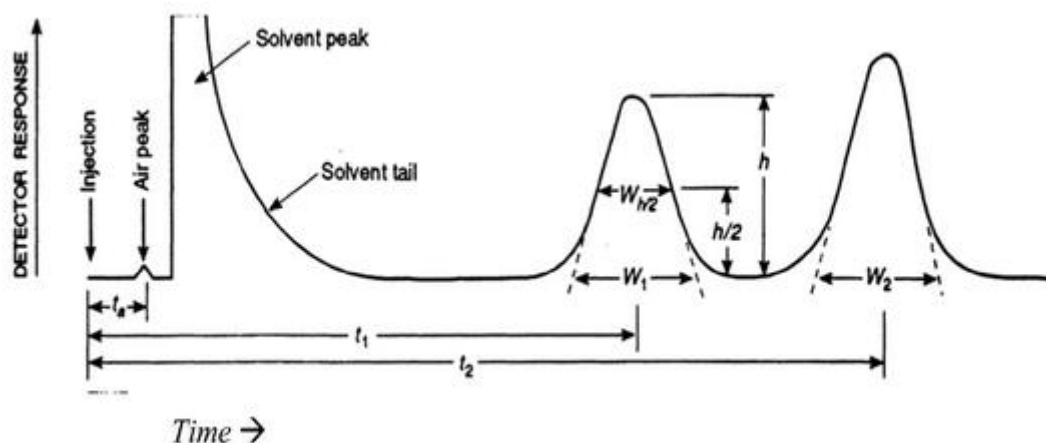
Γενικά, οι χρωματογραφικές τεχνικές δε διαφέρουν ιδιαίτερα μεταξύ τους καθότι διέπονται από μια κοινή αρχή. Πιο συγκεκριμένα, η κοινή αρχή στην οποία βασίζονται όλες περιλαμβάνει τη διάλυση του προς διαχωρισμό μίγματος σε κατάλληλο διαλύτη, δηλαδή την κινητή φάση και στη συνέχεια τη διέλευση του μίγματος διαμέσου ενός προσροφητικού υλικού, που είναι η στατική φάση. Κατά τον χρωματογραφικό διαχωρισμό ενός μίγματος, τα συστατικά με τη μεγαλύτερη συγγένεια προς τη στατική φάση παραμένουν στη στήλη

για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και κατά συνέπεια βλέπουμε ότι τα συστατικά κινούνται με διαφορετική ταχύτητα. Στη συνέχεια, διαχωρίζονται καθώς εξέρχονται (εκλούνται) από το άκρο της χρωματογραφικής πλάκας. Η διεργασία διέλευσης της κινητής φάσης από τη χρωματογραφική στήλη ονομάζεται έκλουση και η κινητή φάση ονομάζεται εκλουστικό διάλυμα. Επίσης, η ταχύτητα μετακίνησης των συστατικών εξαρτάται από την ισορροπία και τη συγγένεια του συστατικού για τις δύο φάσεις και επομένως από τη χημική δομή και το είδος των φυσικοχημικών δυνάμεων που επικρατούν στο χρωματογραφικό σύστημα. Επιπρόσθετα, τα συστατικά που εξέρχονται από την χρωματογραφική στήλη ανιχνεύονται με διάφορους ανιχνευτές με βάση κάποια ιδιότητα.

Το χρωματογράφημα, αποτελεί τη γραφική απεικόνιση της απόκρισης του ανιχνευτή ως προς το χρόνο έκλουσης. Ο χρόνος που απαιτείται για να εξέλθει ένα συστατικό από τη χρωματογραφική στήλη και να φτάσει στον ανιχνευτή ονομάζεται **χρόνος συγκράτησης, t_R** (retention time). Ο όγκος της κινητής φάσης που χρειάζεται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η έκλουση ενός συγκεκριμένου συστατικού από τη χρωματογραφική στήλη, ονομάζεται **όγκος συγκράτησης V_R** . Σημαντικοί παράγοντες επίσης είναι ο **συντελεστής κατανομής, K** που περιγράφει την κατανομή των μορίων ενός δείγματος μεταξύ δύο φάσεων και η **ταχύτητα μετακίνησης** που σχετίζεται με το χρόνο του μορίου στην κινητή φάση και τη γραμμική ταχύτητα της κινητής φάσης. Όμως, το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό μιας χρωματογραφικής στήλης αποτελεί η **διαχωριστική της ικανότητα**, που όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω είναι η ικανότητα του χρωματογράφου να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μίγματος με παρόμοιο χημικό χαρακτήρα.

Προκειμένου να βελτιώσουμε τη διαχωριστική ικανότητα μιας χρωματογραφίας, μπορούμε να αυξήσουμε την ταχύτητα του φέροντος αερίου ή να μεταβάλουμε τη θερμοκρασία ή τη φύση των φάσεων ώστε να έχουμε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των κορυφών. Έτσι, θα ελαττωθεί το πλάτος των κορυφών βελτιώνοντας την απόδοση της στήλης.

Τέλος, κάθε συστατικό του μίγματος δίνει στο χρωματογράφημα μια κορυφή, η οποία εμφανίζεται με τη μορφή της καμπύλης του Gauss. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 4.1), σημαντικές παράμετροι είναι το ύψος της κορυφής **h** και το εύρος της κορυφής **W** .



Εικόνα 4. 1: Απεικόνιση χρωματογραφικού διαχωρισμού δύο ουσιών [31]

4.4 Αέρια Χρωματογραφική Ανάλυση (Gas Chromatography, GC)

4.4.1 Εισαγωγή

Η αέρια χρωματογραφία ανήκει στις μεθόδους διαχωρισμού και πραγματοποιεί ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις επιμέρους συστατικών σε σύνθετα μείγματα. Η ανάλυση αυτή, αποτέλεσε την πρώτη ενόργανη αναλυτική μέθοδο από τη δεκαετία του 1950, ενώ σήμερα αποτελεί μια ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική στην ανάλυση του πετρελαίου.

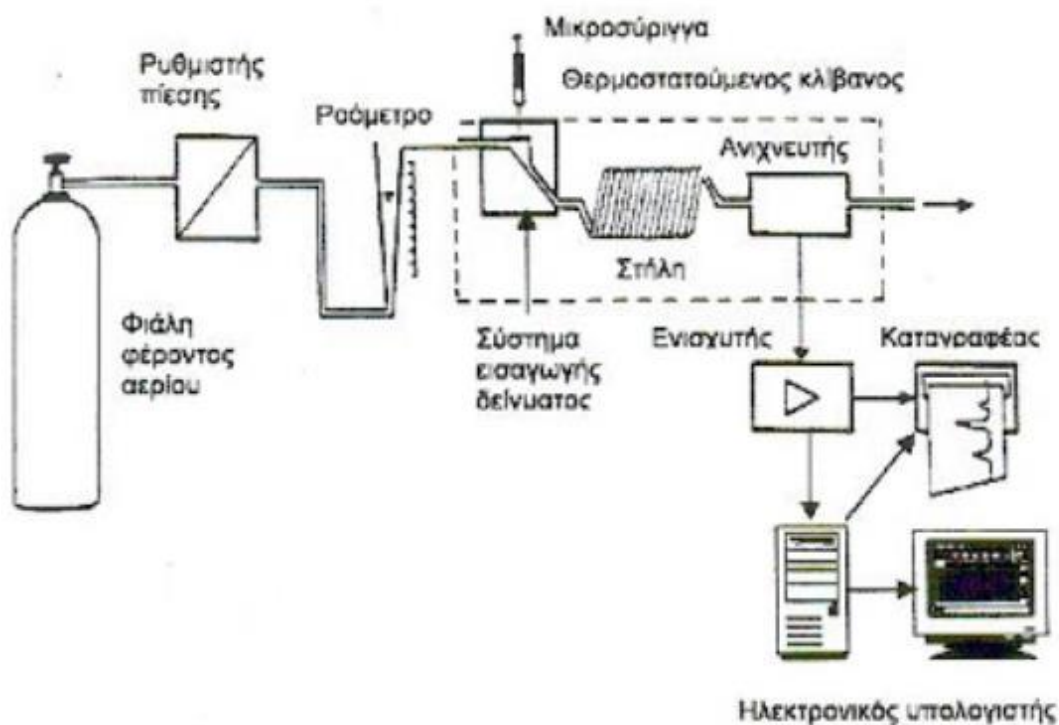
Κατά τη μέθοδο αυτή, τα δείγματα εξατμίζονται και εγχύονται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου, το οποίο αποτελεί την κινητή φάση. Η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλυτή. Ο μόνος της ρόλος είναι η μετακίνηση του αναλυτή κατά μήκος της στήλης. Υπάρχουν δύο τύποι αέριας χρωματογραφίας: η χρωματογραφία αερίου – στερεού (gas - solid chromatography, GSC) και η χρωματογραφία αερίου-υγρού (gas-liquid chromatography, GLC).

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ταυτότητας (ποιοτική ανάλυση) και της ποσότητας (ποσοτική ανάλυση) των ενώσεων. Ωστόσο, η εν λόγω μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέθοδος απομόνωσης ενός συστατικού από ένα μίγμα στην καθαρή του μορφή (preparative chromatography). Χρησιμοποιώντας σύγχρονες τριχοειδείς στήλες υψηλής διαχωριστικής ικανότητας, μπορεί να δώσει με χαμηλό κόστος και σε μικρό χρόνο, ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα για εκατοντάδες συστατικά του πετρελαίου, καλύπτοντας την περιοχή αριθμού ατόμων άνθρακα $C_1 - C_{40}$. Επίσης, οι ποσότητες των προς ανάλυση δειγμάτων μπορούν να είναι έως $10^{-6}g$ και οι ενώσεις θα πρέπει να είναι πτητικές, ώστε να μεταβαίνουν στην αέρια φάση χωρίς ταυτόχρονη διάσπαση.

Τέλος, η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται σήμερα για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε φάρμακα, τρόφιμα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κτλ.

4.4.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας

Πιο κάτω παρατίθεται ένα τυπικό σύστημα αέριας χρωματογραφίας (Εικόνα 4.2). Γενικότερα, σε ένα τέτοιο σύστημα ως κινητή φάση (mobile phase) χρησιμοποιείται ένα ελαφρύ αέριο και ως στατική φάση (stationary phase) ένα υγρό υψηλού σημείου βρασμού. Επιπρόσθετα, ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται συνήθως το ήλιο (He), το οποίο βαθμιαία αντικαθίσταται από το H_2 , που διακρίνεται για την καλή διαχωριστική του ικανότητα. Σπανιότερα ως φέρον αέριο, χρησιμοποιείται το άζωτο (N_2). Η επιλογή του φέροντος αερίου πραγματοποιείται με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή.



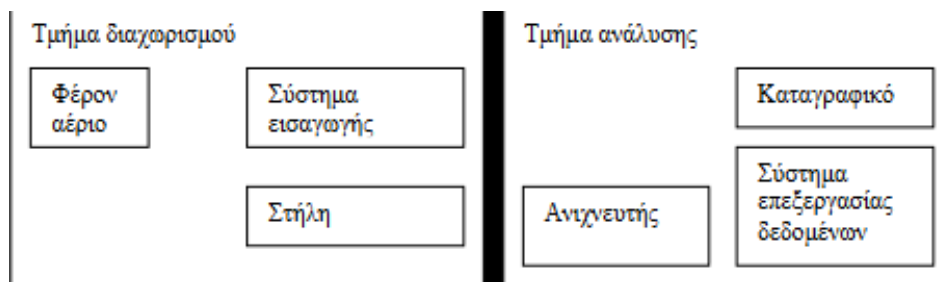
Εικόνα 4. 2: Διάταξη αέριου χρωματογράφου [32]

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο κυρίως τμήματα. Αρχικά, έχουμε το τμήμα διαχωρισμού, το οποίο απαρτίζεται από το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός. Δευτερευόντως, έχουμε το τμήμα ανάλυσης, που απαρτίζεται από το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στον χρωματογράφο έχουν πολύ μικρή διάμετρο και το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας. Στις μέρες μας, χρησιμοποιούνται τριχοειδείς γυάλινες στήλες, οι οποίες εσωτερικά είναι καλυμμένες με διάφορα υλικά.

Όσο αναφορά το τμήμα της ανάλυσης ενός χρωματογράφου, περιλαμβάνει έναν ανιχνευτή, που είναι τοποθετημένος στο τέλος της στήλης. Ο ανιχνευτής εντοπίζει τα διάφορα συστατικά και δίνει ηλεκτρικά σήματα. Στη συνέχεια, τα σήματα αυτά ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα, το οποίο είναι συνδεδεμένο με μικροϋπολογιστή.

Γενικά, τα κύρια τμήματα ενός αέριου χρωματογράφου παρατίθενται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4.3):

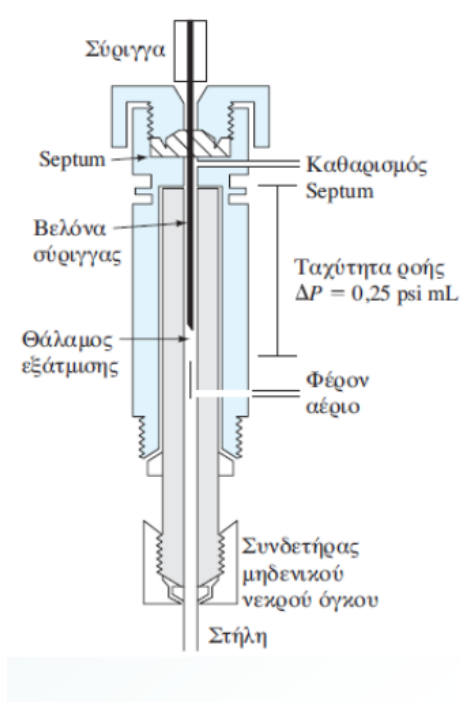


Εικόνα 4. 3: Κύρια τμήματα αέριου χρωματογράφου. Στο Α τμήμα λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και στο Β η ανάλυση. [29]

4.4.3 Εφαρμογή αέριας χρωματογραφίας σε πετρελαϊκά δείγματα

Οι περισσότεροι αεριοχρωματογράφοι λειτουργούν ως ακολούθως: ένα αδρανές φέρον αέριο (π.χ. He) ρέει αδιάκοπα διαμέσου του σημείου εισαγωγής της στήλης και του ανιχνευτή. Ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου ελέγχεται προσεκτικά για να επιβεβαιωθούν οι χρόνοι κατακράτησης και να ελαχιστοποιηθεί η μεταβολή του σήματος και ο θόρυβος. Αρχικά, τα πετρελαϊκά δείγματα κατανέμονται μεταξύ μιας κινητής και μιας στατικής φάσης και διαχωρίζονται σε μεμονωμένα συστατικά βάσει της σχέσης διαλυτότητας στην υγρή φάση και της σχετικής τάσης των ατμών. Το δείγμα όγκου 1μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με τη βοήθεια μικροσύριγγας μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος (septum) στον εισαγωγέα, ο οποίος βρίσκεται σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζεται η γρήγορη εξάτμιση όλων των συστατικών του δείγματος. Η εγχυόμενη ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να είναι μικρή, για την αποφυγή υπερφόρτωσης της χρωματογραφικής στήλης (overload). Γι' αυτό τον λόγο, για την εισαγωγή των υγρών δειγμάτων χρησιμοποιείται εισαγωγέας split/ splitless (Εικόνα 4.4). Έτσι, το δείγμα αραιώνεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου και μόνο ένα μικρό κλάσμα του (π.χ. 1/200) εισέρχεται στη στήλη για ανάλυση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένα πετρελαϊκά δείγματα που περιέχουν συστατικά με σημαντικές διαφορές στην πτητικότητα τους είναι συχνά προβληματικά στην εισαγωγή τους μέσω του εισαγωγέα split/splitless. Αυτό συμβαίνει, διότι τα ελαφρύτερα συστατικά μπορούν να οδηγηθούν σε επιλεκτική εξάτμιση (discrimination). Έτσι, το δείγμα που τελικά εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη για ανάλυση έχει διαφορετική σύσταση από το αρχικό. Εναλλακτικά χρησιμοποιούμε την τεχνική "on-column injection", σύμφωνα με την οποία το δείγμα μας βρίσκεται σε κατάλληλη αναλογία σε σχέση με τον διαλύτη και εισάγεται κατευθείαν στη χρωματογραφική στήλη. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της όμως, είναι να υπάρχει ο κατάλληλος διαλύτης για το συγκεκριμένο δείγμα και ο χρόνος συγκράτησής του να διαφέρει κατά πολύ με τους χρόνους συγκράτησης των προς ανάλυση συστατικών. [34]



Εικόνα 4. 4: Εισαγωγέας split/splitless [33]

Ως, καλύτερη στήλη θεωρείται εκείνη που κατέχει το μεγαλύτερο αριθμό θεωρητικών πλακών. Στην αέρια χρωματογραφία οι στήλες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε πεπληρωμένες (packed) και τριχοειδείς (capillary). Οι πεπληρωμένες στήλες κατασκευάζονται από μεταλλικό σωλήνα διαμέτρου 1/8'' έως 3/8'' και μήκους έως 20m και περιέχουν υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Το υλικό αυτό συχνά καλύπτεται με υγρό υμένιο της στάσιμης φάσης. Από την άλλη, οι τριχοειδείς στήλες κατασκευάζονται από γυαλί, μέταλλο ή οργανικά πολυμερή και έχουν διάμετρο από 0,1 έως 1,2 mm και μήκος έως 100m. Συνήθως η υγρή στάσιμη φάση είναι προσκολλημένη στην εσωτερική επιφάνεια με πάχος του υμένα μερικά μικρόμετρα (μm). Γενικά, οι στάσιμες φάσεις είναι οργανικά πολυμερή με μικρή τάση ατμών, μεγάλη σταθερότητα στη θερμοκρασία και ελεγχόμενη πολικότητα.

Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται άμεσα από τη θερμοκρασία με συνέπεια να απαιτείται η τοποθέτηση της στήλης μέσα σε φούρνο ακριβείας με αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες. Αναλυτικότερα, η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται μέσα σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του κλιβάνου θα πρέπει να είναι σταθερή και μεγάλης ακρίβειας, καθώς επηρεάζει άμεσα τους χρόνους συγκράτησης των συστατικών και τη διαχωριστική ικανότητα της στήλης. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας, αλλά και αύξηση του χρόνου συγκράτησης των συστατικών. Ιδιαίτερη προσοχή θέλει η σχέση ανάμεσα στα δύο αυτά μεγέθη, διότι η αύξηση του χρόνου συγκράτησης αποτελεί πρόβλημα τόσο για την αύξηση του χρόνου ανάλυσης, όσο και γιατί αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής των συστατικών μέσα στη στήλη προκαλείται παραμόρφωση των κορυφών τους λόγω εντονότερης διάχυσης κατά μήκος της στήλης. Συνήθως για μείγματα με συστατικά που έχουν έντονα διαφορετικές πτητικότητες επιλέγεται η θερμοπρογραμματιζόμενη ανάλυση. Με τον τρόπο αυτό, τα συστατικά με υψηλές πτητικότητες αναλύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα βαριά

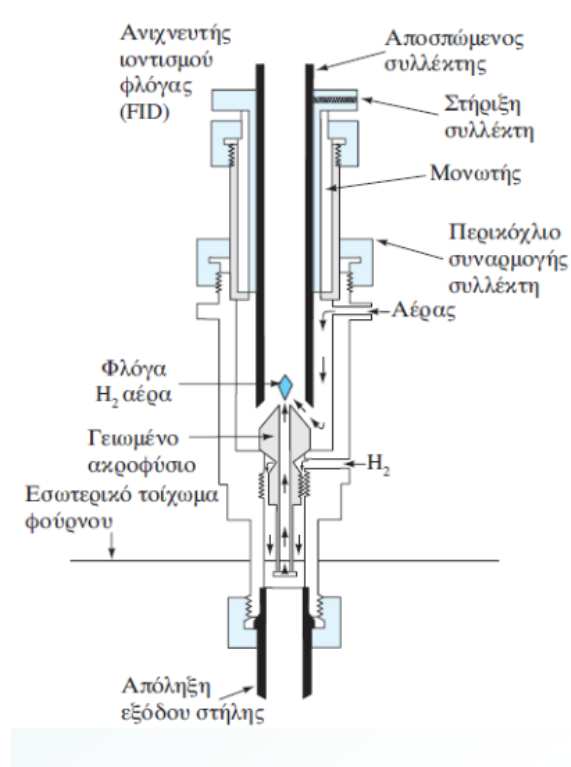
συστατικά σε υψηλές, διατηρώντας έτσι την υψηλή διαχωριστική ικανότητα της στήλης για όλα τα συστατικά του μείγματος. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα είναι συνήθως 50°C υψηλότερα του σημείου βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού

Μετά τη στήλη, το φέρον αέριο και το δείγμα περνά διαμέσου ενός ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής είναι μια διάταξη η οποία δίνει τη δυνατότητα “εντοπισμού” των συστατικών ενός μείγματος στο ρεύμα της κινητής φάσης, όπως αυτή εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη. Διαφορετικά, μπορούμε να πούμε ότι ο ανιχνευτής είναι το όργανο που μετρά την ποσότητα του δείγματος και παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα. Στη συνέχεια, το σήμα αυτό μεταβιβάζεται σε ένα καταγραφικό σύστημα ή ολοκληρωτή που με τη σειρά του παράγει το χρωματογράφημα δηλαδή την έγγραφη αναφορά της ανάλυσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις το σύστημα χειρισμού δεδομένων ολοκληρώνει την περιοχή της κορυφής, υπολογίζει και τυπώνει μια αναφορά με τα ποσοτικοποιημένα αποτελέσματα και τους χρόνους συγκράτησης.

Η ανίχνευση στηρίζεται σε κάποια ιδιότητα των συστατικών όπως η ικανότητά τους να ιονίζονται ή τη θερμική τους αγωγιμότητα. Ανάλογα με την ιδιότητα που χρησιμοποιούν διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε επιλεκτικούς (selective) και γενικής εφαρμογής (universal). Ο πιο διαδεδομένος ανιχνευτής στην αέρια χρωματογραφική ανάλυση πετρελαϊκών δειγμάτων είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (flame ionization detector, FID), (Εικόνα 4.5).

Αναλυτικότερα, η λειτουργία του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) στηρίζεται στη μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αερίων ιονισμού μιας φλόγας υδρογόνου που βρίσκεται σε ηλεκτρικό πεδίο, στην οποία τα συστατικά του μείγματος καίγονται κατά την έξοδο από τη χρωματογραφική στήλη. Πιο συγκεκριμένα, σε έναν καυστήρα, το έκλουσμα από τη στήλη αναμιγνύεται με υδρογόνο και αέρα και στη συνέχεια αναφλέγεται με ηλεκτρικά μέσα. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία της φλόγας υδρογόνου/αέρα, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία άγουν τον ηλεκτρισμό μέσω της φλόγας. Εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού μεταξύ του ακροφυσίου και ενός ηλεκτροδίου-συλλέκτη, οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ($\sim 10^{-12}$ A).

Επίσης, σε έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας όταν εξέρχεται μόνο το φέρον αέριο, το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί τη γραμμή βάσης (baseline). Με την είσοδο στη φλόγα οργανικών μορίων δημιουργούνται ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Με αποτέλεσμα να αυξάνει η αγωγιμότητά της και το ρεύμα που δημιουργείται να ενισχύεται και να καταγράφεται. Η αύξηση της αγωγιμότητας οφείλεται στον ιονισμό που προκαλείται στην οργανική ουσία και ο οποίος οδηγεί σε σημαντική αύξηση του ρεύματος, η οποία και καταγράφεται ως το σήμα του ανιχνευτή. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στο μόριο τόσο μεγαλύτερο είναι και το σήμα (ευαισθησία).



Εικόνα 4. 5: Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID) [34]

Τέλος, η συνηθέστερη εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας στην οργανική γεωχημική ανάλυση αφορά τον προσδιορισμό των κ-αλκανίων στα κλάσματα των κανονικών αλκανίων συστατικών, τα οποία παράγονται από ανάλυση SARA. Στις μέρες μας, η ανάλυση εφαρμόζεται αποκλειστικά με χρήση τριχοειδών χρωματογραφικών στηλών και με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας, FID.

4.5 Φασματομετρία μαζών (MS)

4.5.1 Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας (mass spectrometry, MS) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους προσδιορισμού της δομής και της σχετικής μοριακής μάζας των οργανικών ενώσεων. Τα νεότερα μηχανήματα φασματομετρίας μάζας μπορούν να προσδιορίσουν τη σχετική μοριακή μάζα μιας οργανικής ένωσης χρησιμοποιώντας λιγότερο από ένα mg. Πιο ειδικά, η φασματομετρία μάζας είναι μια τεχνική μέθοδος μέτρησης της μάζας και συνεπώς της σχετικής μοριακής μάζας, M_r , ενός μορίου. Επιπρόσθετα, λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με τη δομή των οργανικών ενώσεων που έχουν αναλυθεί. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη μέτρηση της μάζας των θραυσμάτων που προκύπτουν από την αποσύνθεση μορίων. Στις μέρες μας υπάρχουν ποικίλα είδη φασματόμετρων, το πιο ευρέως διαδεδομένο είναι το όργανο ιοντισμού ηλεκτρονίων, EI.

Γενικότερα, η φασματομετρία μαζών προσφέρει πληροφορίες σχετικά με:

- Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση άγνωστων μειγμάτων
- Την χημική δομή αρκετά μεγάλου αριθμού ενώσεων

- Την παρουσία και το ποσοστό ισοτόπων
- Τη δομή και τη σύσταση επιφανειών με μορφή απεικόνισης

Τρεις διαφορετικές λειτουργίες μπορούν να πραγματοποιηθούν με την τεχνική φασματομετρίας μάζας: η παραγωγή, ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων. Τα νεότερα μηχανήματα φασματομετρίας μαζών έχουν νέα συστήματα κενού, ποικίλες τεχνικές ιονισμού, μεγάλη διαχωριστική χρωματογραφική ικανότητα, αναλυτές απλής και διπλής εστίασης, θραυσματοποίηση και υψηλής ποιότητας διαχωρισμό μοριακών θραυσμάτων. Τέλος, τα διάφορα υπολογιστικά προγράμματα, σήμερα, είναι σε θέση να υπολογίσουν με μεγάλη ευκολία κάποιον κατάλογο επιλογών. Ένα τέτοιο πρόγραμμα αποτελεί και η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST.

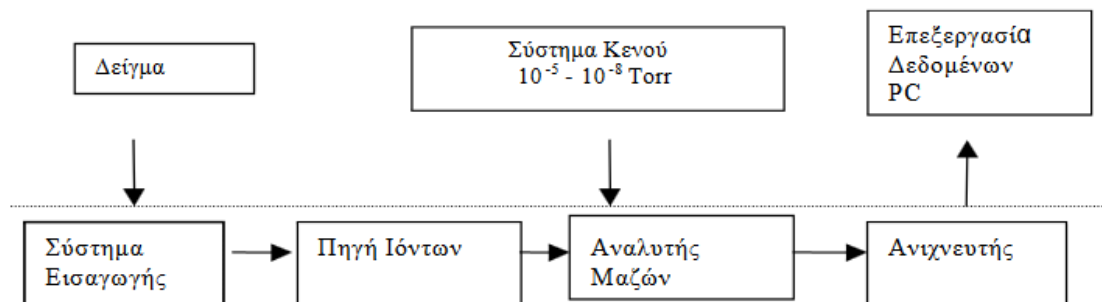
Σύμφωνα με τα παραπάνω, η καταγραφή του φάσματος πραγματοποιείται με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια και με τη βοήθεια μεγάλων βάσεων δεδομένων μπορεί κανείς να συγκρίνει, να διορθώσει και να βγάλει συμπεράσματα για τη δομή των οργανικών ενώσεων που αναλύει.

4.5.2 Οργανολογία φασματογράφου μαζών

Τα πρώτα εμπορικά όργανα εμφανίστηκαν γύρω στα 1940 και χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία του πετρελαίου. Σήμερα ο σχεδιασμός οργάνων είναι τόσο ανεπτυγμένος, που επιτρέπει την ακριβή εξέταση κάθε είδους υλικού και αποτρέπει τους κοπιαστικούς και μακροχρόνιους υπολογισμούς που απαιτούνται συνήθως. Πιο συγκεκριμένα, ο φασματογράφος μάζας είναι ένα όργανο που με τη βοήθεια ηλεκτρονικού βομβαρδισμού τεμαχίζει την ουσία που μελετάται παράγοντας ιόντα. Στη συνέχεια, τα ιόντα αυτά επιταχύνονται με τη βοήθεια ισχυρού μαγνητικού πεδίου και συλλέγονται από τον ανιχνευτή σε διαστήματα ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- 1) **Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος.** Στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται η εξάτμιση των ενώσεων και τις περισσότερες φορές το δείγμα εισάγεται σε αέρια ή σε υγρή μορφή.
- 2) **Την πηγή των ιόντων ή σύστημα ιονισμού του δείγματος.** Σε αυτό το στάδιο τα εισερχόμενα συστατικά μετατρέπονται σε ιόντα από ουδέτερα μόρια στην αέρια ή υγρή φάση.
- 3) **Τον αναλυτή μάζας.** Σε αυτό το σημείο τα ιόντα διαχωρίζονται ανάλογα με τον λόγο μάζα/φορτίο (m/z).
- 4) **Τον ανιχνευτή.** Εκεί ανιχνεύονται και καταγράφονται τα διαχωριζόμενα ιόντα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα.
- 5) **Το σύστημα κενού.** Ο φασματογράφος βρίσκεται υπό κενό το οποίο δημιουργείται από εσωτερικές και εξωτερικές αντλίες κενού.
- 6) **Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.** Στο σημείο αυτό με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού ανιχνεύονται και καταγράφονται τα διαχωρισμένα ιόντα. Έτσι, τελικά λαμβάνουμε τα φάσματα των μαζών.



Εικόνα 4. 6: Σχηματικό διάγραμμα των τμημάτων ενός φασματογράφου μαζών (MS) [35]

4.5.3 Αρχή λειτουργίας φασματομετρίας μάζας

Η βασική αρχή ενός φασματογράφου μάζας απαρτίζεται από τα παρακάτω επιμέρους μέρη:

- Τον ιονισμό του δείγματος
- Την επιτάχυνση των ιόντων από το ηλεκτρικό πεδίο
- Την διασπορά των ιόντων με την αναλογία μάζα/φορτίο (m/z)
- Την ανίχνευση των ιόντων που παράγουν το αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα

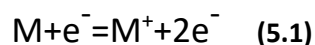
Αρχικά, μια μικρή ποσότητα δείγματος εισάγεται στον φασματογράφο μάζας (MS), όπου βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου μάζας στηρίζεται στο γεγονός ότι όταν ένα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνιο, e^- , προσκρούσει σε κάποιο μόριο, RH , εκτοπίζει ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα σθένους του μορίου και δημιουργεί κατιοντική ρίζα, RH^+ . Η ρίζα αυτή ονομάζεται κατιοντική επειδή το μόριο έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο και επομένως είναι θετικά φορτισμένο.

Στη συνέχεια, ο φασματογράφος μάζας (MS) διασπά το μόριο που μελετάται παράγοντας ιόντα. Η παραγωγή των ιόντων πραγματοποιείται με βομβαρδισμό του ατμού της ουσίας με ηλεκτρόνια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ιονισμός με ηλεκτρόνια (EI). Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια μεταφέρει τόσο μεγάλη ποσότητα ενέργειας στο μόριο, ώστε οι περισσότερες κατιοντικές ρίζες θραυσματοποιούνται μετά το σχηματισμό τους. Έτσι, προκύπτουν μικρά θραύσματα, μερικά από τα οποία έχουν θετικό φορτίο, ενώ κάποια άλλα είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα.

Τα μόρια του δείγματος κινούνται εξαιτίας της διαφοράς πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, ένα ηλεκτρικά θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται από την άνοδο. Έτσι, δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία διασταυρώνεται με τη ροή των μορίων του δείγματος. Από αυτή τη σύγκρουση των μορίων με τα ηλεκτρόνια, παράγονται θετικά φορτισμένα ιόντα. Τα ιόντα αυτά κινούνται από το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των θετικά και αρνητικά φορτισμένων πλακών. Οι ενδιάμεσες πλάκες

εστιάζουν τη δέσμη των ιόντων, ενώ υπάρχουν και οι πλάκες που προκαλούν την επιτάχυνση των ιόντων της δέσμης.

Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από το δυναμικό της ανόδου. Η ενέργεια των περισσότερων οργανικών ενώσεων είναι της τάξης 10-15 eV και ονομάζεται δυναμικό ιονισμού (ionization potential). Με τη βοήθεια της μικρής αυτής ενέργειας, δημιουργούνται θετικά ιόντα με την αφαίρεση ενός τουλάχιστον ηλεκτρονίου από το οργανικό μόριο, όπως φαίνεται και στον παρακάτω τύπο:



Τα ιόντα που παράγονται καλούνται μοριακά ιόντα (molecular ions). Στη συνέχεια, αυξάνουμε την ενέργεια της ηλεκτρονιακής δέσμης, με αποτέλεσμα να προκύπτουν περισσότερο διεγερμένα ιόντα, τα οποία θα διασπαστούν παράγοντας θραύσματα που είναι χαρακτηριστικά της μοριακής δομής της οργανικής τους ένωσης. Τα ιόντα αυτά διασπώνται λόγω της σύνθεσής τους ή της σύγκρουσής τους με άλλα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, η δέσμη ηλεκτρονίων έχει ενέργεια περίπου 50 έως 70 eV. Η δέσμη αυτή πραγματοποιεί συστηματική θραυσματοποίηση των δεσμών του μορίου. Ωστόσο, η δημιουργία ιόντων με φορτίο +2 είναι σπάνια ακόμα και σ' αυτό το δυναμικό.

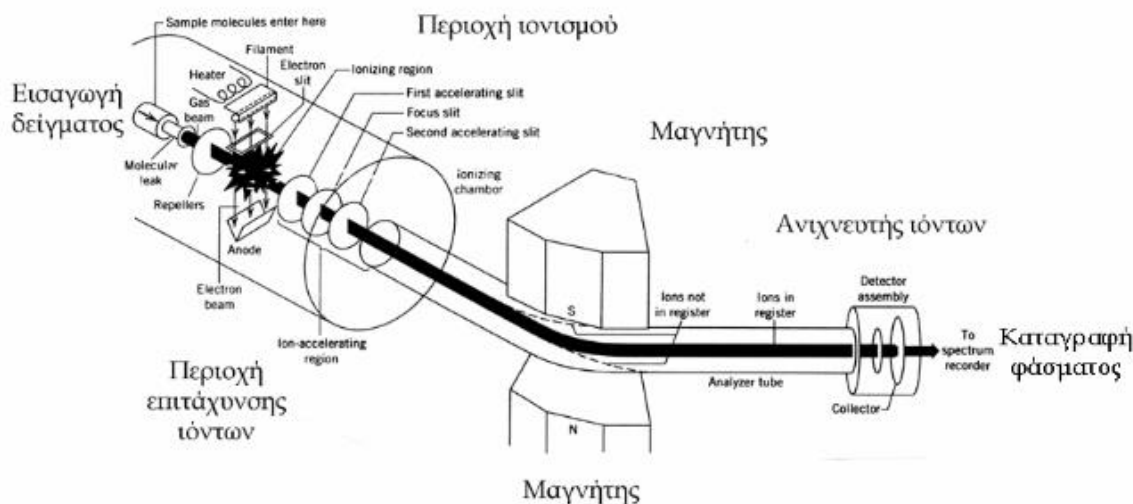
Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των θετικά και αρνητικά φορτισμένων πλακών είναι μόνο λίγα volts, όμως είναι αρκετή για να απομακρύνει τα θετικά ιόντα από τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Έτσι, τα θετικά ιόντα φτάνουν στη σχισμή εισόδου του αναλυτή με μεταβαλλόμενη, αλλά σχετικά μικρή κινητική ενέργεια.

Ουσιαστικά, η επιτάχυνση των θετικών ιόντων προκαλείται από τις σχισμές εισόδου και εξόδου, οι οποίες έχουν μια διαφορά δυναμικού από μερικές εκατοντάδες έως μερικές χιλιάδες volts. Επίσης, τα επιταχυνθέντα ιόντα εισέρχονται στο χώρο του μαγνητικού αναλυτή για τον τελικό διαχωρισμό τους ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.

Ο μαγνητικός αναλυτής είναι ένα σύστημα ισχυρών μαγνητών που το μαγνητικό του πεδίο διαπερνά το διάδρομο της πορείας των μοριακών και των άλλων ιόντων. Ο μαγνήτης, συνήθως, σχηματίζει τοπικό μαγνητικό πεδίο σε σχήμα ανοιχτής βεντάλιας με γωνία 60° ή 90°, που έχει την ικανότητα να εκτρέπει τα θετικά ιόντα προς τον συλλέκτη. Πιο συγκεκριμένα, τα θραύσματα διέρχονται διαμέσου ενός καμπύλου σωλήνα που υφίσταται την επίδραση ισχυρού μαγνητικού πεδίου το οποίο τα εκτρέπει ανάλογα με τον λόγο της μάζας ως προς το φορτίο τους (m/z). Τα ουδέτερα θραύσματα δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό πεδίο και χάνονται στα τοιχώματα του σωλήνα, σε αντίθεση με τα θετικώς φορτισμένα θραύσματα που ταξινομούνται μέσω ενός ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής αυτός τα καταγράφει ως κορυφές στις διάφορες τιμές m/z.

Οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι διαχωρισμού μαζών (φίλτρα μαζών) κατανέμονται σε τρεις επί μέρους κατηγορίες: μαγνητικού πεδίου, τετραπόλου και χρόνου πτήσης. Όλα τα φίλτρα μαζών βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων κατά την κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων). Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε τετραπολικό φίλτρο μαζών (quadrupole mass filter), όπου ο διαχωρισμός

των μαζών επετεύχθη με την υπέρθεση ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου έχοντας συχνότητα στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (RF, radiofrequency) σε ένα συνεχές (DC) ηλεκτρικό πεδίο. Το DC-RF πεδίο εφαρμόζεται σε τέσσερις παράλληλες ράβδους. Οι τετραπολικοί φασματογράφοι μάζας χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινή χημική ανάλυση και συνήθως ακολουθούν τους αέριους χρωματογράφους (Gas Chromatography, GC) οι οποίοι επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος για την ευκολότερη ταυτοποίηση κάθε συστατικού.



Εικόνα 4. 7: Σχηματική απεικόνιση φασματογράφου μαζών. Αναπαράσταση της εισαγωγής του δείγματος της περιοχής ιονισμού, επιτάχυνση και διαχωρισμό των θραυσμάτων-ιόντων με την επίδραση μαγνητικού πεδίου. [36]

Τέλος, για δεδομένο δυναμικό επιτάχυνσης όλα τα απλά φορτισμένα ιόντα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια $1/2mu^2$. Επομένως, η δυναμική τους ενέργεια περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$eV \text{ (δυναμική)} = 1/2mu^2 \text{ (κινητική)} \quad (5.2)$$

Όπου, m είναι η μάζα του ιόντος, u η ταχύτητα, e το ηλεκτρικό φορτίο και V το δυναμικό επιτάχυνσης. Όταν το ιόν μπαίνει μέσα στο μαγνητικό πεδίο υπόκειται την επίδραση μιας κεντρομόλου δύναμης, H_{ev} , που εξισορροπείται από μια φυγόκεντρο, mv^2/r .

$$H_{ev} = mv^2/r \quad (5.3)$$

Αν συνδυάσουμε τις εξισώσεις (5.2) και (5.3) τότε προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$m/e = H^2r^2/2v \quad (5.4)$$

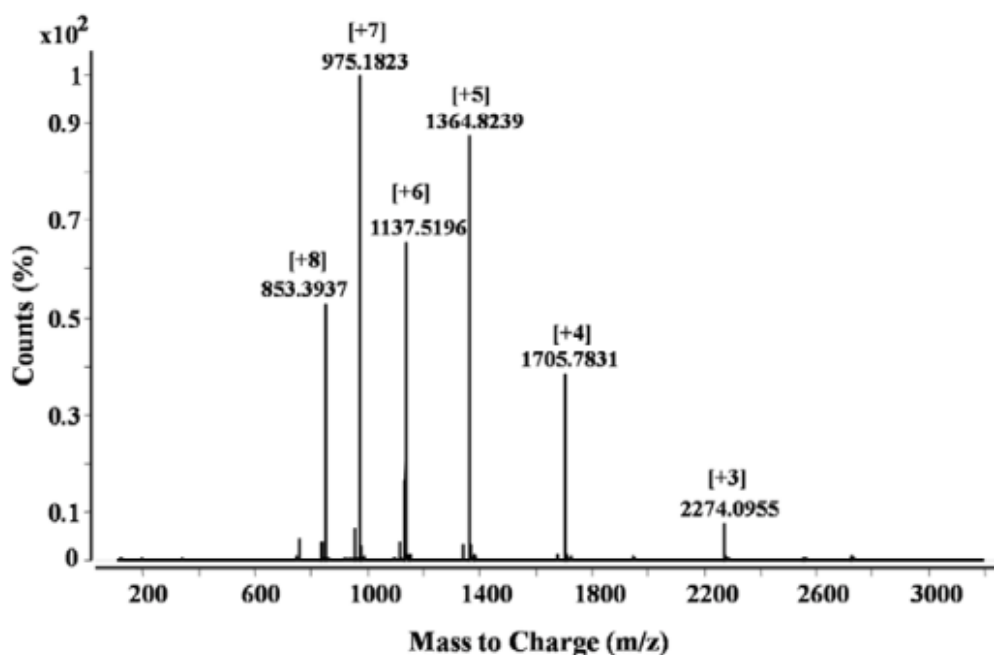
Σύμφωνα με την εξίσωση (5.4) συμπεραίνουμε ότι, ο φασματογράφος μάζας μπορεί να διαχωρίσει ιόντα σύμφωνα με το πηλίκο μάζα/φορτίο και όχι μόνο ως προς τη μάζα τους. Επομένως, δύο ιόντα με μάζες $(m)^+$ και $(2m)^{2+}$ θα διασχίσουν την ίδια τροχιά για μαγνητικό πεδίο H και δυναμικό επιτάχυνσης V . Ωστόσο, πρέπει να αναφέρουμε ότι τα περισσότερα

ιόντα που παράγονται κατά τη θραυσματοποίηση οργανικών ενώσεων στον φασματογράφο μαζών έχουν φορτίο 1^+ .

4.5.4 Φάσματα μάζας

Το τελικό στάδιο στην φασματομετρία μαζών, MS είναι το φάσμα των μαζών των οργανικών ενώσεων, το οποίο είναι ένα σύνολο από γραμμές με διάφορα ύψη. Το ύψος της κάθε γραμμής είναι ανάλογο με τη σχετική αφθονία του ιόντος που αντιπροσωπεύει. Επίσης, οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών εξαρτώνται από το μοριακό βάρος/φορτίο του κάθε ιόντος. Η καταγραφή αυτή καλείται bar graph (ραβδογράφημα). Ειδικότερα, αποτελεί το γράφημα της (σχετικής) έντασης ως προς το λόγο μάζα/φορτίο (m/z), όπου m/z βρίσκεται στον άξονα χ'χ και η ένταση στον άξονα ψ'ψ (Εικόνα 4.8). Ο λόγος μάζα/φορτίο (m/z) λαμβάνεται με διαίρεση της ατομικής ή μοριακής μάζας ενός ιόντος (m) με τον αριθμό (z) των φορτίων που φέρει.

Ως βασική γραμμή του φάσματος, χαρακτηρίζεται το ιόν με τη μεγαλύτερη αφθονία και κατά συνέπεια έχει σχετική αφθονία 100%. Οι υπόλοιπες γραμμές λαμβάνουν ανάλογες τιμές, οι οποίες φαίνονται στο γράφημα απ' το ύψος τους. Οι πιο πολλές από τις γραμμές έχουν ικανοποιητικό ύψος ώστε να μπορούν να διακριθούν και με το μάτι. Υπάρχουν, όμως, άλλες που είναι πολύ μικρές και γι' αυτό καταγράφονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Μια άλλη σημαντική κορυφή σε ένα φάσμα μαζών αποτελεί η μητρική ή μοριακή κορυφή (parent peak ή molecular peak). Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στη σχετική μοριακή μάζα της προσδιοριζόμενης ένωσης.



Εικόνα 4. 8: Φάσμα μαζών. Χαρακτηριστική είναι η κωδωνοειδής κατανομή των ιόντων από τα λιγότερο φορτισμένα (υψηλά m/z) προς τα περισσότερα φορτισμένα (χαμηλά m/z). [37]

Εκτός από τις παραπάνω, άλλοι τύποι κορυφών αποτελούν οι θυγατρικές κορυφές, οι κορυφές των ισοτόπων και οι κορυφές του υποστρώματος-θορύβου. Οι θυγατρικές κορυφές αντιστοιχούν σε θυγατρικά ιόντα που προέρχονται από τη θραύση των μοριακών ιόντων. Τις περισσότερες φορές οι θυγατρικές κορυφές είναι οι κύριες κορυφές.

Ο προσδιορισμός της σχετικής μοριακής μάζας από το φάσμα μαζών μιας ένωσης έχει εξαιρετικά μεγάλη σημασία. Αν για παράδειγμα, δοθούν τρεις όμοιες φιάλες χωρίς ετικέτα που περιέχουν η μια εξάνιο ($M_r = 86$), η δεύτερη 1-εξένιο ($M_r = 84$) και η τρίτη 1-εξύνιο ($M_r = 82$), με τη φασματομετρία μαζών είναι εφικτή η εύκολη διάκρισή τους.

Τέλος, σχετικά με τα φάσματα μαζών των αρωματικών ενώσεων παρατηρούμε ότι παρουσιάζουν σταθερό μοριακό ιόν. Αυτό συμβαίνει λόγω του συστήματος των αρωματικών π-ηλεκτρονίων, που συνήθως δίνει μια ισχυρή φασματική γραμμή. Η θραυσματοποίηση του αρωματικού δακτυλίου, στο βενζόλιο, απαιτεί αρκετή ενέργεια και γι' αυτό δεν εμφανίζεται με μεγάλη αφθονία. Επιπλέον, μια πολύ συνηθισμένη θραύση στις αρωματικές ενώσεις είναι στο σημείο που βρίσκονται ενωμένες διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες. Παρ' όλα αυτά, η θραύση αυτή δεν οδηγεί σε αφθονία ιόντων διότι το κατιόν του φαινυλίου δεν είναι αρκετά σταθερό.

4.5.5 Ερμηνεία φασμάτων μάζας

Για την ερμηνεία ενός φάσματος μάζας απαιτείται κατανόηση όλων των διεργασιών ιονισμού που συμβαίνουν πριν τα ιόντα φτάσουν στο συλλέκτη. Θα πρέπει, επίσης, να γίνει προσεκτική εκτίμηση των μοριακών βαρών των θραυσμάτων και ιδιαίτερα του αρχικού μοριακού ιόντος M^+ . Ο ερευνητής θα πρέπει να λάβει υπόψη του επιπλέον, τη μέθοδο σύνθεσης της ένωσης, τις φυσικές σταθερές της και τις άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους σε ότι αφορά τη δομή της.

Το φάσμα των μαζών μιας ένωσης λειτουργεί σαν ένα είδος «δακτυλικού αποτυπώματος». Κάθε οργανικό μόριο θραυσματοποιείται με έναν και μοναδικό τρόπο, που εξαρτάται από τη δομή του, έτσι ώστε η πιθανότητα δύο ενώσεις να έχουν πανομοιότυπα φάσματα μαζών να είναι μικρή. Έτσι, είναι δυνατό να αναγνωριστεί κάποια άγνωστη ένωση, αφού μπορούμε να τη συγκρίνουμε με τα βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή με κάποιο άλλο φάσμα μάζας. Στις βάσεις δεδομένων έχουν καταγραφεί πάνω από 250.000 φάσματα μαζών. Τέτοια βάση δεδομένων, αποτελεί και η βιβλιοθήκη NIST.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται μερικές γενικές θεωρήσεις ώστε να ληφθεί ο μοριακός τύπος της ένωσης. Έπειτα αφού εξηγηθούν τα φάσματα ορισμένων ενώσεων διεξάγεται η αντίστροφη διαδικασία, κατά την οποία γίνεται ταυτοποίηση των ενώσεων από τα φάσματά τους.

4.6 Συνδυασμένη τεχνική GC-MS

4.6.1 Εισαγωγή

Η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) αποτελεί μια σύζευξη ισχυρών αναλυτικών τεχνικών με μεγάλη αποτελεσματικότητα. Η ανάγκη των ερευνητών για ακρίβεια στις μετρήσεις και διερεύνηση των χημικών ουσιών σε χαμηλά επίπεδα (ppm, ppb, ppt) τους ώθησε να αναζητήσουν νέες τεχνικές με συνδυασμό δύο ή περισσότερων επιμέρους οργάνων. Ο συνδυασμός ενός τέτοιου συστήματος που συνδέει δύο όργανα που λειτουργούν σε ακραίες συνθήκες πίεσης θεωρείται μια καινοτόμα τεχνική. Το 1959 ο επιστήμονας Gohlke ήταν ο πρώτος που εφάρμοσε την συνδυασμένη τεχνική GC-MS.

Ο ρόλος της τεχνικής αυτής είναι διπλής σημασίας. Από τη μια πλευρά ο φασματογράφος μάζας, MS μπορεί να αποτελέσει ανιχνευτή για την αέρια χρωματογραφία, ενώ από την άλλη ο αέριος χρωματογράφος, GC να είναι το σύστημα κατεργασίας-εισαγωγής του δείγματος για το φασματογράφο μάζας.

Επιπρόσθετα, η συνδυασμένη τεχνική GC-MS αξιοποιεί τα πλεονεκτήματα των δύο μεμονωμένων τεχνικών: τη δυνατότητα άριστου διαχωρισμού και ποσοτικού προσδιορισμού που παρέχει ο GC και τη δυνατότητα ταυτοποίησης που παρέχει το MS. Ωστόσο, ένα πρόβλημα ασυμβατότητας είναι η διαφορά στην πίεση που απαιτείται για τη λειτουργία του GC και του MS. Το πρώτο λειτουργεί σε υψηλή πίεση, ενώ το δεύτερο είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί σε υψηλό κενό.

4.6.2 Αρχή λειτουργίας GC-MS

Όσον αναφορά την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS), τα δύο συστήματα είναι συμβατά μεταξύ τους και για το λόγο αυτό είναι εφικτή η σύζευξή τους. Οι συνθήκες που επικρατούν και στα δύο συστήματα είναι πανομοιότυπες. Πιο συγκεκριμένα, λειτουργούν θερμαινόμενα στους 200-300°C, είναι κατάλληλα για ουσίες στην αέρια κατάσταση και απαιτούν μικρές ποσότητες δείγματος (μg ή ng). Το μόνο μειονέκτημα είναι ότι η ατμοσφαιρική πίεση θα πρέπει να μειωθεί κατά την έξοδο του δείγματος από το GC σε κενό στα 10^{-5} - 10^{-7} Torr για την είσοδό του στο MS. Η σύζευξη των δύο θα πρέπει να στοχεύει σε μείωση της πίεσης.

Επιπροσθέτως, μέχρι σήμερα αποτελούσε πρόβλημα στην MS η καθαρότητα του δείγματος. Αυτό συνέβαινε διότι οι ελάχιστες ποσότητες προσμίξεων ή τα παράγωγα μιας ένωσης μπορούν να δώσουν πολλές ανεξήγητες φασματικές γραμμές με αποτέλεσμα να δυσκολέψουν την ερμηνεία του φάσματος. Εάν όμως το δείγμα περάσει από τη στήλη διαχωρισμού ενός αέριου χρωματογράφου, τότε παραλαμβάνεται σε τελείως καθαρή κατάσταση. Επιπλέον, οι ποσότητες (10^{-4} - 10^{-3} g) που εξέρχονται μετά τη χρωματογράφιση είναι στην αέρια φάση είναι σε ιδανικές συνθήκες. Στη συνέχεια, περνούν στο θάλαμο ιονισμού του MS, με την προϋπόθεση να απομακρυνθεί το φέρον αέριο (συνήθως He). Η

απομάκρυνση του φέροντος αερίου γίνεται με φίλτρα (από συντηγμένο γυαλί) ή με μεμβράνες, ενώ η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι με την επίδραση του κενού.

Σε επόμενο στάδιο, το φέρον αέριο και το κλάσμα της οργανικής ένωσης διαβιβάζονται, μετά το διαχωρισμό τους από τον GC, σε ένα ακροφύσιο διαχωρισμού (jet separator). Με τον τρόπο αυτό η οργανική ένωση (σε αέρια κατάσταση), που είναι πιο βαριά από το He, περνάει στο σύνολό της κατά μήκος του υψηλού κενού (μεταξύ των δύο ακροφύσιων) στο θάλαμο ιοντισμού. Ταυτόχρονα, το μικρού μοριακού βάρους αέριο διαχέεται πλαγίως, κάτω από την επίδραση του κενού. Δεδομένου ότι ο GC είναι άμεσα συνδεδεμένος με τον MS, το φάσμα μαζών κάθε μίας ουσίας στο μίγμα καταγράφεται καθώς εγκαταλείπει τη στήλη διαχωρισμού. Με τον τρόπο αυτό και με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής καταγραφής του χρωματογραφήματος επιτυγχάνεται ακριβής διαχωρισμός των ουσιών ενός δείγματος, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται ανίχνευση μικρών ποσοτήτων προσμίξεων και η πιστοποίησή τους.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η ανάγνωση του φάσματος και η σύγκρισή του, γίνεται σήμερα με τη βοήθεια μιας μεγάλης συλλογής με περισσότερα από 250.000 φάσματα. Τα φάσματα αυτά βρίσκονται σε μια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη. Η πιο γνωστή και ευρέως διαδεδομένη είναι η βιβλιοθήκη NIST. Έτσι, η ερμηνεία των φασμάτων αποτελεί πλέον μια απλή εργασία με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή που φέρουν όλοι οι νέοι φασματογράφοι μάζας στις μέρες μας.

4.6.3 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα GC-MS

Η συνδυασμένη τεχνική GC-MS αποτελεί το όργανο αναφοράς για τον προσδιορισμό πολλών πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων. Λόγω της απλότητας και της αμεσότητάς της έχει πολύ μικρό κόστος, μεγάλη αμεσότητα και ευκολία. Επίσης, η τεχνική GC-MS βρίσκεται εκτεταμένη εφαρμογή στην ανάλυση οργανικών ενώσεων, όπως για παράδειγμα: πετρελαιοειδών, αιθέριων ελαίων, ζιζανιοκτόνων, φαρμάκων και άλλων χημικών ενώσεων. Είναι σημαντικό ακόμη να αναφερθεί ότι συχνά θεωρείται απαραίτητη η ανάλυση GC-MS για την απόλυτη ταυτοποίηση μιας ένωσης σε άγνωστα δείγματα (π.χ. τοξικολογική ανάλυση, ανάλυση τροφίμων, χημική ανάλυση πετρελαιοειδών).

Πιο αναλυτικά παρακάτω παρατίθενται τα πλεονεκτήματα τόσο από την πλευρά της χρωματογραφίας, όσο και από την πλευρά της φασματομετρίας μαζών.

Αρχικά, από την πλευρά της χρωματογραφίας τα μεγάλα κέρδη από τη σύζευξη είναι τα εξής:

- Η εφαρμογή ενός ολικού ανιχνευτή (universal detector)
- Η μεγάλη ευαισθησία της τεχνικής σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων δειγμάτων (ppm, ppb, ppt)
- Η μεγάλη εκλεκτικότητα της μεθόδου (απόλυτη ταυτοποίηση)
- Η δυνατότητα ταυτοποίησης άγνωστων ενώσεων σε άγνωστα δείγματα
- Η παρουσία μεγάλης διακριτικής ικανότητας
- Η υψηλή ακρίβεια ποσοτικής ανάλυσης

Δευτερευόντως, από την πλευρά της φασματομετρίας μαζών τα κέρδη από τη σύζευξη είναι τα ακόλουθα:

- Η άμεση εισαγωγή μη πτητικών ενώσεων χωρίς την ανάγκη τροποποίησης του μορίου της προσδιοριζόμενης ένωσης.
- Η εκμετάλλευση της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας
- Ο περιορισμός ανεπιθύμητων φαινομένων (λ.χ. μείωση της απόδοσης ιοντισμού λόγω της επίδρασης υποστρώματος) λόγω της κλασματοποίησης περίπλοκων δειγμάτων.
- Υψηλή ακρίβεια (μοριακά βάρη με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου)

Ωστόσο η τεχνική του GC-MS παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Από τη μία πλευρά η αέρια χρωματογραφία, GC μειονεκτεί διότι:

- Περιορίζεται από την πτητικότητα των ενώσεων
- Είναι ακατάλληλη μέθοδος για θερμικά ασταθείς ουσίες. Τα δείγματα θα πρέπει να είναι διαλυτά και να μην αντιδρούν με τη στήλη.

Από την άλλη, η τεχνική της φασματομετρίας μαζών, MS μειονεκτεί ως προς:

- Το υψηλό κόστος αγοράς και λειτουργίας
- Υψηλή εξειδίκευση του χρήστη (φάσματα που είναι δύσκολο να ερμηνευτούν)
- Δεν χρησιμεύει σε αναλύσεις ρουτίνας ελέγχου ποιότητας

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι, η τεχνική GC-MS αποτελεί μια αξιόλογη τεχνική και τα μειονεκτήματά της εστιάζουν στην έρευνα προς ενέργειες εξέλιξής της.

4.6.4 Εφαρμογές GC-MS στο πετρέλαιο

Οι κυριότερες ομάδες ενώσεων οι οποίες προσδιορίζονται με την ανάλυση GC-MS είναι οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι βιοδείκτες πετρελαίου. Οι βιοδείκτες του πετρελαίου όπως για παράδειγμα τα κανονικά αλκάνια, καθώς και άλλοι κυκλικοί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (π.χ. χοπάνια, στεράνια κτλ.) εμφανίζουν σχετική σταθερότητα στις συνθήκες περιβάλλοντος.

Τα πολυαρωματικά συστατικά, αν και αποτελούν μικρό κλάσμα του πετρελαίου, χρησιμοποιούνται ευρέως σε αναλύσεις με GC-MS. Έτσι, συχνά εφαρμόζονται ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις, κατά κύριο λόγο για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό τους. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της τεχνικής είναι η πτητικότητα της χρωματογραφούμενης ουσίας στη θερμοκρασία της στήλης. Σε περιπτώσεις μη πτητικών ουσιών, αυτές μετατρέπονται σε πτητικά παράγωγα, ύστερα από αντίδραση με κατάλληλα αντιδραστήρια.

Αρχικά, όσο αναφορά την **ποιοτική ταυτοποίηση των στοιχείων**:

Η ταυτοποίηση των ενώσεων ενός μίγματος γίνεται, είτε με βάση τον ανηγμένο χρόνο συγκρατήσεως t'_R είτε με τον ανηγμένο όγκο συγκρατήσεως V'_R , με σύγκριση προς τις

αντίστοιχες τιμές σε χρωματογράφημα γνωστού δείγματος, που παρατηρήθηκε με τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες.

Σύμφωνα με τα φάσματα που προκύπτουν από το MS, ένα στοιχείο αναφέρεται ότι υπάρχει, μόνο όταν ικανοποιείται μία τουλάχιστον από τις ακόλουθες τεχνικές:

1. Παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν σε ιόντα τουλάχιστον δύο ισοτόπων του στοιχείου στο σωστό λόγο σχετικής έντασης.
2. Παρατηρούνται κορυφές που οφείλονται σε πολλαπλά φορτισμένα ιόντα στο ένα δεύτερο ή στο ένα τρίτο των μαζών του κυριότερου ισοτόπου. Η συνθήκη αυτή είναι ιδιαίτερα αυστηρή, όταν οι κορυφές που οφείλονται σε τέτοια πολλαπλά φορτισμένα ιόντα υπάρχουν σε κλασματικές μάζες.

Στη συνέχεια, όσο αναφορά την **ποσοτική ανάλυση των στοιχείων**:

Για να χρησιμοποιηθεί ένα χρωματογράφημα ως βάση για την ποσοτική ανάλυση θα πρέπει:

1. Το σήμα που καταγράφεται να είναι ανάλογο της συγκεντρώσεώς του
2. Οι πειραματικές συνθήκες και κυρίως η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου να είναι σταθερές
3. Η απόκριση της γραφίδας του καταγραφέα να προσαρμόζεται προς το χρόνο απόκρισης του ανιχνευτή.

Το εμβαδόν μιας χρωματογραφικής κορυφής υπό ορισμένες προϋποθέσεις είναι ανάλογο της ποσότητας ενός συστατικού και χρησιμοποιείται για την χάραξη της καμπύλης αναφοράς. Έτσι για μικρές τιμές t_R , οι κορυφές των συστατικών ενός χρωματογραφήματος είναι ψηλές και στενές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ύψος των κορυφών αντί του εμβαδού, έτσι όμως μειώνεται η ακρίβεια. [30], [38]

4.6.5 Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης αποτελεσμάτων GC-MS – Βαθμονόμηση εσωτερικού προτύπου

Για την ανάλυση των συστατικών ενός δείγματος θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ποσοτικός προσδιορισμός του δείγματος. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιείται ένα εσωτερικό πρότυπο (internal standard). Το εσωτερικό πρότυπο είναι ένα μίγμα που έχει συγκεκριμένη συγκέντρωση και μπαίνει σε σταθερή ποσότητα από το δείγμα μας. Επίσης, η ποσότητα αυτή θα πρέπει να είναι καλά μετρήσιμη ώστε να μπορούν να εντοπιστούν τα σφάλματα στην επαναληψιμότητα μιας ανάλυσης.

Η βαθμονόμηση του εσωτερικού προτύπου αφορά τη σύγκριση της απόκρισης του οργάνου στα συστατικά ενός δείγματος σε σχέση με αυτή του πρότυπου αναφοράς που προστίθεται στο δείγμα πριν την ένεση. Η απόκριση του συστατικού εξομαλύνεται από την απόκριση του πρότυπου αναφοράς. Επιπλέον, η μετονομασία του πρότυπου αναφοράς σε εσωτερικό πρότυπο οφείλεται στο γεγονός ότι περιέχεται στο κλάσμα του δείγματος το οποίο εγχέεται στο όργανο μέτρησης (GC-MS).

Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που προστίθεται στα δείγματα θα πρέπει να είναι συγκεκριμένη και ίδια για όλα τα δείγματα. Η ποσότητα αυτή περιέχεται επίσης στα πρότυπα βαθμονόμησης. Ακόμη, το εσωτερικό πρότυπο θα πρέπει να έχει παρόμοια αναλυτική συμπεριφορά (χρόνους κατακράτησης) με τα συστατικά του αναλυόμενου δείγματος. Επίσης, τα συστατικά αυτά θα πρέπει να είναι σταθερές ενώσεις και να μη βρίσκονται στα υπό ανάλυση δείγματα, διότι τότε υπάρχει κίνδυνος ανάμιξής τους με τα συστατικά του αναλυόμενου δείγματος με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι αποκρίσεις που παράγει το σύστημα του χρωματογραφικού ανιχνευτή.

Τέλος, ο λόγος του εμβαδού κορυφής (ή του ύψους) του κάθε συστατικού προς το εμβαδό (ή ύψος) του εσωτερικού προτύπου στο δείγμα συγκρίνεται με έναν παρόμοιο λόγο που προκύπτει για το κάθε πρότυπο βαθμονόμησης. Ο λόγος αυτός ονομάζεται παράγοντας απόκρισης (response factor). Η απόκριση του κάθε συστατικού υπολογίζεται σε σχέση με αυτή του εσωτερικού προτύπου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$RF = \frac{(A_x)(C_{is})}{(A_{is})(C_x)} \quad (5.5)$$

Όπου: A_x = Εμβαδό συστατικού

C_x = Συγκέντρωση συστατικού

A_{is} = Εμβαδό εσωτερικού προτύπου

C_{is} = Συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5: Περιγραφή και ανάλυση φασμάτων FT-IR και NIR σε μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα

5.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας

Στόχος του πειράματος αυτού ήταν ο προσδιορισμός των διαφόρων ομάδων απορρόφησης μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων (diesel, jet), ύστερα από επεξεργασία και ανάλυση των φασμάτων τους. Για τη λήψη και την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπικές αναλύσεις FT-IR και NIR. Επίσης με τη βοήθεια του προγράμματος MATLAB δημιουργήθηκε ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering) με τη βοήθεια της οποίας πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των πετρελαϊκών κλασμάτων σε τρεις κατηγορίες (diesel κίνησης, diesel θέρμανσης και jet). Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα φάσματα απορρόφησης που συλλέχτηκαν από τις φασματοσκοπικές αναλύσεις FT-IR και NIR.

5.2 Φασματοσκοπική Ανάλυση FT-IR

5.2.1 Μεθοδολογία

Υπάρχουν τέσσερις κυρίως τεχνικές με τις οποίες προετοιμάζονται τα δείγματα που πρόκειται να αναλυθούν. Η πρώτη ονομάζεται τεχνική κονιοποίησης (mull technique), η δεύτερη τεχνική ονομάζεται τεχνική συμπίεσης (pellet technique), η τρίτη τεχνική καλείται τεχνική της μεμβράνης (film technique) και η τελευταία τεχνική καλείται τεχνική διαλυτοποίησης (solution technique) και χρησιμοποιείται στα υγρά δείγματα.

Η φασματοσκοπική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου FT-IR Spectrum 1000, της εταιρίας Perkin-Elmer. Χρησιμοποιήθηκε οριζόντιο κελί ολικής ανάκλασης HATR (Pike Technologies) με κρύσταλλο σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe), (Εικόνα 5.1). Πάνω στο κρύσταλλο του κελιού δημιουργήθηκε λεπτή μεμβράνη των δειγμάτων (Film Technique). Τέλος, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, στον οποίο ήταν εγκατεστημένο το πρόγραμμα spectrum πραγματοποιήθηκε η συλλογή των φασμάτων των δειγμάτων μας, τα οποία στη συνέχεια αναλύθηκαν.



Εικόνα 5. 1: Οριζόντιο κελί ολικής ανάκλασης HATR (Pike Technologies)

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στη φασματοσκοπική ανάλυση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (ΠΙΝΑΚΑΣ 5-1):

ΠΙΝΑΚΑΣ 5-1: Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη λήψη των φασμάτων

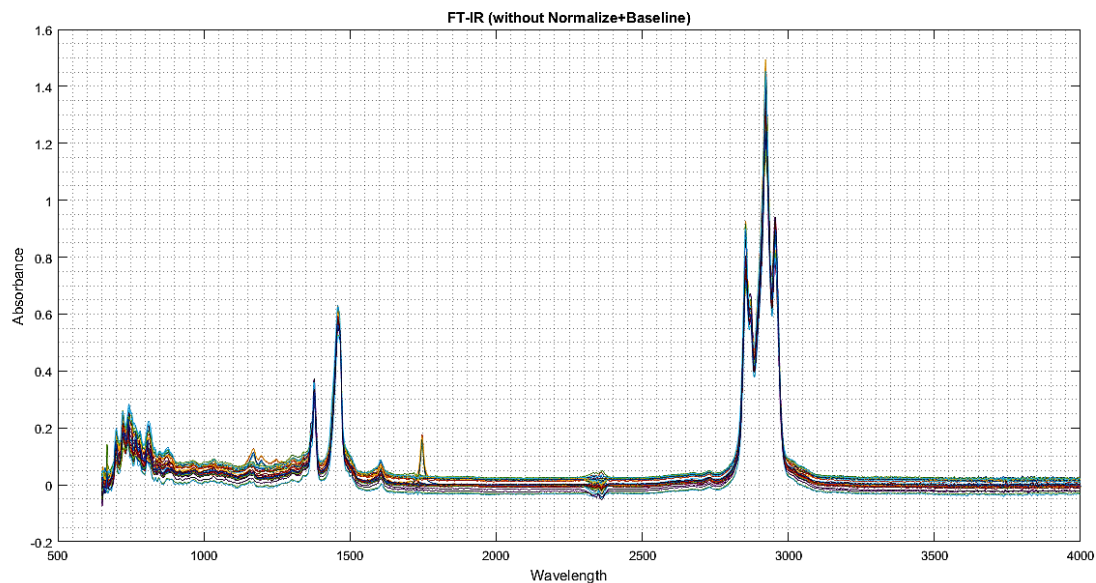
Περιοχή σάρωσης φασμάτων	4000-650 cm^{-1}
Διακριτική ικανότητα	4 cm^{-1}
Αριθμός σαρώσεων	20
Κυψελίδα δείγματος	ZnSe
Οπτική διαδρομή	2 mm

5.2.2 Επεξεργασία δεδομένων

Πριν τη χρήση των φασματικών δεδομένων και την αξιοποίησή τους για την εξαγωγή πληροφοριών και συσχετίσεων, έγινε η επεξεργασία τους με διάφορες διαδικασίες προκειμένου να πραγματοποιηθεί το ιεραρχικό Clustering. Τέτοιες διαδικασίες, αποτελούν η συλλογή των φασμάτων, ο έλεγχος επαναληψιμότητας τους, η μελέτη της φασματικής περιοχής, η διόρθωση της γραμμής βάσης (Baseline Correction) και η κανονικοποίηση των φασματικών δεδομένων (Normalize). Οι παραπάνω διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων μέσω της ιεραρχικής ταξινόμησης (Clustering) που δημιουργήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος MATLAB.

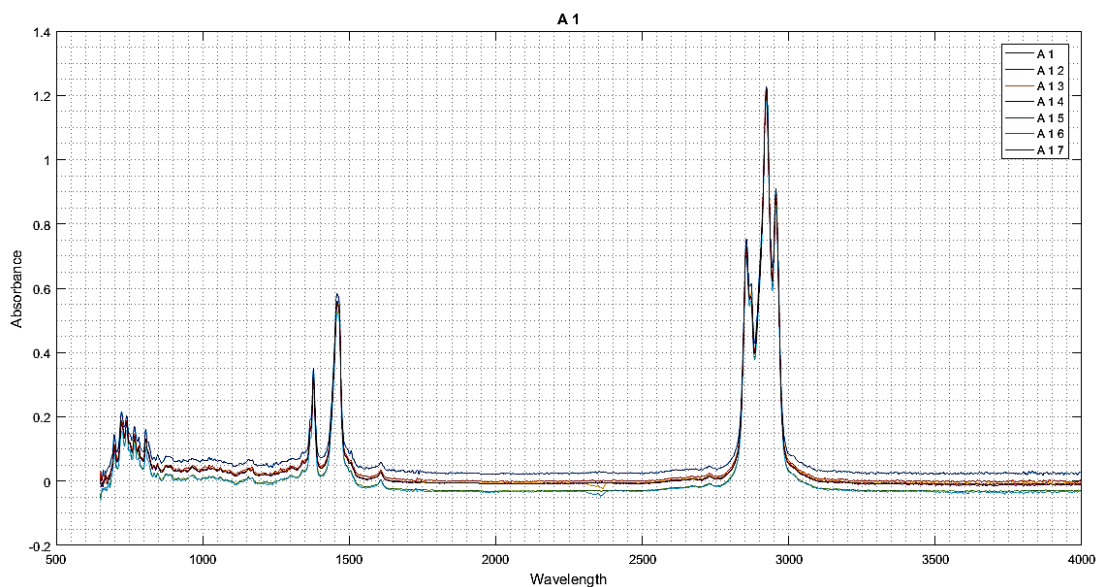
5.2.2.1 Μελέτη φασματικής περιοχής

Αρχικά, χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία που περιγράφηκε παραπάνω, καθώς και σύμφωνα με τις παραπάνω παραμέτρους που ορίστηκαν στον φασματογράφο FT-IR ελήφθησαν τα παρακάτω φάσματα (Εικόνα 5.2):

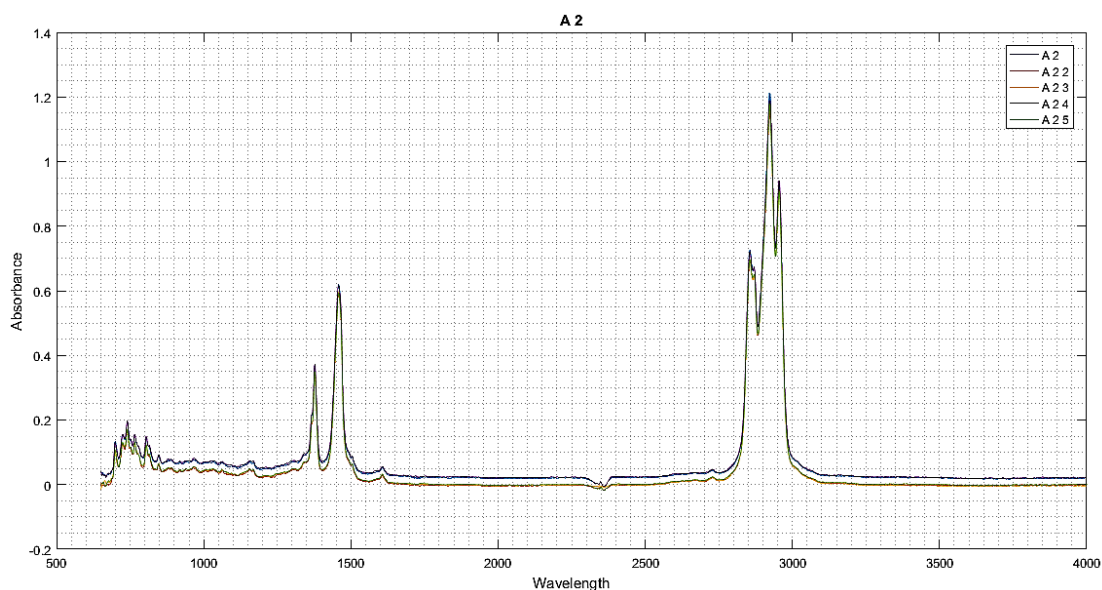


Εικόνα 5. 2: Φάσματα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο FT-IR πριν γίνει οποιαδήποτε επεξεργασία τους.

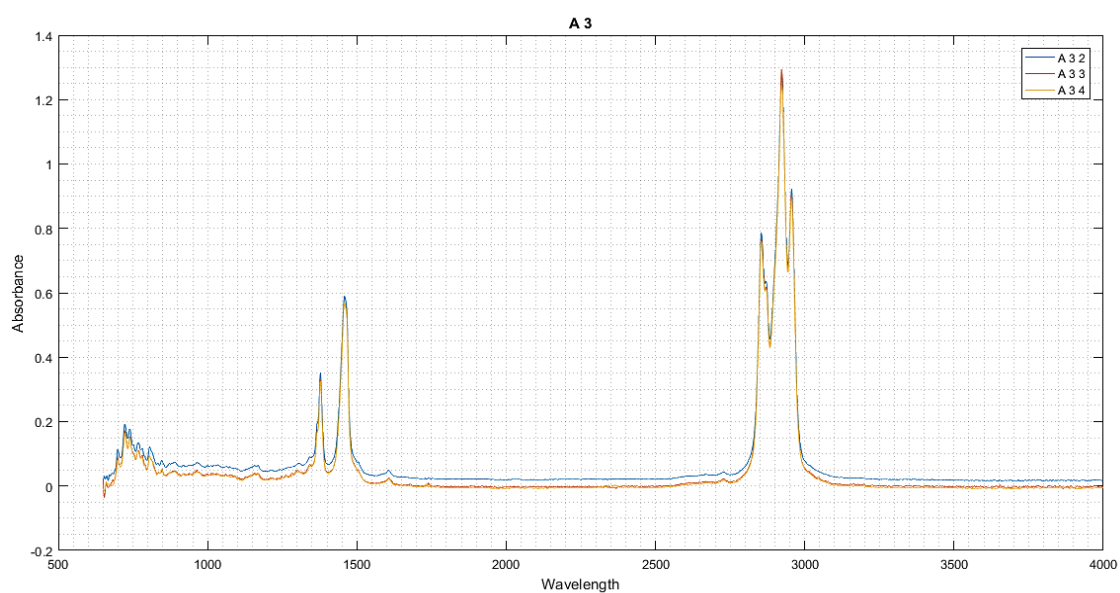
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε έλεγχος επαναληψιμότητας για τα φάσματα αυτά. Η επαναληψιμότητα προσδιορίστηκε από διαδοχικές μετρήσεις του ίδιου δείγματος κάθε φορά στις συνθήκες που περιγράφηκαν παραπάνω, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματά μας. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν επτά επαναλήψεις για το πετρελαϊκό δείγμα A_1 (Εικόνα 5.3), πέντε για το A_2 (Εικόνα 5.4) και τρεις για το A_3 (Εικόνα 5.5) . Τα τρία αυτά δείγματα ανήκουν στην κατηγορία των αεροπορικών καυσίμων JET. Από τα φάσματα αυτά προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:



Εικόνα 5. 3: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_1 και των επαναληπτικών του.



Εικόνα 5. 4: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_2 και των επαναληπτικών του.



Εικόνα 5. 5: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_3 και των επαναληπτικών του.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι, η γραμμή βάσης των φασμάτων δεν είναι σταθερή. Δεν ξεκινούν όλα τα φάσματα απ' το ίδιο σημείο. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητο να γίνει αφαίρεση της γραμμής βάσης (Baseline Correction) και κανονικοποίηση (Normalization) των φασμάτων.

Το επόμενο βήμα για την επεξεργασία των φασματικών μας δεδομένων ήταν η διόρθωση της γραμμής βάσης (Baseline Correction). Επειδή κάποια σήματα ήταν πολύ υψηλά και κάποια άλλα πολύ χαμηλά, επηρέαζαν σημαντικά τη φασματική γραμμή βάσης και ως εκ τούτου η διόρθωση της γραμμής αυτής ήταν απαραίτητη. Η πολυωνυμική προσαρμογή της

βάσης (polynomial baseline fitting) μπορεί να εκτιμήσει το άγνωστο υπόβαθρο (background). Με τη λειτουργία αυτή, ουσιαστικά μετατοπίζεται ο άξονας της γραμμής βάσης των φασμάτων ως προς μία σταθερή τιμή, ορίζοντας μια νέα τιμή ως μηδενική τιμή του φάσματος.

Στην περίπτωση της διόρθωσης γραμμής βάσεως δύο σημείων, η γραμμή βάσεως αποτελείται από μια ευθεία, που ενώνει τα δύο αυτά σημεία του φάσματος και περιγράφεται από μια γραμμική εξίσωση. Οι νέες τιμές της φασματικής απορρόφησης μετά την διόρθωση προκύπτουν από την αφαίρεση των τιμών της γραμμής βάσης από τις αρχικές φασματικές τιμές. Η ίδια ακριβώς διαδικασία συμβαίνει και στην περίπτωση των πολλαπλών σημείων, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, μόνο που γίνεται για κάθε περιοχή του φάσματος ξεχωριστά.

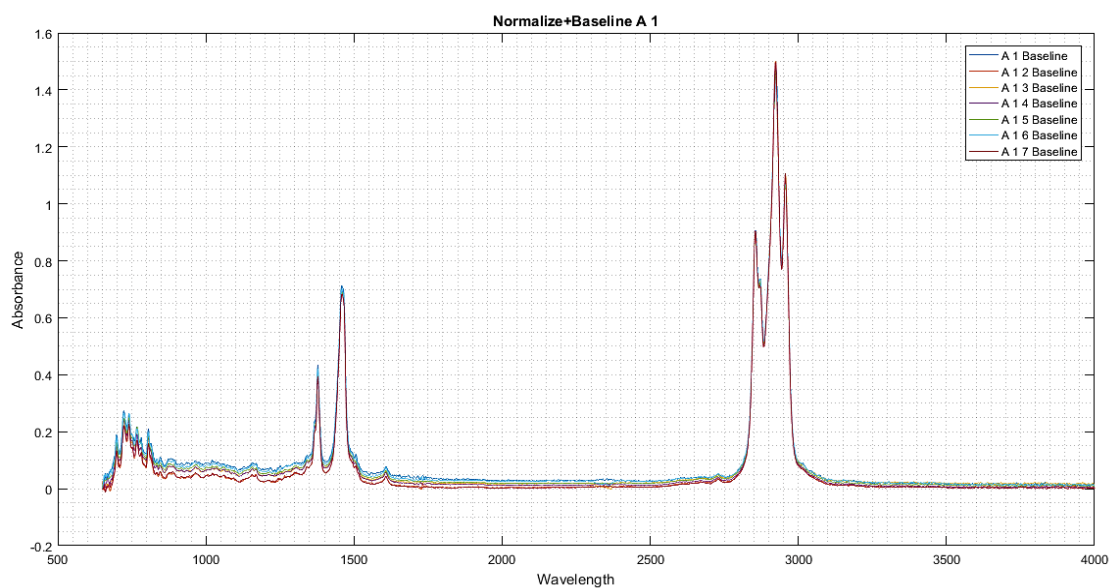
Τέλος, για την επεξεργασία των φασματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε κανονικοποίηση (Normalization) των τιμών. Έπειτα από τη διόρθωση της γραμμής βάσης τα φάσματα χρειάστηκαν κανονικοποίηση προκειμένου να διορθωθεί η επίδραση από παράγοντες σχετικούς με το δείγμα μας. Με την κανονικοποίηση των τιμών των φασματικών δεδομένων επιτελείται η μετατροπή ενός συνόλου φασματικών τιμών σε ένα νέο σύνολο, οι τιμές του οποίου κυμαίνονται σε ένα συγκεκριμένο πεδίο τιμών, συνήθως στο πεδίο τιμών [0,1].

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κανονικοποίησης με συνηθέστερους το vector normalization, min-max normalization, Standard Normal Variate (SNV) Normalization και Peak Normalization. Μαθηματικά η κανονικοποίηση των φασματικών δεδομένων γίνεται σύμφωνα με τον τύπο:

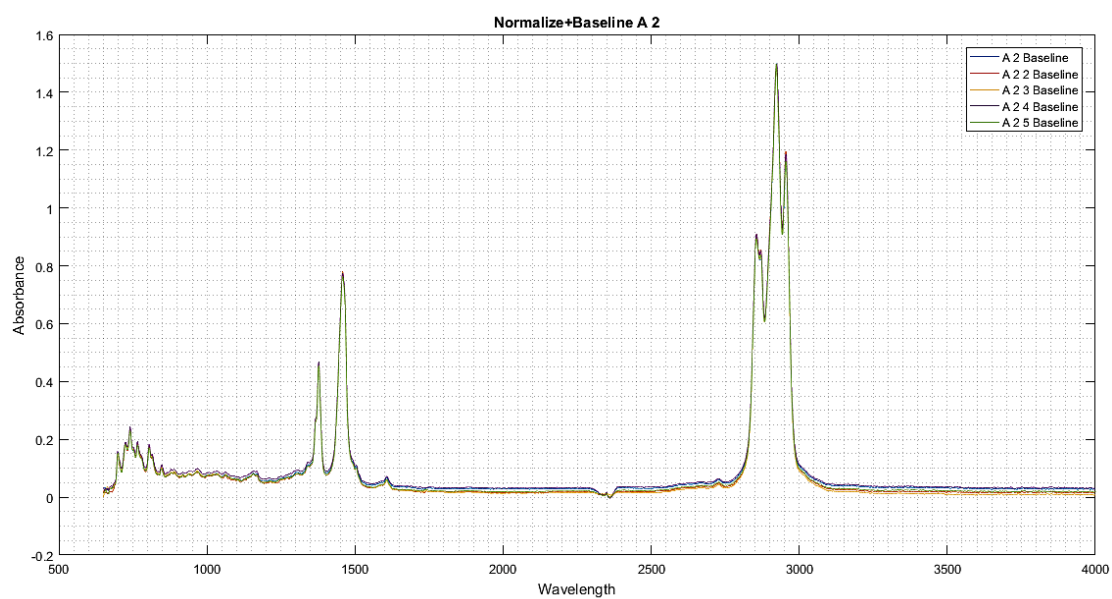
$$x_{sc} = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (5.2)$$

Όπου x_{sc} η κανονικοποιημένη τιμή της φασματικής περιοχής, x_i η αρχική τιμή απορρόφησης ενός δείγματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, x_{min} και x_{max} η ελάχιστη και η μέγιστη αντίστοιχα τιμή φασματικής απορρόφησης του συνόλου των δειγμάτων σε αυτό το μήκος κύματος. Η κανονικοποίηση των φασματικών δεδομένων εφαρμόζεται συνήθως στις περιπτώσεις της δημιουργίας μοντέλων πρόβλεψης και γενικά αλγορίθμων συσχέτισης, διότι προσδίδει ίση «αξία» στα φασματικά δεδομένα κάθε μεταβλητής της απορρόφησης σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.

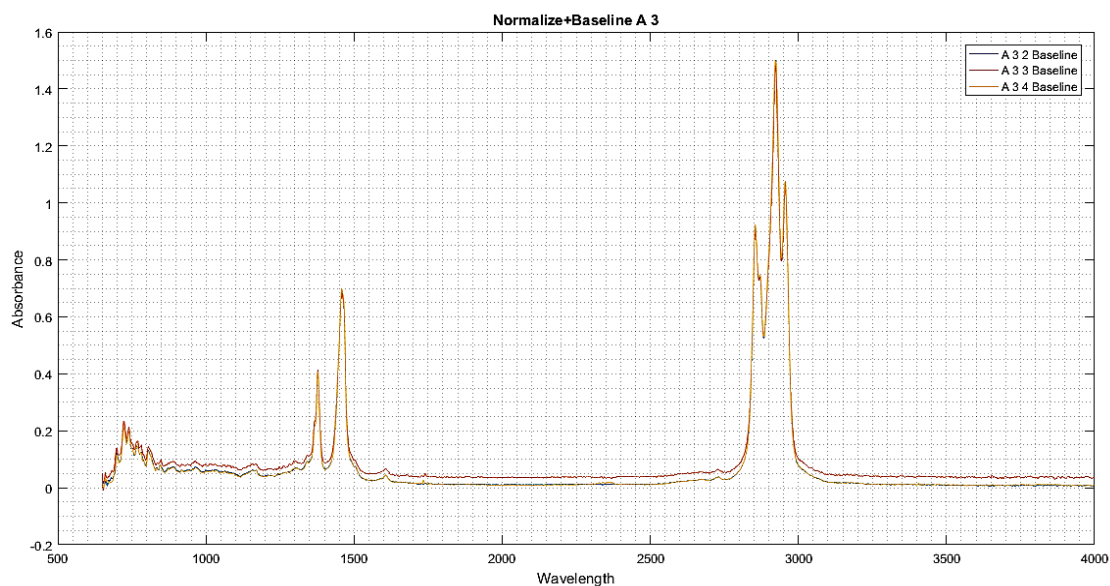
Σύμφωνα με τις παραπάνω δύο επεξεργασίες, και πιο συγκεκριμένα τη διόρθωση της γραμμής βάσης (Baseline Correction) και την κανονικοποίηση των τιμών (Normalization) τα φάσματα μετασχηματίστηκαν ως εξής (Εικόνα 5.6), (Εικόνα 5.7), (Εικόνα 5.8) :



Εικόνα 5. 6: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_1 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.



Εικόνα 5. 7: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_2 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.



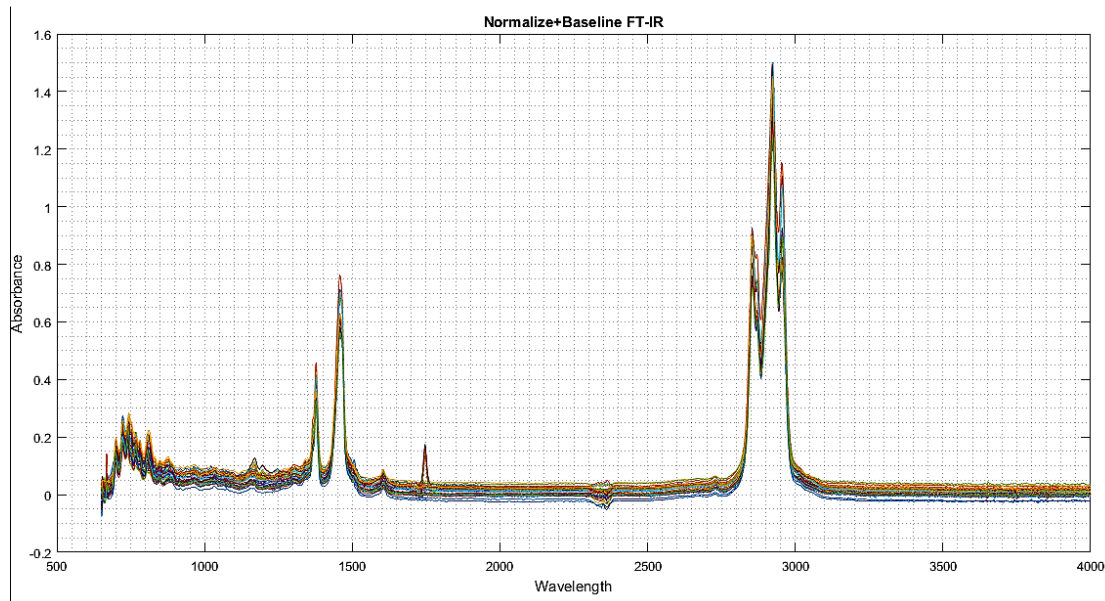
Εικόνα 5. 8: Φάσματα πετρελαϊκού δείγματος jet A_3 και των επαναληπτικών του έπειτα από τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.

Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα εξάγονται κάποια συμπεράσματα. Φαίνεται ότι τα φάσματα των δειγμάτων έπειτα από την περεταίρω επεξεργασία τους απέκτησαν καλύτερη συμπεριφορά. Η γραμμή βάσης (Baseline) σταθεροποιήθηκε και με τη βοήθεια της κανονικοποίησης (Normalize) τα φασματικά δεδομένα βελτιώθηκαν. Παρατηρείται μεγαλύτερη ομοιότητα μεταξύ των φασμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα A_1 φαίνεται διαφορά στην περιοχή του wavelength από τα 4000cm^{-1} έως τα 1500cm^{-1} . Για το δείγμα A_1_2 παρατηρείται έντονη διαφορά από τα 1300cm^{-1} έως τα 800cm^{-1} . Το φάσμα του δείγματος A_1_3 είναι πολύ καλό και παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση από τα 1300cm^{-1} έως τα 830cm^{-1} . Επίσης, πολύ καλό φάσμα αποτελεί το δείγμα A_1_4 στο οποίο παρατηρούμε πολύ μικρές διαφορές από τα 4000cm^{-1} έως τα 3100cm^{-1} και από τα 2800cm^{-1} έως τα 2000cm^{-1} . Τέλος, για τα δείγματα A_1_5, A_1_6 και A_1_7 παρατηρούμε κάποιες διαφορές στην περιοχή του wavelength από τα 4000cm^{-1} έως τα 3100cm^{-1} και από τα 2800cm^{-1} έως τα 1500cm^{-1} .

Τα παραπάνω φάσματα αφού πρώτα μετατράπηκαν σε ASCII, στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο πρόγραμμα της MATLAB, όπου με διάφορα **plot** δημιουργήθηκαν οι γραφικές τους παραστάσεις.

Τα τελικά φάσματα ύστερα από τις απαραίτητες διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν είχαν την εξής εικόνα (Εικόνα 5.9):



Εικόνα 5. 9: Φάσματα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο FT-IR έπειτα από την επεξεργασία τους.

5.2.2.2 Ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering)

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω δεδομένα, δημιουργήθηκε κώδικας στη MATLAB, με τον οποίο επετεύχθη ο καλύτερος δυνατός διαχωρισμός των πετρελαϊκών κλασμάτων (diesel κίνησης, diesel θέρμανσης και jet). Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ιεραρχικής ταξινόμησης (Clustering).

Η ομαδοποίηση των δεδομένων (data clustering) είναι μια τεχνική στατιστικής ανάλυσης δεδομένων και επιτυγχάνεται με την ταξινόμηση όμοιων αντικειμένων σε διαφορετικές ομάδες ή αλλιώς σε υποσύνολα (clusters). Ο διαχωρισμός αυτός, έχει ως σκοπό τα δεδομένα να μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία συνήθως σχετίζονται με κάποια μέτρηση αποστάσεων.

Οι αλγόριθμοι ομαδοποίησης μπορεί να είναι ιεραρχικοί (hierarchical) ή μη ιεραρχικοί (non-hierarchical/partitional). Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ιεραρχικοί αλγόριθμοι ταξινόμησης. Οι ιεραρχικοί αλγόριθμοι βρίσκουν διαδοχικές ομάδες, χρησιμοποιώντας κάθε φορά ήδη καθιερωμένες ομάδες, ενώ οι μη ιεραρχικοί καθορίζουν τις ομάδες αμέσως. Επιπλέον, οι ιεραρχικοί αλγόριθμοι χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες στους συσσωρευτικούς (agglomerative) και στους διαχωριστικούς (divisive). Οι πρώτοι αντιμετωπίζουν κάθε στοιχείο σαν μια ομάδα από μόνο του και στη συνέχεια συγχωνεύεται σε μεγαλύτερες ομάδες. Οι δεύτεροι ξεκινούν με ολόκληρο το σύνολο και το διασπούν σε μικρότερες ομάδες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε συσσωρευτικός τρόπος ταξινόμησης.

Ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία επεξεργασίας:

Θεωρήθηκε ότι το κάθε δεδομένο των φασματικών αναλύσεων αναπαρίσταται με ένα σημείο σε ένα χώρο x διαστάσεων. Έχοντας λοιπόν μια σειρά από τέτοια σημεία σε ένα

χώρο x διαστάσεων, δημιουργήθηκε αλγόριθμος ο οποίος υπολόγιζε τις μεταξύ τους αποστάσεις ώστε τα σημεία να μπορούν να ομαδοποιηθούν σε ένα σύμπλεγμα.

Ο αλγόριθμος που δημιουργήθηκε, στη συνέχεια, επεξεργάστηκε τα δεδομένα σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα:

1. Αρχικά, βρήκε τα δύο στοιχεία με την μικρότερη μεταξύ τους απόσταση. Αυτό σημαίνει ότι ήταν και τα πιο όμοια στοιχεία μεταξύ τους, καθώς αναπαραστάθηκαν από δύο σημεία στον x -διάστατο χώρο με την μικρότερη απόσταση.
2. Στη συνέχεια, τα δύο αυτά στοιχεία συγκεντρώθηκαν σε ένα σύμπλεγμα που με την σειρά του αποτέλεσε ένα νέο στοιχείο.
3. Τέλος, η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρις ότου όλα τα στοιχεία να είναι συγκεντρωμένα σε ομάδες.

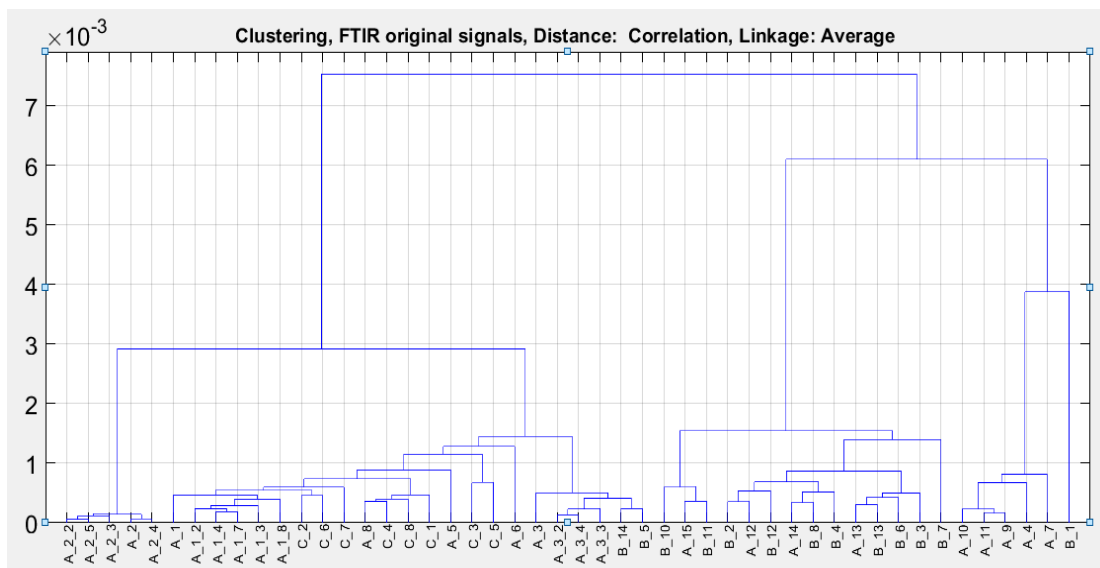
Η μέτρηση των αποστάσεων των σημείων έγινε σε περιβάλλον MATLAB με τον τύπο της Ευκλείδειας απόστασης. Όπου, για δύο σημεία πχ. $P = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n)$ και $Q = (q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ η Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ τους ορίζεται ως:

$$\sqrt{|p_1 - q_1|^2 + |p_2 - q_2|^2 + \dots + |p_n - q_n|^2} \quad (5.3.2.2)$$

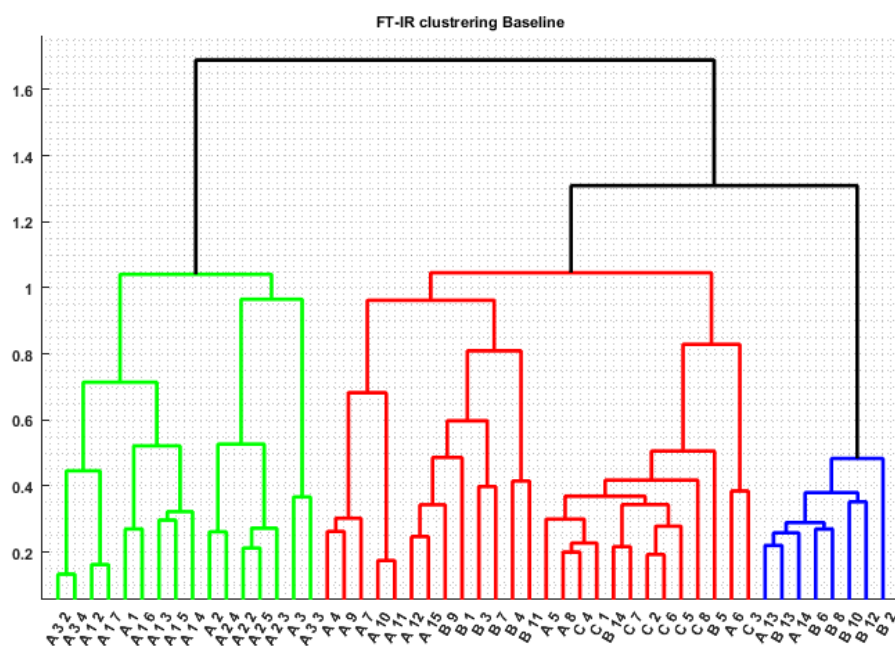
Για την ενέργεια αυτή χρησιμοποιήθηκε η εντολή **pdist**.

Επιπροσθέτως, για τη σύνδεση δύο συμπλεγμάτων, υπάρχουν διάφοροι τρόποι. Μπορεί να γίνει με μονή σύνδεση (single linkage clustering), ολική σύνδεση (complete linkage clustering) ή με μέση σύνδεση (average linkage clustering). Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η μέση σύνδεση συμπλεγμάτων. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίζεται η απόσταση δύο ή περισσότερων ομάδων ως ο μέσος όρος των αποστάσεων κάθε στοιχείου του ενός συμπλέγματος με το κάθε στοιχείο του άλλου συμπλέγματος. Η σύνδεση με τον τρόπο αυτό έχει προφανή πλεονεκτήματα, καθώς λαμβάνει υπόψη όλα τα σημεία του κάθε συμπλέγματος για να επιλέξει το επόμενο σύμπλεγμα και να τα ομαδοποιήσει σαν ένα σημείο. Για την ενέργεια αυτή χρησιμοποιήθηκε η εντολή **linkage**.

Τέλος, με τη βοήθεια των εντολών **cluster** και **dendrogram**, καθώς και όλων των παραπάνω ενεργειών που πραγματοποιήθηκαν δημιουργήθηκε το δενδρόγραμμα της ιεραρχικής ομαδοποίησης των φασμάτων και κατ' επέκταση των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων. Έτσι, τα δείγματά διαχωρίστηκαν όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 5.10), (Εικόνα 5.11):



Εικόνα 5. 10: Αρχικό δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR πριν από οποιαδήποτε διόρθωση και επεξεργασία.



Εικόνα 5. 11: Τελικό δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR μετά τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δύο δενδρογράμματα συμπεραίνεται ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων σε τρεις επιμέρους κατηγορίες (diesel κίνησης, diesel θέρμανσης και jet). Ο διαχωρισμός αυτός προέκυψε σύμφωνα με τις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων, όπως αυτές αποτυπώθηκαν στα φάσματα απορρόφησης. Στο αρχικό δενδρόγραμμα, στο δείγμα A_2 φαίνεται ξεκάθαρα η επαναληψιμότητα του δείγματος. Όσο “προχωράει” το δενδρόγραμμα, φαίνεται ότι το ύψος μεγαλώνει και έτσι γίνεται ο διαχωρισμός των επιμέρους κατηγοριών. Τέλος, παρατηρείται ο καλύτερος διαχωρισμός που επιτεύχθηκε

στο τελικό δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR μετά τη διόρθωση της Baseline και Normalization των τιμών.

5.3 Φασματοσκοπική Ανάλυση NIR

5.3.1 Μεθοδολογία

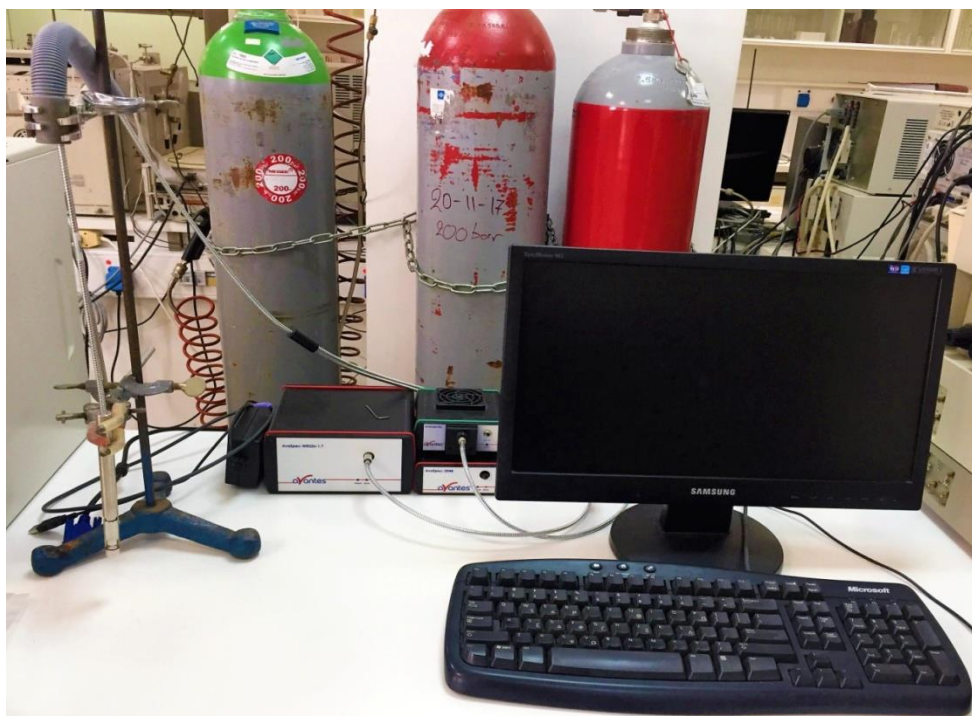
Για την καλύτερη μελέτη και επεξεργασία των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων που μας δόθηκαν από το χημείο του διυλιστηρίου της Motor Oil Hellas, χρησιμοποιήθηκε μία ακόμη φασματοσκοπική ανάλυση, η NIR.

Τα NIR φάσματα περιέχουν ταινίες απορρόφησης, που στην προκειμένη περίπτωση, οφείλονται στους χημικούς δεσμούς C-H, των υδρογονανθράκων που περιέχουν τα δείγματά μας. Υπάρχουν τρεις φασματικές περιοχές στο NIR: η περιοχή ανάκλασης, μεταφοράς και σκέδασης και αποτελεί κυρίως ποσοτική τεχνική.

Η φασματοσκοπική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε φασματόμετρο οπτικών ινών AvaSpec-2048, το οποίο βασίζεται στο συμμετρικό σχεδιασμό Czerny-Turner του AvaBench-75 με διάταξη ανίχνευσης CCD 2048pixel, της εταιρίας Avantes. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο AvaSpec-NIR256-1.7-HSC-EVO της ίδιας εταιρείας, το οποίο διαθέτει τις υψηλής ευαισθησίας οπτικές ίνες των 100mm (HSC) και την νέα γενιά ηλεκτρονικών (EVO). Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το όργανο αυτό διαθέτει επίσης, υψηλή ευαισθησία (HS, προεπιλογή), λειτουργία χαμηλού θορύβου (LN) και υψηλή ταχύτητα δειγματοληψίας. Επιπρόσθετα, η διάταξη περιείχε πηγή φωτός αλογονωμένου βολφραμίου AvaLight-HAL. Είναι μια συμπαγής ψυχόμενη πηγή φωτός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο εγγύς υπέρυθρο. Διαθέτει ανεμιστήρα, που ρυθμίζει τη ροή του αέρα ώστε να βελτιστοποιείται η θερμοκρασία λειτουργίας. Τα παραπάνω στοιχεία βοήθησαν στην απόκτηση των όσο το δυνατόν καλύτερων φασμάτων.

Η παραπάνω διάταξη, ήταν συνδεδεμένη με έναν ανιχνευτή μετάδοσης (Probe) μήκους 130 mm και διαμέτρου 3,2 mm . Ο ανιχνευτής διέθετε σταθερό μήκος οπτικής διαδρομής 5 ή 10 mm και ο μανδύας του ήταν επιχρωμιωμένος με ορείχαλκο (Εικόνα 5.12). Ο ανιχνευτής εμβαπτιζόταν μέσα στο δείγμα ώστε να ξεκινήσει η ανάλυση. Έπειτα, από κάθε ανάλυση πραγματοποιούταν καθαρισμός του ανιχνευτή.

Τέλος, με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, στον οποίο ήταν εγκατεστημένο το πρόγραμμα AvaSoft 8.0. συλλέχθηκαν τα φάσματα των δειγμάτων, τα οποία και στη συνέχεια αναλύθηκαν.



Εικόνα 5. 12: Πειραματική διάταξη φασματοσκοπικής ανάλυσης NIR.

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη φασματοσκοπική ανάλυση NIR (ΠΙΝΑΚΑΣ 5-2):

ΠΙΝΑΚΑΣ 5-2: Παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη λήψη των φασμάτων:

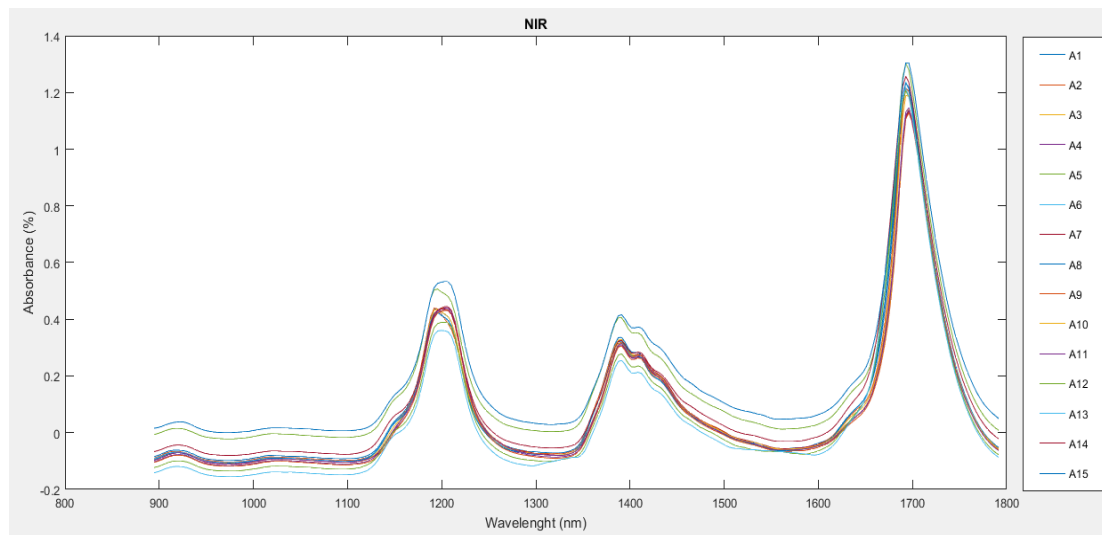
Περιοχή σάρωσης φασμάτων	900-1800 nm
Integration time	60 sec
Stray light	<0.1%
Οπτική διαδρομή	5mm
Γραμμική συστοιχία ανιχνευτών CCD	2048 pixels
Σήμα / θόρυβος	200: 1

5.3.2 Επεξεργασία δεδομένων

Για την επεξεργασία των φασματοσκοπικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα κλάσματα της πρώτης παρτίδας, δηλαδή της Α ομάδας. Η συλλογή των φασμάτων έγινε μέσω του προγράμματος AnaSoft 8.0. όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ενώ η περεταίρω επεξεργασία τους πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον MATLAB. Σκοπός ήταν η εκμάθηση των φασματικών οργάνων της ανάλυσης NIR, καθώς και του λογισμικού της. Επίσης, στόχος αυτής της εργαστηριακής ανάλυσης ήταν η κατασκευή ιεραρχικής ταξινόμησης (Clustering) και η σύγκρισή της με την αντίστοιχη που προέκυψε από τα δεδομένα της φασματοσκοπικής ανάλυσης FT-IR.

5.3.2.1 Μελέτη φασματικής περιοχής

Η μελέτη της φασματικής περιοχής πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία που περιγράφηκε παραπάνω, καθώς και σύμφωνα με τις παραπάνω παραμέτρους που ορίστηκαν στο μηχανήμα του φασματογράφου NIR. Έτσι, ελήφθησαν τα παρακάτω φάσματα (Εικόνα 5.13):



Εικόνα 5. 13: Φάσματα όλων των δειγμάτων της Α ομάδας που συλλέχθηκαν από τον φασματογράφο NIR.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, τα φάσματα απορρόφησης που προέκυψαν από τον φασματογράφο NIR παρουσιάζουν μια ομοιομορφία. Η φασματική περιοχή κυμαίνεται από 900- 1800 nm.

5.3.2.2 Ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering)

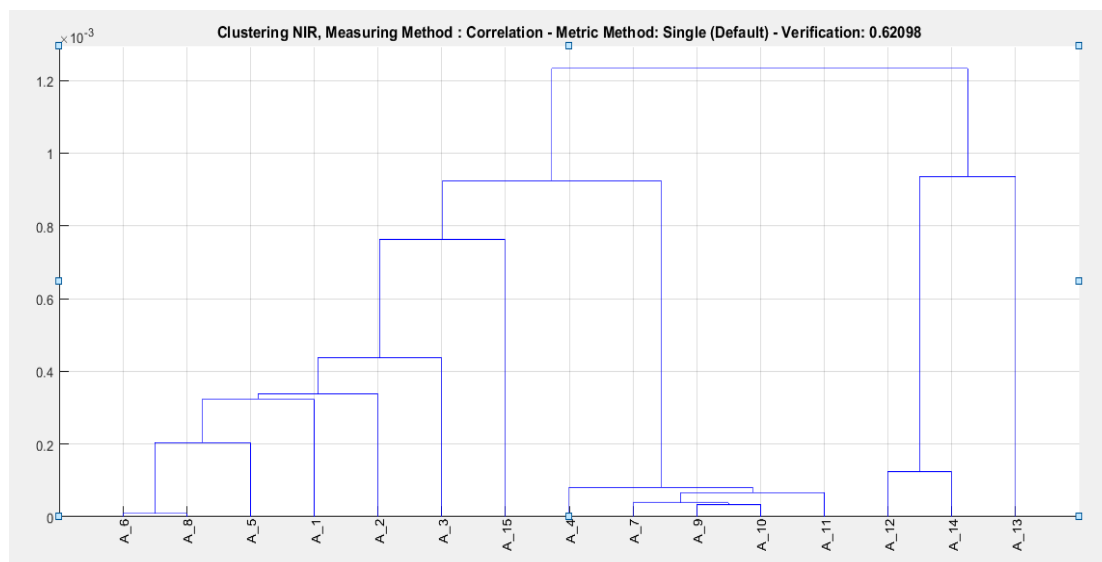
Το τελικό στάδιο της φασματικής ανάλυσης NIR, ήταν η κατασκευή δενδρογράμματος, μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκε η ιεραρχική ταξινόμηση (Clustering) των πετρελαϊκών μας κλασμάτων (diesel κίνησης, diesel θέρμανσης και jet). Η διαδικασία αυτή εκπληρώθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος MATLAB.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στα δεδομένα των φασμάτων του FT-IR. Πιο συγκεκριμένα, μέσω κώδικα επετεύχθη ομαδοποίηση των δεδομένων μας (data clustering) σε υποσύνολα (clusters), ανάλογα με τα κοινά χαρακτηριστικά της κάθε ομάδας. Αυτό πραγματοποιήθηκε, με τη χρήση ιεραρχικών συσσωρευτικών αλγορίθμων ταξινόμησης (agglomerative), δηλαδή κάθε στοιχείο αντιμετωπίστηκε σαν μια ομάδα από μόνο του και ύστερα συγχωνεύτηκε σε μεγαλύτερες ομάδες. Στη συνέχεια, ο αλγόριθμος που δημιουργήθηκε, επεξεργάστηκε τα δεδομένα μας σύμφωνα με τα βήματα που αναφέρθηκαν στην ανάλυση του FT-IR. Ειδικότερα, έγινε μέτρηση των αποστάσεων των σημείων μέσω της εντολής, **pdist**.

Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήθηκε η εντολή **linkage** ώστε να γίνει η μέση σύνδεση των συμπλεγμάτων. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίστηκε η απόσταση δύο ομάδων ως ο μέσος όρος των αποστάσεων κάθε στοιχείου του συμπλέγματος με το καθένα στοιχείο του άλλου συμπλέγματος. Η σύνδεση με τον τρόπο αυτό έχει προφανή πλεονεκτήματα, καθώς

λαμβάνει υπόψη όλα τα σημεία του κάθε συμπλέγματος για να επιλέξει το επόμενο σύμπλεγμα και να τα ομαδοποιήσει σαν ένα σημείο.

Σύμφωνα με τις παραπάνω ενέργειες και τη βοήθεια των εντολών **cluster** και **dendrogram**, δημιουργήθηκε το δενδρόγραμμα της ιεραρχικής ομαδοποίησης των φασμάτων μας και κατ' επέκταση των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων της Α ομάδας. Έτσι, τα δείγματά διαχωρίστηκαν όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 5.14):



Εικόνα 5. 14: Δενδρόγραμμα όλων των δειγμάτων της Α ομάδας που συλλέχθηκαν από τη φασματοσκοπική ανάλυση NIR.

Από το παραπάνω δενδρόγραμμα του NIR, γίνεται αντιληπτός ο επι μέρους διαχωρισμός των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων της πρώτης παρτίδας σε τρεις επιμέρους κατηγορίες (diesel κίνησης, diesel θέρμανσης και jet). Αρχικά, φαίνεται η ομαδοποίηση των δειγμάτων jet (A_6, A_8, A_5, A_1, A_2, A_3). Έπειτα ακολουθούν τα δείγματα της κατηγορίας των diesel κίνησης (A_4, A_7, A_9, A_10, A_11). Τέλος, φαίνεται η ομαδοποίηση των δειγμάτων της κατηγορίας των diesel θέρμανσης (A_12, A_13, A_14). Στην κατηγορία των diesel θέρμανσης ανήκει και το δείγμα A_15, το οποίο η παρούσα ιεραρχική ταξινόμηση δεν κατάφερε να ομαδοποιήσει. Το δείγμα αυτό προέρχεται από τη δεξαμενή T-787 του διωλιστηρίου της Motor Oil (Hellas) και παρουσιάζει λίγο διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της κατηγορίας αυτής.

Κεφάλαιο 6: Περιγραφή και ανάλυση αποτελεσμάτων από Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS) σε μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα

6.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας

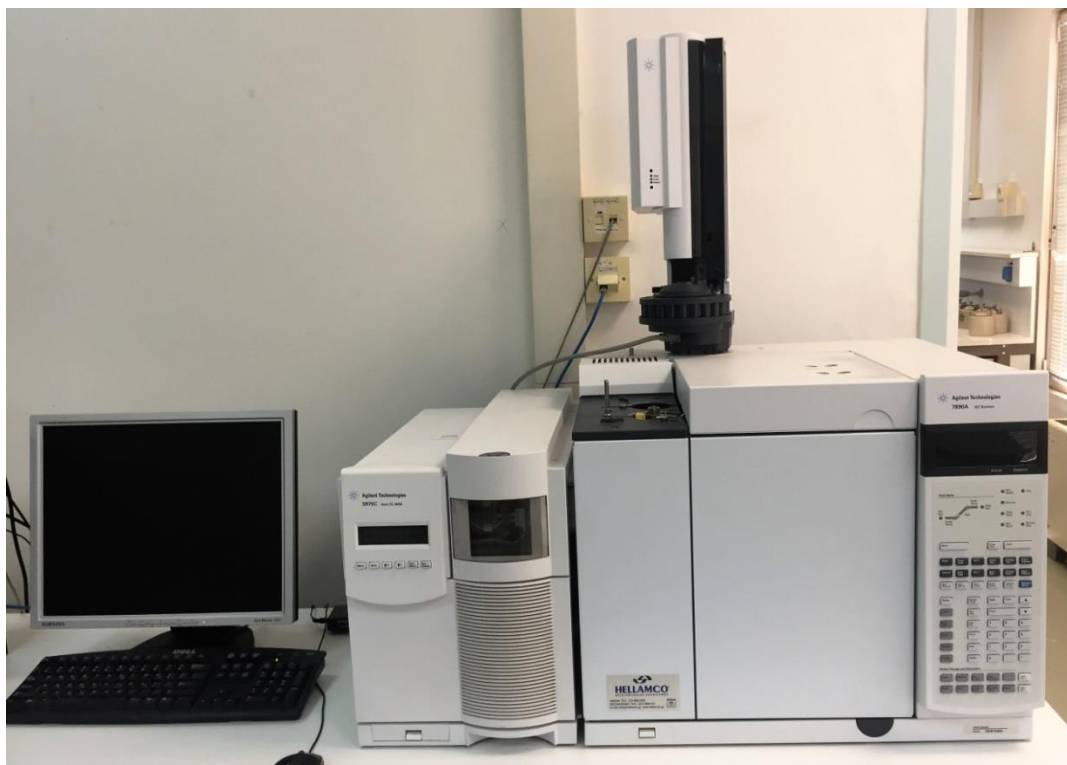
Στόχος του πειράματος αυτού ήταν ο προσδιορισμός των κανονικών αλκανίων, κάποιων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) και των αλκυλιωμένων παραγώγων τους, ώστε να πραγματοποιηθεί η ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων (diesel και jet). Για τη λήψη και την επεξεργασία των επί μέρους συστατικών των πετρελαϊκών κλασμάτων χρησιμοποιήθηκε η συνδυασμένη τεχνική GC-MS. Από τη μία πλευρά, μέσω του αέριου χρωματογράφου GC, δόθηκε η δυνατότητα του άριστου διαχωρισμού και του ποσοτικού προσδιορισμού των συστατικών, ενώ από την άλλη μέσω του φασματογράφου μάζας MS, πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίησή τους. Τέλος, για την καλύτερη ταυτοποίηση των αλκυλιωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων, το δείγμα B_10 (diesel θέρμανσης), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης ASTM 2549, διαχωρίστηκε σε δύο κλάσματα (αρωματικά και μη αρωματικά). Το κλάσμα των αρωματικών υδρογονανθράκων αναλύθηκε στο GC-MS με τον ίδιο τρόπο που αναλύθηκαν όλα τα υπόλοιπα δείγματα και προσδιορίστηκαν οι χρόνοι έκλουσης και τα φάσματα των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων.

6.2 Μεθοδολογία

Η αέρια χρωματογραφία - φασματοσκοπία μάζας, GC-MS πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμειυτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα Agilent 7890A GC/ 5975C MSD με στήλη Agilent HP-5, 5% φαινυλομεθυλοσιλοξάνης και διαστάσεις 30m × 250μm × 0,25μm (Εικόνα 6.1). Όσο αναφορά το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αέριου χρωματογράφου, η αρχική θερμοκρασία κλιβάνου ήταν 60 °C, όπου παραμένει για 10 λεπτά και η τελική θερμοκρασία ήταν 300 °C, αυξανόμενη σταδιακά κατά 3°C/min.

Αρχικά, το κάθε δείγμα αραιώνεται σε καθαρό εξάνιο με λόγο αραιώσης 1:100. Σε 0,5ml αυτού του διαλύματος προστέθηκαν 15μl διαλύματος εσωτερικού προτύπου. Από το παραπάνω διάλυμα εισήχθηκε στο χρωματογραφο 1μl. Για την εισαγωγή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε εισαγωγέας split/splitless. Πριν την ανάλυση απαραίτητη ήταν η εύρεση των χρόνων κατακράτησης των ουσιών στον αέριο χρωματογράφο, ο έλεγχος της γραμμικότητας της μεθόδου και η βαθμονόμηση του συστήματος. Ειδικότερα, για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε πρότυπο μίγμα υδρογονανθράκων με κανονικά αλκάνια από n-C10 έως n-C35 και οι βασικοί πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, PAHs (π.χ. ναφθαλένιο, φλουορένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο κτλ.). Το πρότυπο αυτό μίγμα αναλύθηκε σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (24,12, 5 ppm) και δημιουργήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε συστατικό ξεχωριστά.

Εν συνεχεία, το φέρον αέριο που χρησιμοποιήθηκε στην αέρια χρωματογραφία ήταν το ήλιο (He), το οποίο οδηγήθηκε στη στήλη από φιάλη υψηλής πίεσης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρθηκαν από το ήλιο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίστηκαν. Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού των συστατικών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία γι' αυτό η στήλη βρισκόταν σε φούρνο σε ελεγχόμενη θερμοκρασία.



Εικόνα 6. 1: Αέριος χρωματογράφος-Φασματογράφος μάζας (GC-MS), τεχνολογίας Agilent 7890A/5975C MSD, από εργαστήριο Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τέλος, η ανίχνευση των κλασμάτων γινόταν από τον φασματογράφο μάζας Agilent Technologies 5975C MSD (Εικόνα 6.1), ο οποίος αποτελείται από μία πηγή ιόντων, έναν αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή ιόντων για την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό των ενώσεων. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με τη διάσπαση των ιόντων, η οποία εξαρτάται από τη δομή της κάθε ένωσης. Τα ιόντα διαχωρίστηκαν με βάση το λόγο μάζα/φορτίο, (m/z). Έτσι, προέκυψαν τα φάσματα μάζας των προς ανάλυση δειγμάτων, στα οποία στον οριζόντιο άξονα απεικονίζεται ο λόγος μάζα/φορτίο και στον κάθετο η συγκέντρωση των ιόντων.

Το τελευταίο κομμάτι της παρούσας ανάλυσης ήταν η ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των κανονικών αλκανίων και των πολυαρωματικών συστατικών των δειγμάτων (diesel, jet) που αναλύθηκαν παραπάνω. Για την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα της Agilent, Mass Hunter Qualitative Analysis B.07.00 και για την ποσοτική αξιολόγηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα της Agilent, Mass Hunter MS Quantitative Analysis. Επίσης, για τον προσδιορισμό των χρόνων έκλουσης και των φασμάτων των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση του αρωματικού κλάσματος του δείγματος B_10, όπως αυτό προέκυψε από τη

χρωματογραφία ανοιχτής στήλης ASTM 2549 με βάση τη δημοσιευμένη βιβλιογραφία [39] και την ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST.

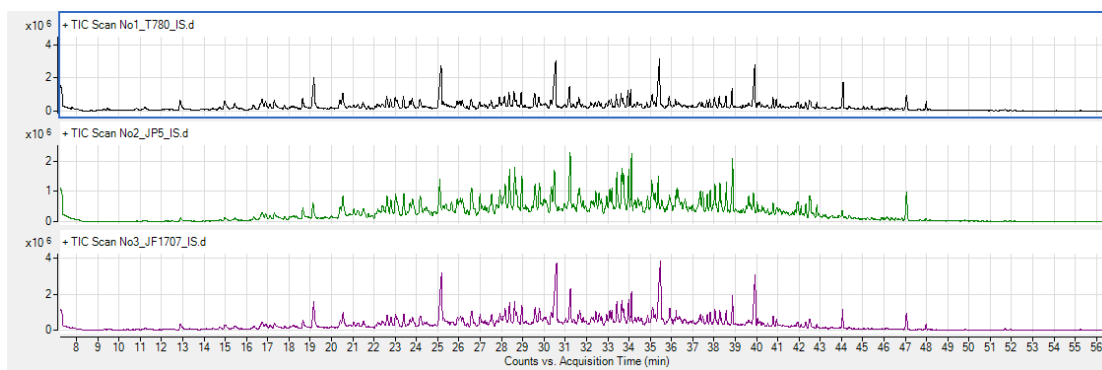
6.3 Επεξεργασία δεδομένων

6.3.1 Παράθεση χρωματογραφημάτων μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων

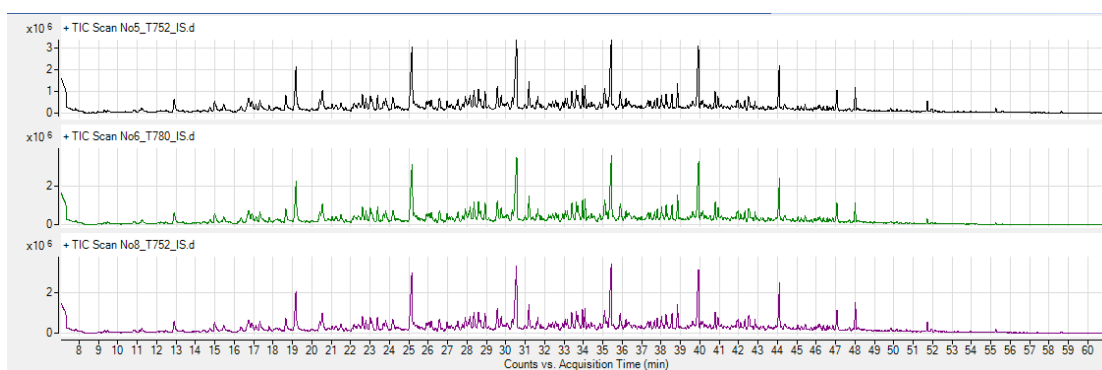
Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το χημείο της Motor Oil (Hellas) αναλύθηκαν στον αέριο χρωματογράφο της Agilent, 7890A GC. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα χρωματογραφήματά τους, καθώς και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.

Αρχικά, στην κατηγορία των Jet fuels υπάρχουν τα εξής 16 δείγματα: A_1, A_2, A_3, A_5, A_6, A_8, B_5, B_14, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8

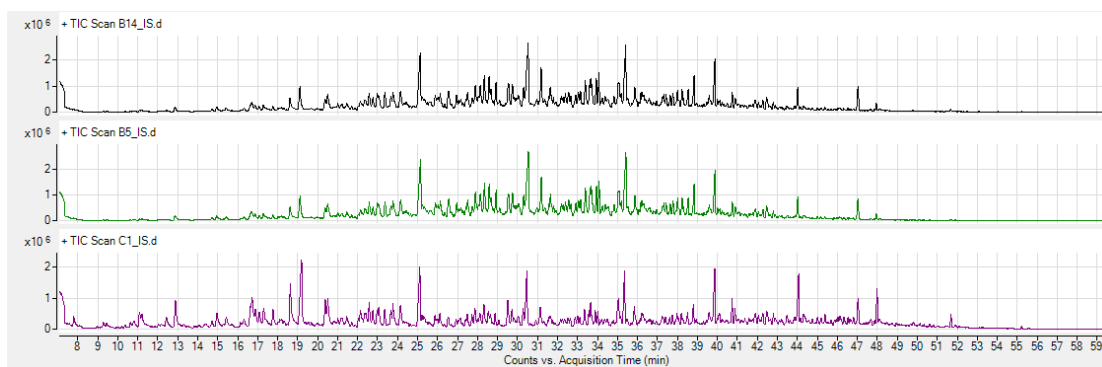
Τα χρωματογραφήματα των οποίων φαίνονται ακολούθως:



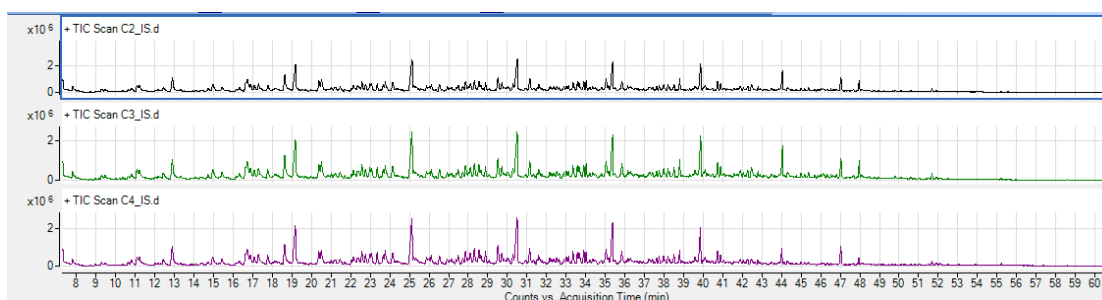
Εικόνα 6. 2: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_1, A_2, A_3



Εικόνα 6. 3: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_5, A_6, A_8



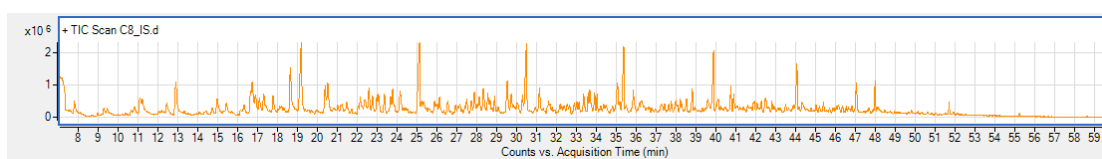
Εικόνα 6. 4: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_14, B_5, C_1



Εικόνα 6. 5: Χρωματογραφήματα δειγμάτων C_2, C_3, C_4



Εικόνα 6. 6: Χρωματογραφήματα δειγμάτων C_5, C_6, C_7



Εικόνα 6. 7: Χρωματογράφημα δείγματος C_8

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι, τα δείγματα jet χωρίζονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες. Στην μία κατηγορία ανήκουν τα δείγματα που περιέχουν και περισσότερο ελαφριούς υδρογονάνθρακες (C8-C9), οι οποίοι δεν ήταν εφικτό να ποσοτικοποιηθούν, διότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε τα αντίστοιχα πρότυπα. Τα δείγματα αυτά είναι τα A_1, A_5, A_6, A_8, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_8. Αντίθετα,

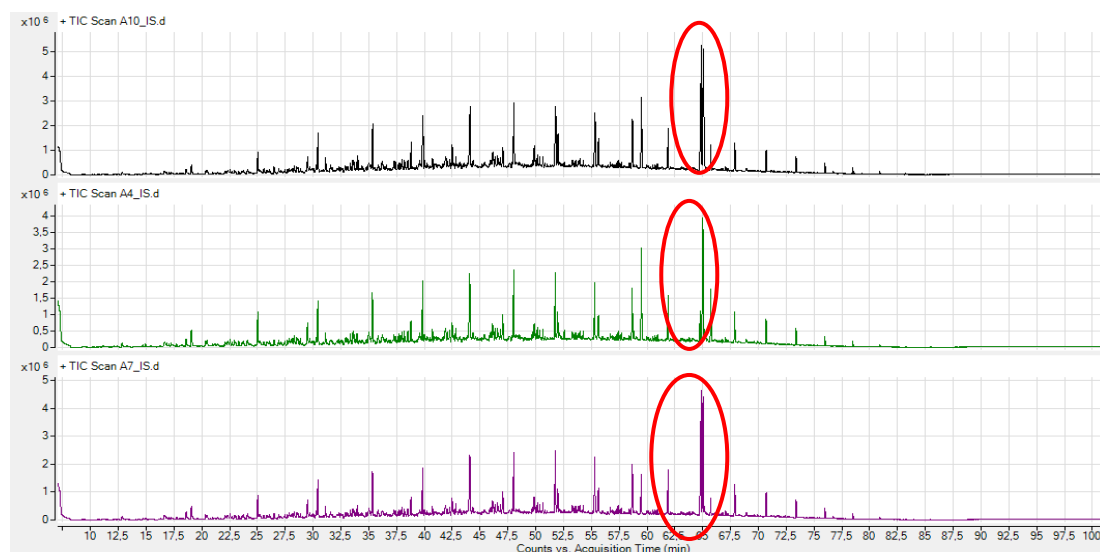
στην άλλη κατηγορία ανήκουν τα δείγματα που δεν περιέχουν αυτούς τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες. Τα δείγματα αυτά είναι τα A_2, A_3, B_5, B_14, C_7.

Επιπρόσθετα, όσον αφορά την κατηγορία των diesel κίνησης υπάρχουν τα εξής 6 δείγματα: A_4, A_7, A_9, A_10, A_11, B_1.

Τα χρωματογραφήματα των οποίων φαίνονται ακολούθως:



Εικόνα 6. 8: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_9, A_11, B_1

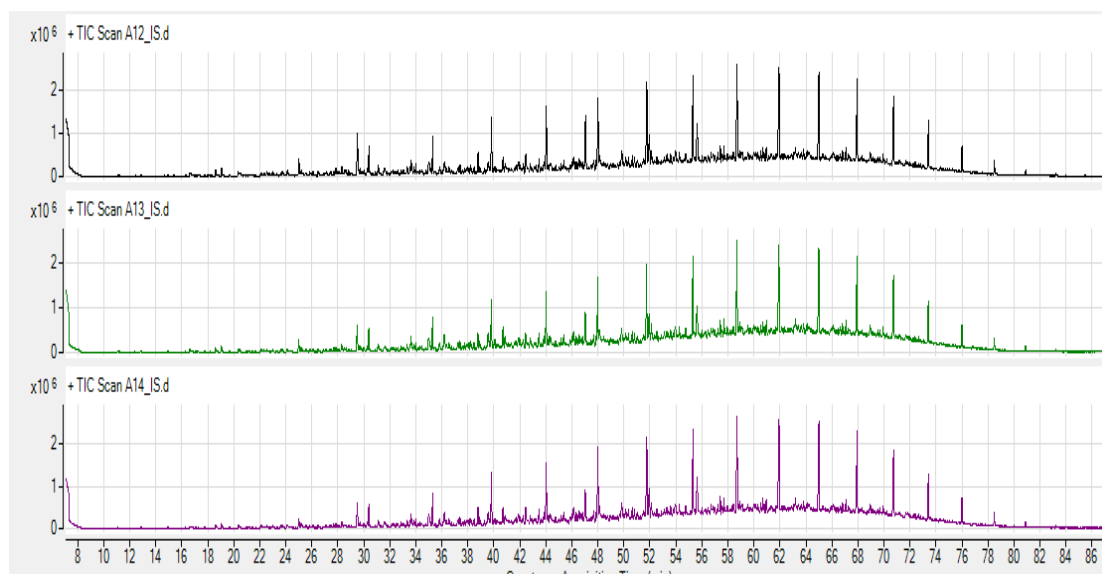


Εικόνα 6. 9: Χρωματογραφήματα δειγμάτων A_10, A_4, A_7

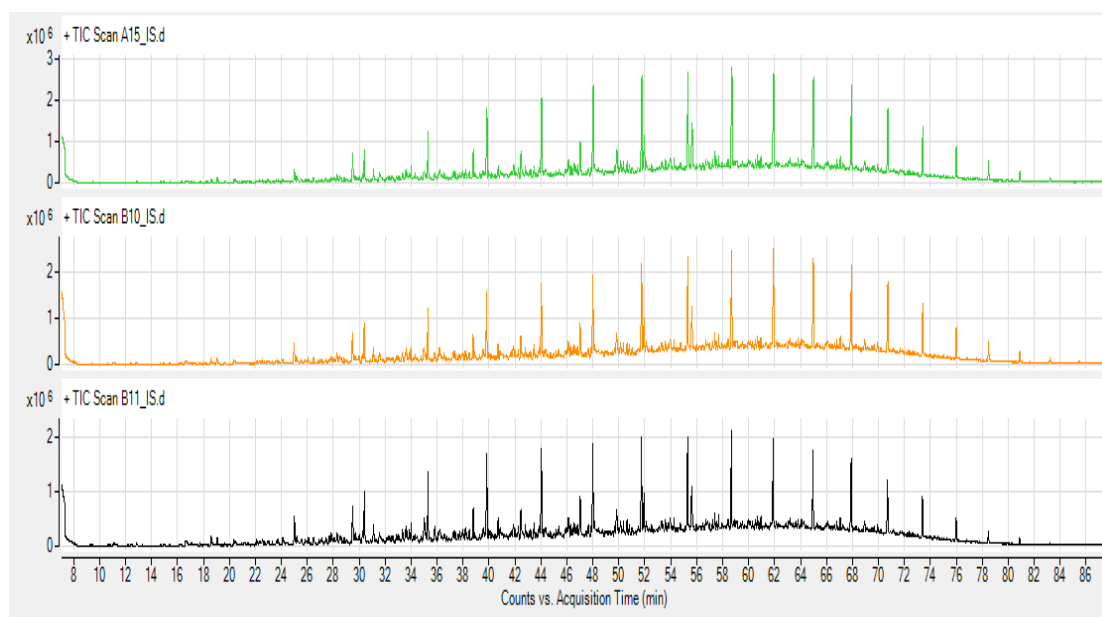
Παρατηρώντας τα χρωματογραφήματα των δειγμάτων A_4, A_7, A_9, A_10, A_11 διακρίνεται μια κορυφή στο χρόνο 65min, η οποία με βάση το φάσμα της και την ταυτοποίησή της από την ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST αντιστοιχεί στον δεκαοκτανικό μεθυλεστέρα. Ο δεκαοκτανικός μεθυλεστέρας αποτελεί κύριο συστατικό του BIO-diesel που σημαίνει ότι τα παραπάνω δείγματα αποτελούν μίγμα με BIO-diesel. Το δείγμα A_4 είναι διεργαστηριακό (Round Robin Sample).

Τέλος, στην κατηγορία των diesel θέρμανσης υπάρχουν τα εξής 14 δείγματα: A_12, A_13, A_14, A_15, B_2, B_3, B_4, B_6, B_7, B_8, B_10, B_11, B_12, B_13.

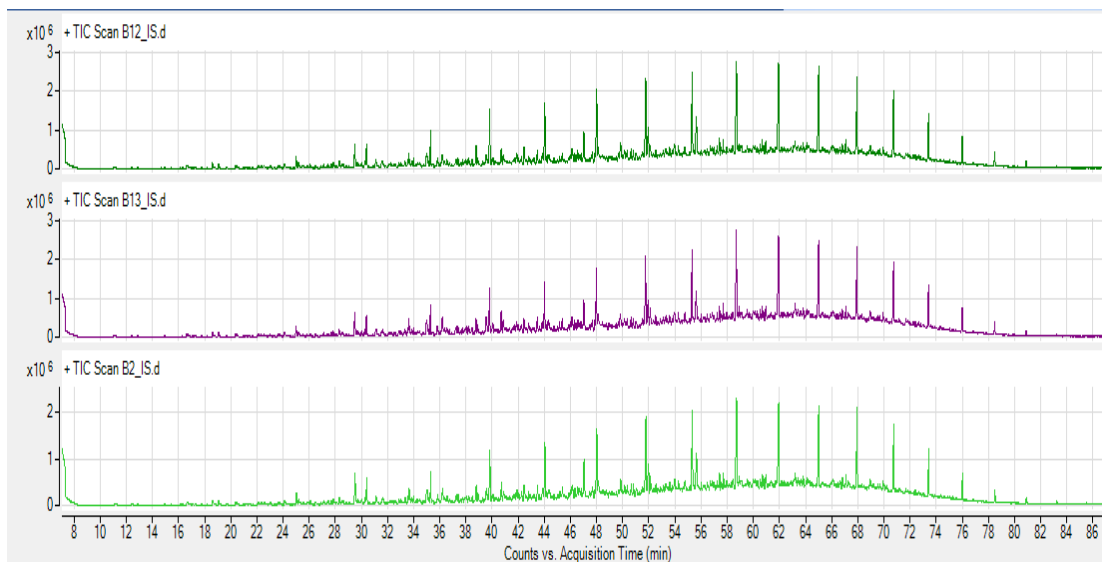
Τα χρωματογράφημα των οποίων παρατίθενται ακολούθως:



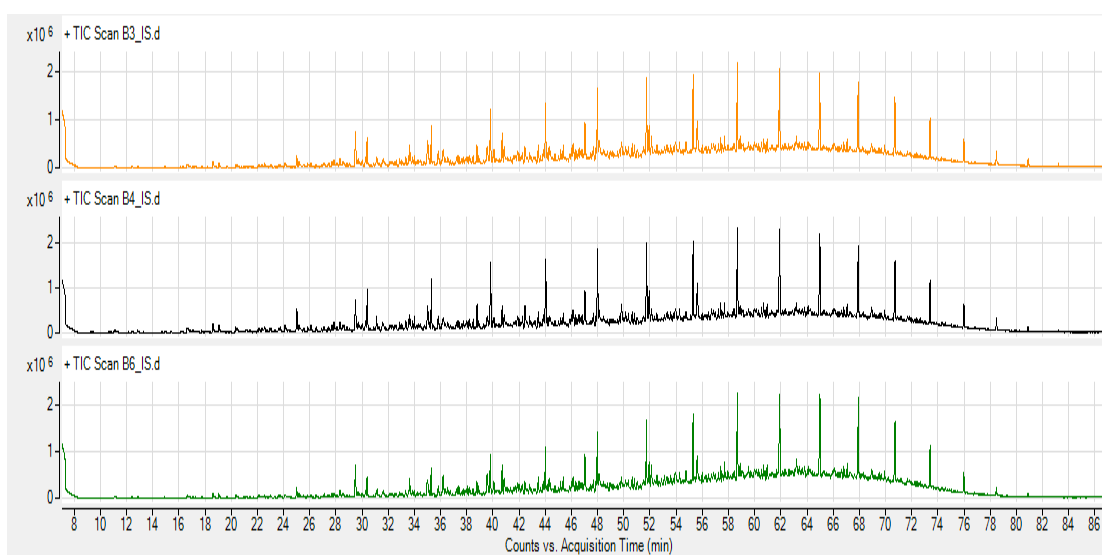
Εικόνα 6. 10: Χρωματογράφημα δειγμάτων A_12, A_13, A_14



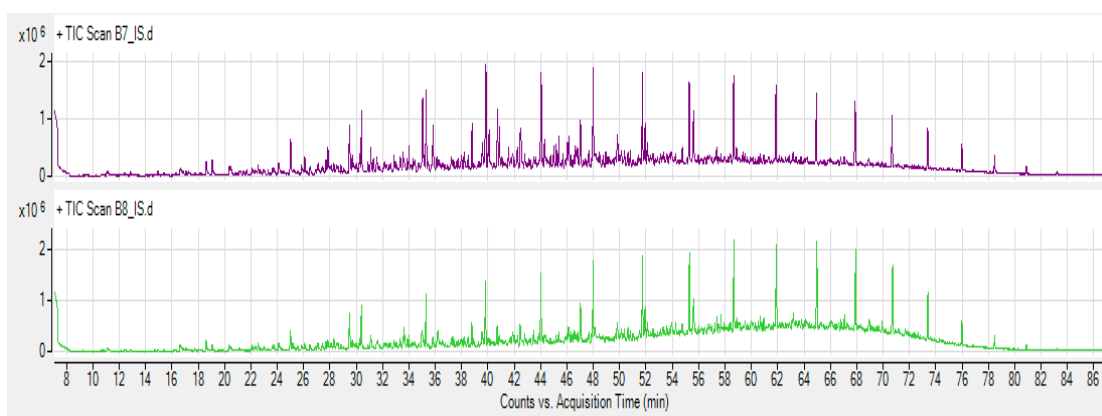
Εικόνα 6. 11: Χρωματογράφημα δειγμάτων A_15, B_10, B_11



Εικόνα 6. 12: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_12, B_13, B_2



Εικόνα 6. 13: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_3, B_4, B_6



Εικόνα 6. 14: Χρωματογραφήματα δειγμάτων B_7, B_8

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, όλα τα δείγματα αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν μία ομοιομορφία μεταξύ τους. Μόνο στο δείγμα B_7 δεν παρατηρείται το ανέβασμα της γραμμής βάσης που έχουν τα υπόλοιπα diesel θέρμανσης στα 55-75 min. Το ανέβασμα αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι σε εκείνη την περιοχή βγαίνουν ταυτόχρονα πολλά συστατικά.

6.3.2 Εφαρμογή μεθόδου ASTM D2549

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, προκειμένου να γίνει σωστή ταυτοποίηση των κανονικών αλκανίων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, έπρεπε να δημιουργηθεί μια καλή μέθοδος για τα δείγματά μας. Για τον λόγο αυτό, δημιουργήθηκε μία χρωματογραφική στήλη στην οποία διαχωρίστηκε το κλάσμα του δείγματος B_10 (diesel θέρμανσης) σε δύο επί μέρους κλάσματα. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό του δείγματος ήταν η D2549 από τον οργανισμό προτύπων ASTM International. Σύμφωνα με τη μέθοδο, το μίγμα διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα, των αρωματικών και μη αρωματικών συστατικών.

Αρχικά, 2gr δείγματος ($m_{B_10}=2,016$ gr) διαλυμένα σε πεντάνιο τοποθετήθηκαν στην κορυφή της χρωματογραφικής στήλης (Εικόνα 6.2), η οποία ήταν πληρωμένη με ενεργοποιημένο διοξείδιο του πυριτίου και οξείδιο του αργιλίου. Στη συνέχεια, το μη αρωματικό κλάσμα της στήλης (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) συλλέχθηκε με έκλυση της στήλης με πεντάνιο, στα 50 πρώτα ml ενώ, το αρωματικό κλάσμα συλλέχθηκε με έκλυση της στήλης με τους διαλύτες διαιθυλαιθέρα, χλωροφόρμιο και αιθυλική αλκοόλη. Κάθε κλάσμα συλλέχθηκε σε χωριστά προζυγισμένα δοχεία. Στη συνέχεια, καθορίστηκε το ποσοστό κάθε κλάσματος μετά την απομάκρυνση του διαλύτη έκλυσης.



Εικόνα 6. 15: Χρωματογραφική στήλη

Πιο αναλυτικά, τα αντιδραστήρια και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία της χρωματογραφικής στήλης D2549 ήταν τα εξής:

- Οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 , alumina)
- Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2 , silica)
- Πεντάνιο (C_5H_{12} , pentane)
- Χλωροφόρμιο (CHCl_3 , chloroform)
- Διαιθυλαιθέρας (Diethyl Ether, DEE)
- Αιθυλική αλκοόλη (Ethyl Alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Παρακάτω ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την εφαρμογή της μεθόδου ASTM D2549 στη χρωματογραφική στήλη:

Σε πρώτη φάση, η στήλη σταθεροποιήθηκε σε κατακόρυφη θέση. Στο κάτω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε ένα μικρό κομμάτι υαλοβάμβακα. Αυτό έγινε προκειμένου να είναι δυνατή η πλήρωση της στήλης με το πληρωτικό υλικό της στάσιμης φάσης.

Σε δεύτερη φάση, προστέθηκε στη στήλη μικρή ποσότητα διοξειδίου του πυριτίου. Με το χέρι μας ανακινούσαμε ελαφρά τη στήλη ώστε να μη δημιουργηθούν κενά κατά τη διαδικασία πλήρωσής της. Έτσι, γέμισαν 60cm του ύψους της στήλης με διοξείδιο του πυριτίου. Έπειτα, συμπληρώθηκαν άλλα 15cm της στήλης με οξείδιο του αργιλίου.

Σε τρίτη φάση, τοποθετήθηκαν 10ml πεντανίου στη στήλη για την πρόπλυση του πληρωτικού υλικού. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10ml πεντάνιο στην φιάλη που περιείχε τα 2,016gr του δείγματος B_10. Με αυτόν τον τρόπο, το δείγμα διαλύθηκε πλήρως στον διαλύτη πριν την εισαγωγή του στη στήλη. Όταν όλη η ποσότητα των 10ml απορροφήθηκε από το διοξείδιο του αργιλίου, τότε εισήχθηκε στην κορυφή της στήλης το διάλυμα δείγματος-πεντανίου. Η φιάλη που περιείχε το δείγμα, ξεπλύθηκε τρεις φορές με 3ml πεντανίου και εισήχθηκε και αυτό στην κορυφή της στήλης. Όταν όλο το πεντάνιο είχε απορροφηθεί και πάλι από την στάσιμη φάση, τότε μια τελευταία ποσότητα των 35ml πεντανίου τοποθετήθηκε στην κορυφή της στήλης.

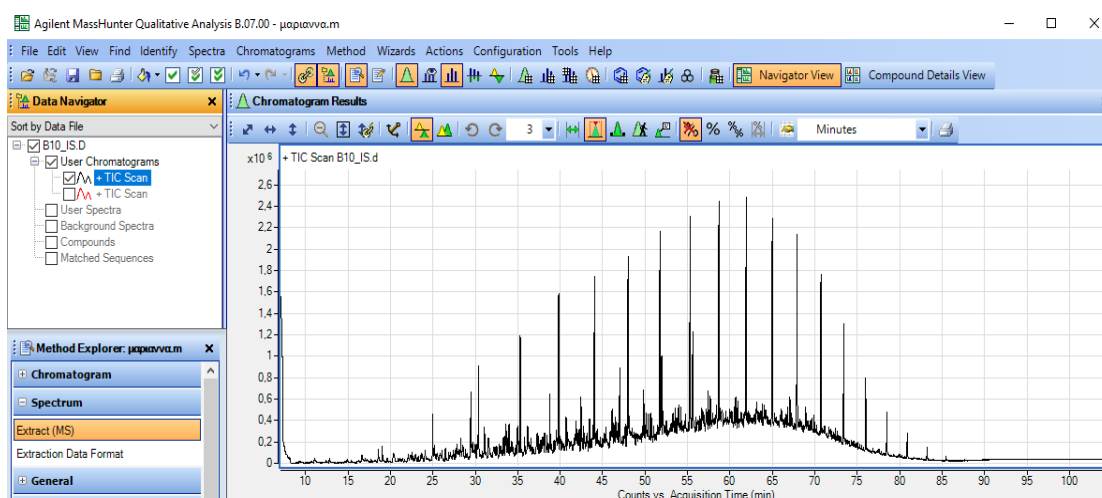
Σε τέταρτη φάση, η διαδικασία συνεχίστηκε με την εισαγωγή των επόμενων διαλυτών. Ειδικότερα, τοποθετήθηκαν 80ml διαιθυλαιθέρα και όταν αυτά απορροφήθηκαν από τη στήλη τοποθετήθηκαν άλλα 100ml χλωροφορμίου. Όταν απορροφήθηκαν και αυτά, εισήχθηκαν στην κορυφή της στήλης 75ml αιθυλικής αλκοόλης.

Τέλος, συλλέχθηκαν σε δύο ξεχωριστά φιαλίδια τα δύο κλάσματα που προέκυψαν ύστερα από το διαχωρισμό. Όταν εξατμίστηκαν οι διαλύτες από τα φιαλίδια ύστερα από θέρμανση ζυγίστηκαν οι ποσότητες του δείγματος στο καθένα. Η διαδικασία κρίνεται επιτυχής όταν το βάρος του συνόλου αρωματικών και μη ουσιών είναι τουλάχιστον το 95% του αρχικού βάρους των 2 gr. Αν η ανάκτηση του δείγματος είναι μικρότερη του 95% κ.β. η διαδικασία επαναλαμβάνετε, ενώ αν είναι μεγαλύτερη από 100% κ.β. η απομάκρυνση των διαλυτών δεν έχει γίνει πλήρως.

6.3.3 Ποιοτική Ανάλυση (Qualitative Analysis)

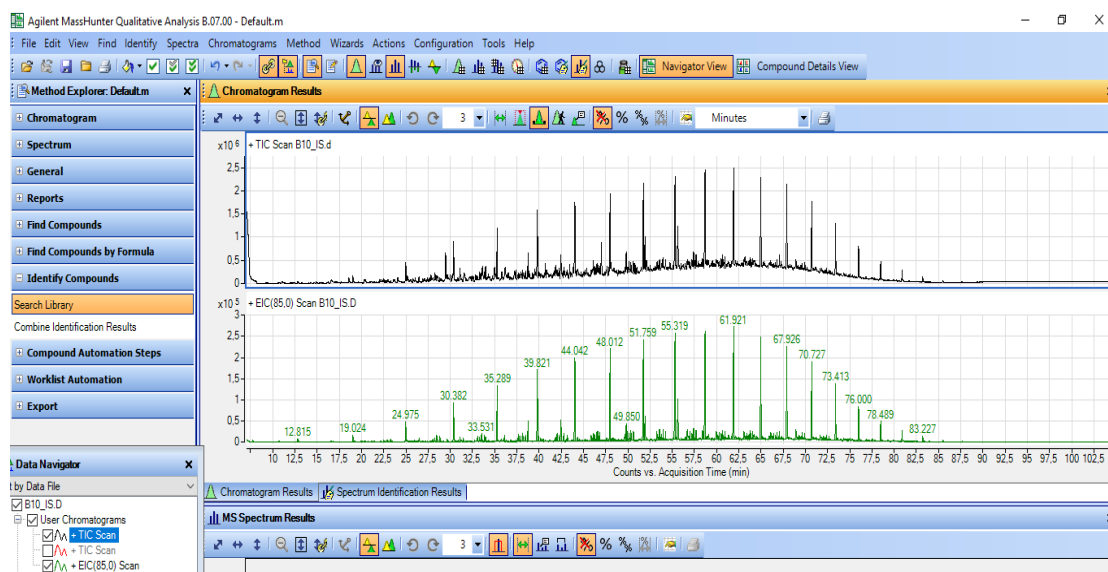
Στην παρούσα πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε ποιοτική αξιολόγηση των κανονικών αλκανίων, των πολυαρωματικών και των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών συστατικών των δειγμάτων (diesel, jet).

Για την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα της **Agilent, Mass Hunter Qualitative Analysis B.07.00**. Αρχικά, θα πρέπει να φορτωθεί το δείγμα, του οποίου τα δεδομένα θέλει να μελετήσει ο αναλυτής. Στη συνέχεια, αφού έχει φορτωθεί το σύνολο των δεδομένων του δείγματος, ο αναλυτής μέσω της εντολής **TIC** μπορεί να ζητήσει από το λογισμικό να του παρέχει το σύνολο των ιόντων του χρωματογραφήματος (Total Ion Chromatogram, TIC), (Εικόνα 6.16). Το σύνολο των ιόντων ενός χρωματογραφήματος, αποτελεί το άθροισμα όλων των ιόντων που καταγράφονται σε συγκεκριμένο χρόνο.



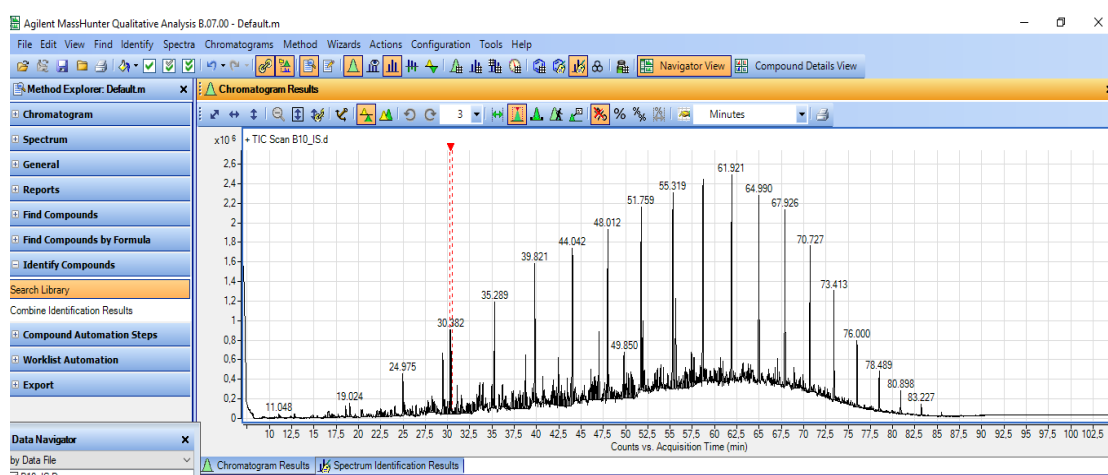
Εικόνα 6. 16: Παράθεση χρωματογραφήματος δείγματος B_10 που δείχνει το σύνολο όλων των ιόντων του (Total Ion Chromatogram, TIC)

Επιπρόσθετα, πατώντας την εντολή **Extract Chromatograms** και επιλέγοντας την εντολή **EIC** (Extracted Ion Chromatogram), ο αναλυτής, έχει τη δυνατότητα να επιλέξει ένα συγκεκριμένο ιόν ώστε να μπορεί να δει πιο ξεκάθαρα τις κορυφές των συστατικών που θέλει να μελετήσει. Για παράδειγμα, για τη μελέτη των κορυφών των κανονικών αλκανίων, χρησιμοποιήθηκε το ιόν 85.



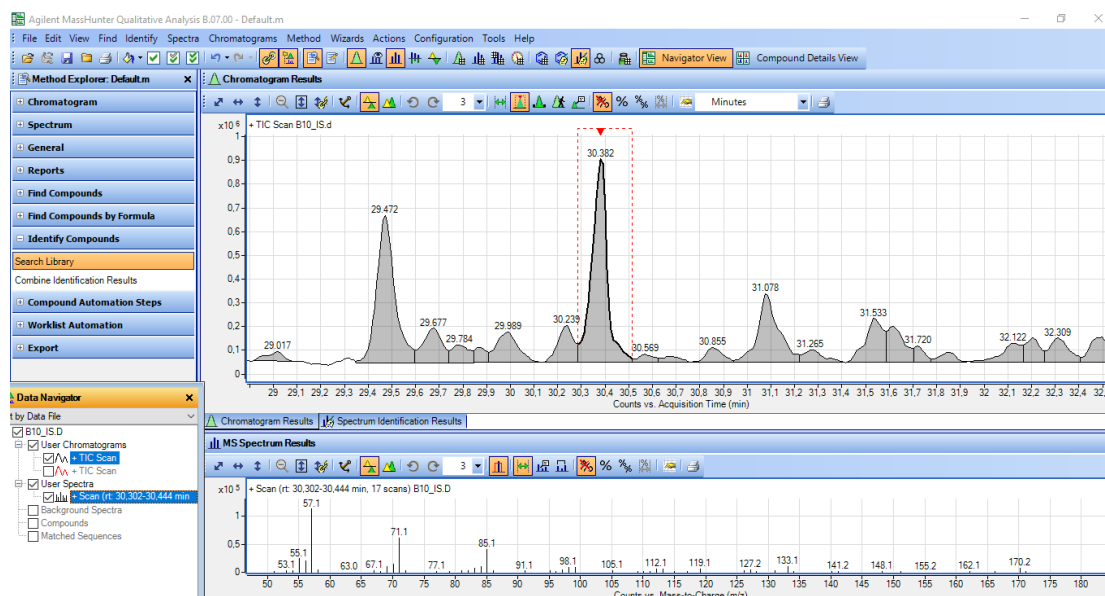
Εικόνα 6. 17: Χρωματογράφημα δείγματος B_10 όπου στο επάνω μέρος δείχνει το σύνολο όλων των ιόντων (ION) και στο κάτω μέρος το σύνολο των κανονικών αλκανίων που προκύπτουν από το ιόν 85 (EIC)

Μέσω του προγράμματος αυτού, ο αναλυτής είναι πάντοτε σε θέση να κάνει οποιαδήποτε μετατροπή στο χρωματογράφημα και να αλλάξει πιθανών λανθασμένους υπολογισμούς σχετικά με το σημείο εκκίνησης και τερματισμού των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, ο αναλυτής θα πρέπει να ψάχνει κάθε φορά ένα συγκεκριμένο ION στο χρωματογράφημα (m/z), ώστε να μπορέσει να εντοπίσει τα διάφορα συστατικά. Κάθε κορυφή του χρωματογραφήματος αντιστοιχεί και σε ένα συστατικό (με κάποιες εξαιρέσεις μικρών κορυφών που μπορεί να είναι και θόρυβος). Όταν επιλέγεται μία κορυφή τότε στο παράθυρο του **MS Spectrum Results** εμφανίζεται το φάσμα του συστατικού που ανήκει στην κορυφή αυτή. Για να γίνει η σωστή επιλογή του συστατικού που θέλει να μελετήσει ο αναλυτής, χρησιμοποιείται η εντολή **Integrate Chromatogram**. Μέσω της εντολής αυτής, παρουσιάζονται σε κάθε κορυφή οι χρόνοι έκλουσης των αντίστοιχων συστατικών, (Εικόνα 6.17).



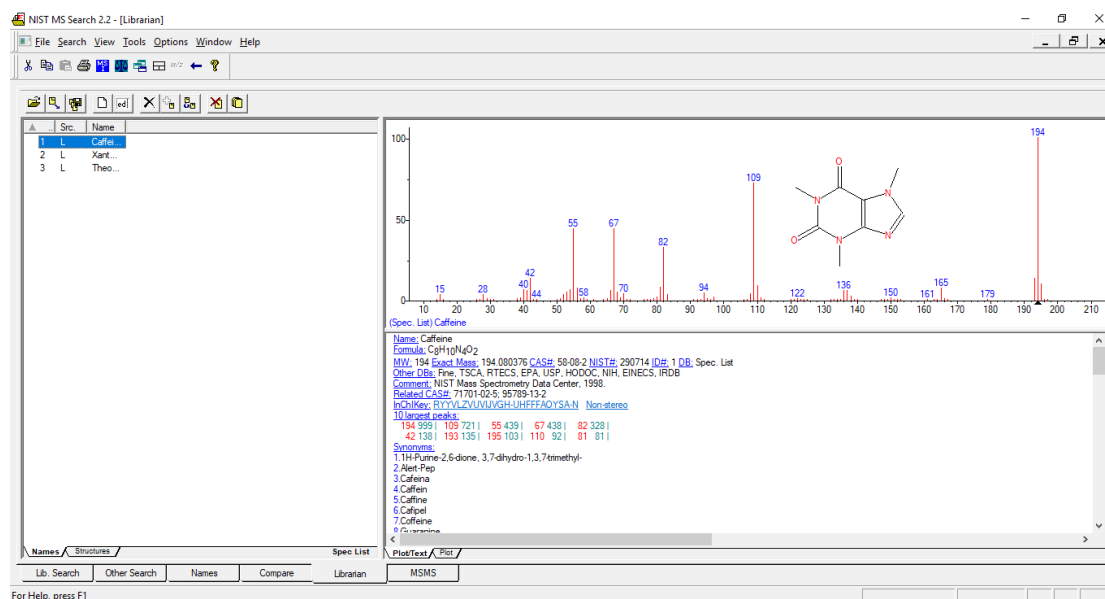
Εικόνα 6. 18: Παράθεση των χρόνων έκλουσης του χρωματογραφήματος του δείγματος B_10 μετά τη χρήση της εντολής Integrate Chromatogram

Στη συνέχεια, γίνεται η επιλογή της κορυφής, ώστε να μπορέσει ο αναλυτής να πάρει πληροφορίες για το συγκεκριμένο συστατικό. Ο αναλυτής, επιλέγει το εικονίδιο **Peak Select** και αυτόματα εμφανίζεται ένα παράθυρο επιλογών, στο οποίο επιλέγει την εντολή **Extract Peak Spectrum**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την εμφάνιση ενός νέου παραθύρου, που ονομάζεται **MS Spectrum Results** και περιέχει το φάσμα του συστατικού της κορυφής που επιλέχθηκε (Εικόνα 6.18).



Εικόνα 6. 19: Επιλογή κορυφής δωδεκανίου και εμφάνιση του φάσματός του.

Σε επόμενη φάση, ο αναλυτής πατώντας στο παράθυρο αυτό, εμφανίζεται ένα νέο παράθυρο επιλογών, στο οποίο επιλέγει την εντολή, **Search Using NIST MS Program**. Με αυτόν τον τρόπο, εμφανίζεται το φάσμα του συστατικού που επιλέχθηκε, στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST, (Εικόνα 6.19).



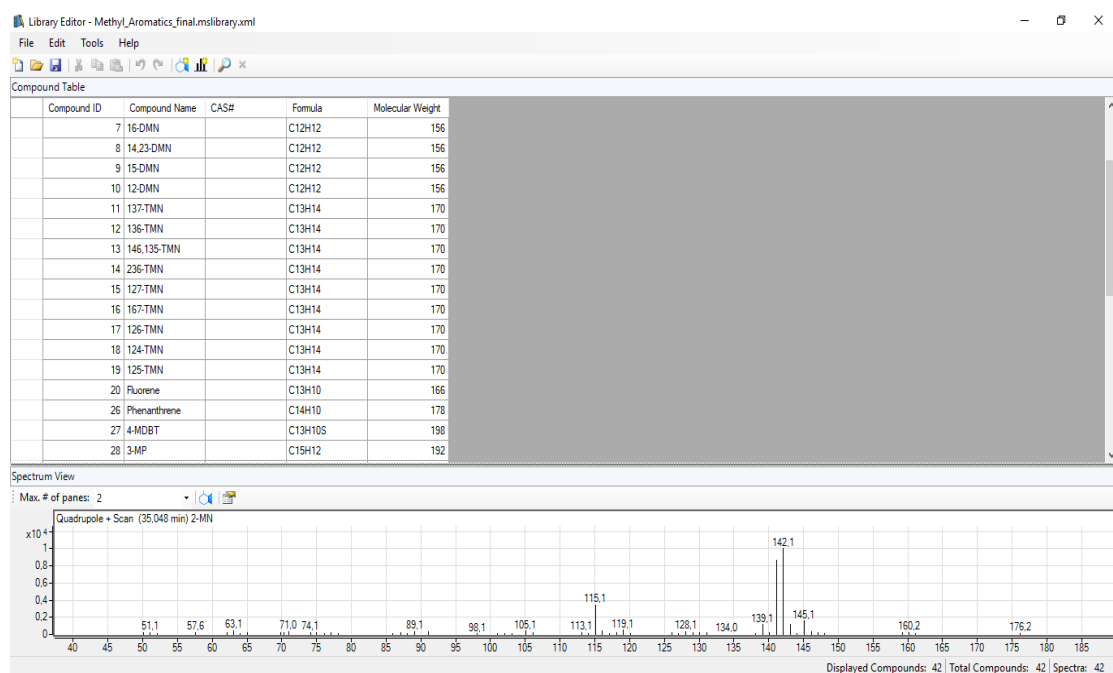
Εικόνα 6. 20: Παράθεση φάσματος ενός συστατικού στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST.

Για κάθε ένα συστατικό, υπάρχει και ένα μοναδικό φάσμα. Για την ταυτοποίηση των συστατικών αυτών χρησιμοποιούνται ειδικές ηλεκτρονικές βιβλιοθήκες, που περιέχουν μια βάση δεδομένων με πρότυπα φάσματα αντίστοιχων συστατικών. Έτσι, όταν ο αναλυτής ζητά την αναγνώριση ενός συστατικού μιας συγκεκριμένης κορυφής, υπάρχει ένας αλγόριθμος στο πρόγραμμα της κάθε βιβλιοθήκης, ο οποίος συσχετίζει το φάσμα MS της κορυφής με άλλα πρότυπα φάσματα MS αντίστοιχων συστατικών. Η ένωση από τη βάση δεδομένων με τη χαμηλότερη γεωμετρική πολυδιάστατη απόσταση των ιόντων της από τα αντίστοιχα ιόντα της άγνωστης κορυφής είναι η πιο πιθανή ένωση που αντιστοιχεί σε αυτή την άγνωστη κορυφή. Γι' αυτό και ο αναλυτής θα πρέπει πάντα να λαμβάνει υπόψη του τις ομοιότητες των συστατικών, καθώς επίσης και τα ισομερή, τα επίπεδα του θορύβου και τους δείκτες συγκράτησης. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST.

Αν ο αναλυτής κρίνει ότι η ταυτοποίηση του συστατικού στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη δεν είναι καλή, τότε μπορεί να επιστρέψει στην επιλεγμένη κορυφή του χρωματογραφήματος. Μέσω της εντολής **Manual Integration**, να διορθώσει τα όρια της κορυφής αυτής και να επαναλάβει τη διαδικασία μέχρις ότου να πετύχει το καλύτερο δυνατό φάσμα του συστατικού. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα συστατικά του δείγματος.

Τέλος, μετά τη διαδικασία προσδιορισμού του κάθε συστατικού, το σύνολο των δεδομένων αποθηκεύτηκε σε μια νέα βιβλιοθήκη, ως ένα αρχείο **Library**. Έτσι ώστε, αργότερα τα δεδομένα αυτά, να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποσοτικό τους προσδιορισμό. Επίσης, τα δεδομένα των δειγμάτων αποθηκεύτηκαν σε ένα αρχείο **CEF**, το οποίο περιλάμβανε τα δεδομένα για το όνομα του κάθε συστατικού, τον χρόνο έναρξης των κορυφών του κάθε συστατικού, το ιόν (m/z) του κάθε συστατικού και τα δεδομένα του φάσματος MS για το κάθε συστατικό. Τα δεδομένα αυτά μπορούν επίσης να αποθηκευτούν και ως excel/PDF αρχεία.

Για να αποθηκευτούν τα δεδομένα των δειγμάτων σε ένα αρχείο CEF, ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικά, ο αναλυτής θα πρέπει να μεταφερθεί στο παράθυρο **MS Spectrum Results** και να επιλέξει την εντολή **Create Compound from Each Selected Spectrum**. Στη συνέχεια, προκύπτει ένα νέο παράθυρο, όπου ο αναλυτής επιλέγει την εντολή **Add/Edit Manual Identification** ώστε να δώσει το κατάλληλο όνομα στο κάθε συστατικό. Τέλος, με την βοήθεια των εντολών **Copy to Clipboard** και **New Compound** πραγματοποιείται η ολοκλήρωση της εργασίας, πατώντας την εντολή **Paste** πάνω στο φάσμα που έχει προκύψει απ' τη βιβλιοθήκη.



Εικόνα 6. 21: Βιβλιοθήκη των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που δημιουργήθηκε μετά την ποιοτική επεξεργασία των μεσαίων πετρελαϊκών κλασμάτων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι, η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε για τρεις λόγους: αρχικά για να βρεθούν όλα τα συστατικά του κάθε δείγματος, στη συνέχεια να βρεθούν τα φάσματά τους και τέλος να τοποθετηθούν τα φάσματα αυτά σε μια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη επικεντρωμένη στα αρωματικά συστατικά που έχουν τα μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα, ώστε να πραγματοποιηθεί στη συνέχεια η ποσοτική ανάλυση των συστατικών αυτών.

6.3.4 Ποσοτική Ανάλυση (Quantitative Analysis)

Το τελευταίο στάδιο αυτής της πειραματικής εργασίας, ήταν η ποσοτική αξιολόγηση των κανονικών αλκανίων, των πολυαρωματικών και των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών συστατικών των δειγμάτων (diesel και jet). Για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες και τους βασικούς πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες υπήρχε πρότυπο ενώ, για τους αλκυλιωμένους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες δεν υπήρχε κάποιο πρότυπο αναφοράς.

Για την ποσοτική αξιολόγηση των δειγμάτων, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα της **Agilent, Mass Hunter Quantitative Analysis**. Το πρόγραμμα αυτό δίνει την δυνατότητα στον αναλυτή να πάρει πληροφορίες σχετικά με την επιλογή της κορυφής του κάθε συστατικού, τον υπολογισμό του εμβαδού της κορυφής αυτής, καθώς και τη συγκέντρωση του κάθε συστατικού.

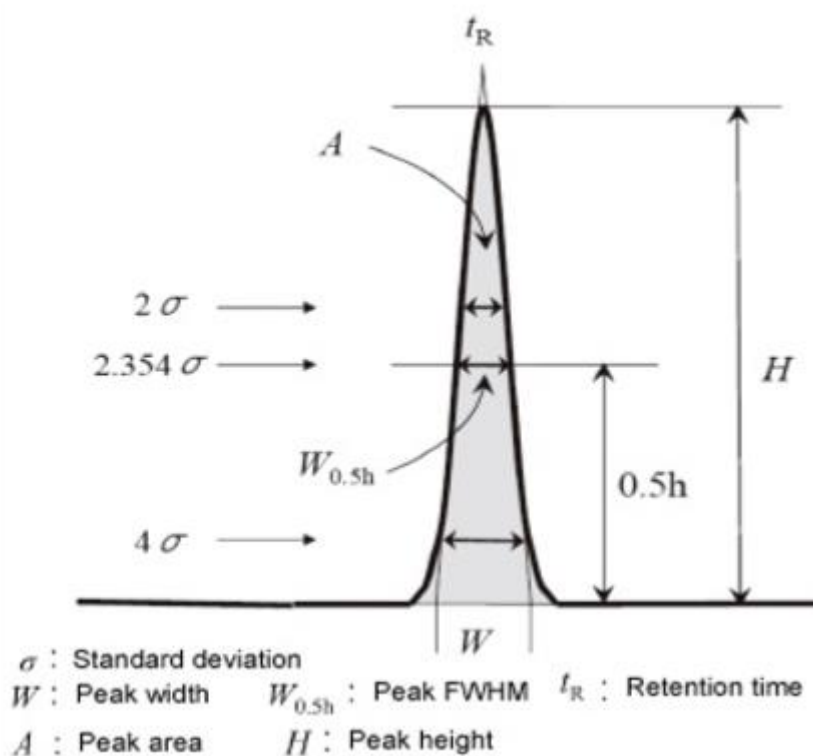
Η στιγμιαία συγκέντρωση του αναλυτή (\bar{q}_i) είναι συνάρτηση του χρόνου και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\bar{q}_i = \frac{1}{\Delta t} \times \int_{t_1}^{t_2} q_1 \times dt \quad (6.1)$$

Δεδομένου ότι η στιγμιαία μέση συγκέντρωση της μάζας του αναλυτή, $\bar{q}_{i,z}$ δίνεται από τη σχέση $\frac{m_{iM}}{\Delta V_{M,z}}$ και $\bar{q}_i = \frac{m_i}{F_{\Delta t}}$, όπου m_i είναι η συγκέντρωση της μάζας του αναλυτή και $F_{\Delta t}$, ο όγκος των συστατικών που εξέρχονται από τη στήλη εντός του χρονικού διαστήματος έκλουσης της αντίστοιχης ζώνης. Έτσι, προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$m_i = F \times \int_{t_2}^{t_1} q_i(t) dt \quad (6.2)$$

Όπου, t_1, t_2 είναι τα αρχικά και τα τελικά σημεία του χρόνου έκλουσης του κάθε συστατικού από τη στήλη. Η εξίσωση αυτή έχει σημαντικό ρόλο διότι καθορίζει την ποσότητα του αναλυτή που πρόκειται να ανιχνευθεί από τον χρωματογραφικό αναλυτή. [40]



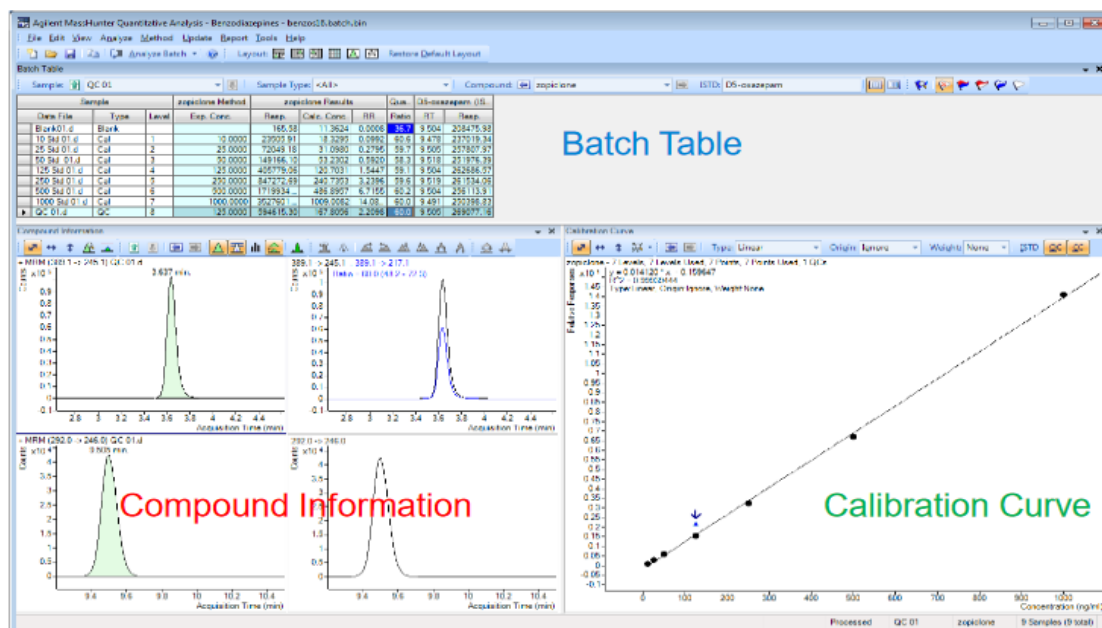
Εικόνα 6. 22: Αναλυτική απεικόνιση των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν μια κορυφή, η οποία ακολουθεί την Γκαουσιανή κατανομή.

Επίσης, ο υπολογισμός μιας κορυφής δίνεται από την Γκαουσιανή κατανομή:

$$A = \int_{x_1}^{x_2} y(x) dx = h \times \sigma_x \times \sqrt{(2\pi)} \quad (6.3) [40]$$

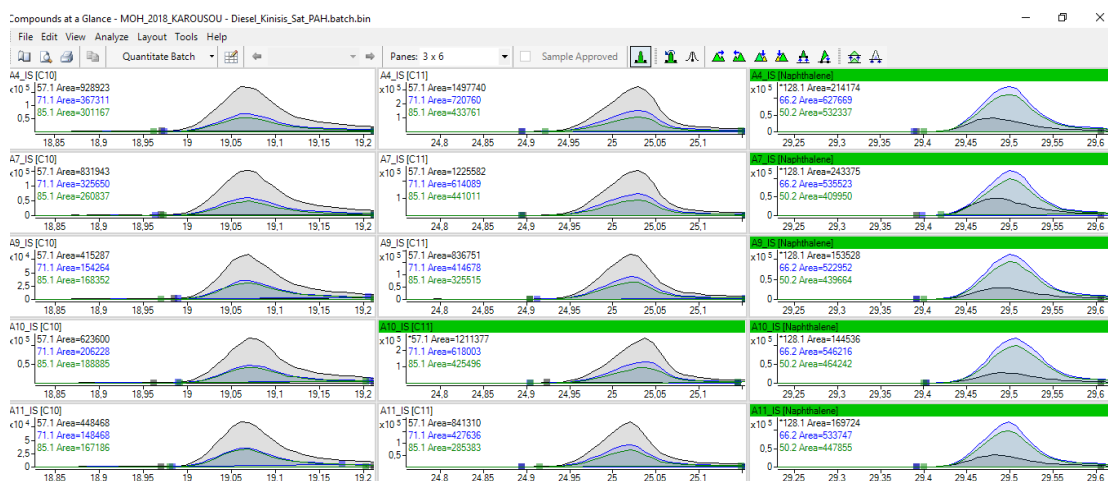
Όπου, σ_x είναι η διαμήκης απόκλιση της καμπύλης και h το ύψος της κορυφής. Ωστόσο, η μαθηματική εξίσωση αυτή, περιγράφει μόνο τις καλύτερες μορφές κορυφών, χωρίς επιμήκεις ουρές, θόρυβο και άλλες διαταραχές. Για τον λόγο αυτόν, η χρήση της παραπάνω εξίσωσης δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των διαφόρων συστατικών. Έτσι, μέσω της ποιοτικής ανάλυσης που περιγράφηκε παραπάνω, δημιουργήθηκε μία καλή μέθοδος, η οποία βοήθησε στην σωστή ποσοτικοποίηση των συστατικών. Πιο κάτω, στην εικόνα (Εικόνα 6.23), παρατίθενται τα επιμέρους μέρη του

προγράμματος Mass Hunter Quantitative Analysis, όπου πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών όλων των δειγμάτων:



Εικόνα 6. 23: Τα βασικά μέρη που αποτελούν το πρόγραμμα Mass Hunter Quantitative Analysis

Το λογισμικό ποσοτικής ανάλυσης, Mass Hunter Quantitative Analysis, αρχικά επιλέγει αυτομάτως τις κορυφές σύμφωνα με τον λόγο μάζα/φορτίο (m/z) και τους χρόνους κατακράτησης. Παρ' όλα αυτά, περιλαμβάνει επίσης μια εντολή για τη χειροκίνητη διόρθωση των περιοχών της κορυφής, που ονομάζεται **Manual Integration**. Επίσης, μέσω της εντολής **Compound at a glance**, πραγματοποιείται ένας γρήγορος έλεγχος για το αν έχει γίνει σωστά η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των συστατικών όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν (Εικόνα 6.24).



Εικόνα 6. 24: Παράθεση συστατικών μέσω της εντολής Compounds at a glance

Τα δείγματα με τα αντίστοιχα συστατικά τους, τοποθετήθηκαν σε ένα αρχείο που ονομάζεται **Batch Bin**. Για την ποσοτική ανάλυση των συστατικών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι. Η πρώτη μέθοδος, χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική

ανάλυση των κανονικών αλκανίων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, για τους οποίους υπήρχε πρότυπο. Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε **Sat_PAH_method**. Η δεύτερη μέθοδος, χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική ανάλυση των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, για τους οποίους δεν υπήρχε κάποιο πρότυπο. Η μέθοδος αυτή ονομάστηκε **Alkyl_PAH_method**.

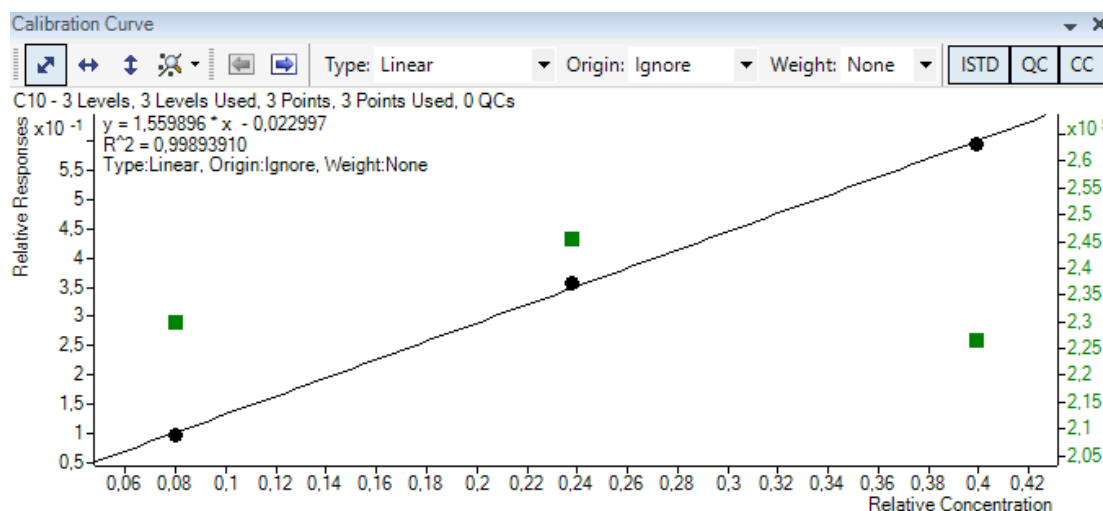
Στην παρακάτω εικόνα, παρατίθεται ένας ενδεικτικός πίνακας των συστατικών, των δειγμάτων diesel κίνησης, όπως αυτά εμφανίζονται στο **Batch Table** του προγράμματος, Mass Hunter Quantitative Analysis.

Batch Table																			
Sample: A4_JS			Sample Type: <All>			Compound: C10			ISTD: C12026										
Compound Method		A4_JS			A7_JS			A9_JS			A10_JS			A11_JS			B1_JS		
Name	RT	Final Conc.	Accuracy	RT	Final Conc.	Accuracy	RT	Final Conc.	Accuracy	RT	Final Conc.	Accuracy	RT	Final Conc.	Accuracy	RT	Final Conc.	Accuracy	
C10	19.060	50.4030		19.069	57.3887		19.069	29.4773		19.069	39.6572		19.060	28.9454		19.105	102.9230		
C11	25.029	71.2194		25.029	66.3458		25.020	42.2585		25.038	61.3464		25.020	42.3718		25.065	112.4039		
C12	30.427	77.0313		30.436	92.2775		30.427	66.5052		30.445	105.2925		30.418	64.4620		30.454	116.4535		
C13	35.334	83.5885		35.334	99.7356		35.334	99.9626		35.361	134.2336		35.316	79.9102		35.352	114.7440		
C14	39.857	97.8003		39.857	103.0752		39.866	117.8604		39.884	147.3224		39.848	96.6972		39.857	112.3054		
C15	44.077	97.2758		44.077	124.1862		44.086	126.2138		44.104	159.4615		44.059	106.6258		44.068	96.2687		
C16	48.030	96.3956		48.039	109.9389		48.048	109.8296		48.065	141.5051		48.030	102.8574		48.021	82.6951		
C17	51.768	93.8153		51.766	112.3760		51.777	104.7309		51.795	132.0403		51.768	95.5040		51.750	77.9072		
Pr	51.973	33.2685		51.973	40.5578		51.962	38.7699		52.000	55.7094		51.973	34.2505		51.938	13.6703		
C18	55.310	75.6198		55.319	87.2560		55.310	78.9056		55.328	103.3416		55.310	82.0369		55.292	63.4140		
Ph	55.631	34.4932		55.649	42.4985		55.649	38.8389		55.658	55.4597		55.640	39.2744		55.613	21.7345		
C19	58.674	63.1782		58.683	77.6726		58.683	70.5286		58.692	87.0889		58.683	72.4764		58.665	56.7448		
C20	61.886	50.1631		61.894	61.3464		61.886	53.9056		61.895	68.2469		61.886	55.5226		61.868	45.1956		
C21	65.000	58.9109		64.874	5.3013		64.874	6.3805		64.892	7.6089		64.857	4.5789		64.946	44.4766		

Εικόνα 6. 25: Πίνακας των συστατικών των diesel κίνησης στο Batch Table του προγράμματος

Η άγνωστη συγκέντρωση κάθε ένωσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία είναι η γραμμή τάσης των γνωστών συγκεντρώσεων σε σχέση με τις αποκρίσεις τους για κάθε μεμονωμένη ένωση. Πιο συγκεκριμένα, η καμπύλη βαθμονόμησης αποτελεί μια γραμμική εξίσωση της μορφής $y=ax+b$ (ή αλλιώς $Concentration = a \times Area + b$) και υπολογίζει τη σχετική συγκέντρωση του κάθε συστατικού σύμφωνα με τα δεδομένα της περιοχής της αντίστοιχης κορυφής.

Το Area που μπαίνει στον παραπάνω τύπο αποτελεί το εμβαδόν του κάθε συστατικού των δειγμάτων που αναλύθηκαν και έχει διορθωθεί με βάση το εσωτερικό πρότυπο και την εξίσωση του εσωτερικού προτύπου.



Εικόνα 6. 26: Καμπύλη βαθμονόμησης κανονικού δεκανίου (C10)

Τα δεδομένα για τις καμπύλες βαθμονόμησης και τα εσωτερικά πρότυπα (IS), που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική μέθοδο, ελήφθησαν από την ίδια βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε στη συνδυασμένη τεχνική GC-MS.

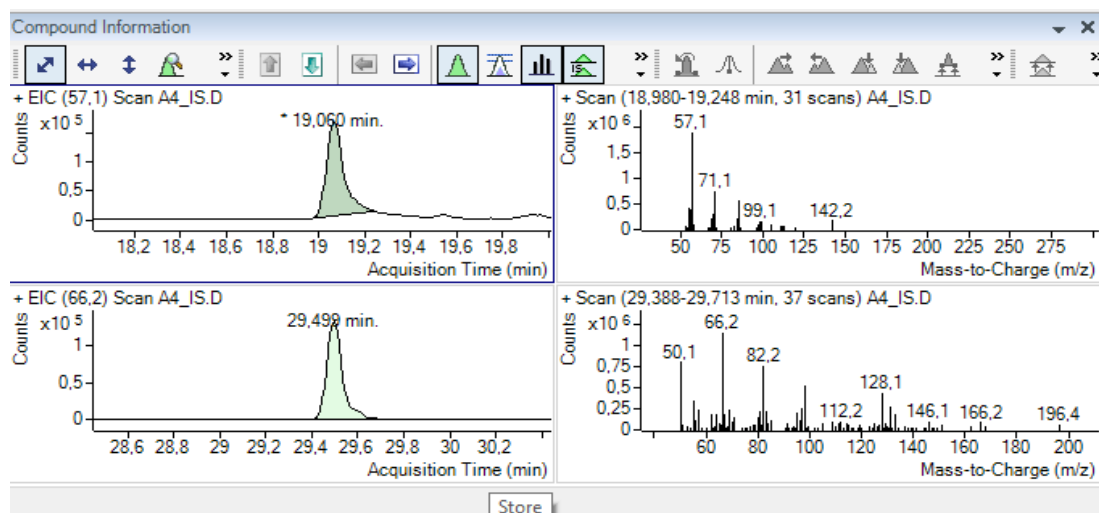
Αναλυτικότερα, όσον αφορά το εσωτερικό πρότυπο (internal standard, IS), που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων, τοποθετήθηκαν 15μL σε 0,5ml δείγματος. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Το μίγμα αυτό περιείχε πέντε διαφορετικά συστατικά στις παρακάτω συγκεντρώσεις:

- Δωδεκάνιο με δευτέρια (nC12-d26), 2007 ppm
- Δεκαεξάνιο με δευτέρια (nC16-d34), 1993 ppm
- Φλουορο-ναφθαλένιο (1-Fluoronaphthalene), 24 ppm
- Φλουορο-φαινανθρένιο (3-Fluorophenanthrene), 24 ppm
- Φλουορο-χρυσένιο (3-Fluorochrysene), 24 ppm

Γενικά, χρησιμοποιήθηκε εσωτερικό πρότυπο που περιείχε αντίστοιχα συστατικά με αυτά των άγνωστων δειγμάτων. Τα παραπάνω συστατικά χρησιμοποιήθηκαν διότι, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες και τα αρωματικά αποτελούν ενώσεις που περιμένουμε στα πετρελαιοειδή.

Το δευτέριο αποτελεί ισότοπο του υδρογόνου και τοποθετήθηκε στη θέση του υδρογόνου προκειμένου τα συστατικά του εσωτερικού προτύπου να βγαίνουν σε διαφορετικούς χρόνους από τα συστατικά του δείγματος. Αυτό γίνεται προκειμένου, να μην υπάρχει κάποια ανάμιξη με τα άγνωστα συστατικά του δείγματος και να πραγματοποιείται σωστά ο ποσοτικός τους προσδιορισμός. Για τον ίδιο λόγο, τοποθετήθηκαν σε κάποια σημεία των συστατικών ναφθαλένιο, χρυσένιο και φαινανθρένιο, φθόρια αντί για υδρογόνα. Το μόριο του φθορίου έχει διαφορετική μάζα απ' το υδρογόνο και επομένως "σπάει" σε διαφορετικά θραύσματα και κατ' επέκταση βγαίνει σε διαφορετικούς χρόνους. Έτσι, δεν υπάρχει κίνδυνος ανάμιξης των συστατικών.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6.27), στο επάνω μέρος της φαίνεται, η κορυφή του κανονικού δεκανίου (C10) του δείγματος A_4 (diesel κίνησης) και δίπλα το αντίστοιχο φάσμα. Ακριβώς από κάτω φαίνεται, το εσωτερικό πρότυπο με το οποίο ποσοτικοποιήθηκε το συστατικό αυτό και το αντίστοιχο φάσμα. Σύμφωνα με το χρόνο έκλουσης και τα ιόντα του φάσματος αυτού του συστατικού, καθώς και τη βοήθεια της μεθόδου που έχει φτιαχτεί από την ποιοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, συμπεραίνουμε ότι το συστατικό αυτό είναι το κανονικό δεκάνιο (C10).



Εικόνα 6. 27: Πληροφορίες από την ποσοτικοποίηση του κανονικού δεκανίου (C10)

Επιπλέον, προκειμένου να βρεθεί η ακριβής ποσότητα ενός συστατικού σε ppm, θα πρέπει να έχει γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου. Για τον λόγο αυτόν πριν την ανάλυση έχει τοποθετηθεί ένα πρότυπο μίγμα που περιέχει όλους τους κανονικούς υδρογονάνθρακες από το C10 μέχρι το C35 και τους βασικούς πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Έτσι, έγινε δυνατή η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των συστατικών. Από την επεξεργασία των παραπάνω δεδομένων με τη βοήθεια της ποσοτικής ανάλυσης, ποσοτικοποιήθηκαν τα συστατικά όλων των προς ανάλυση δειγμάτων.

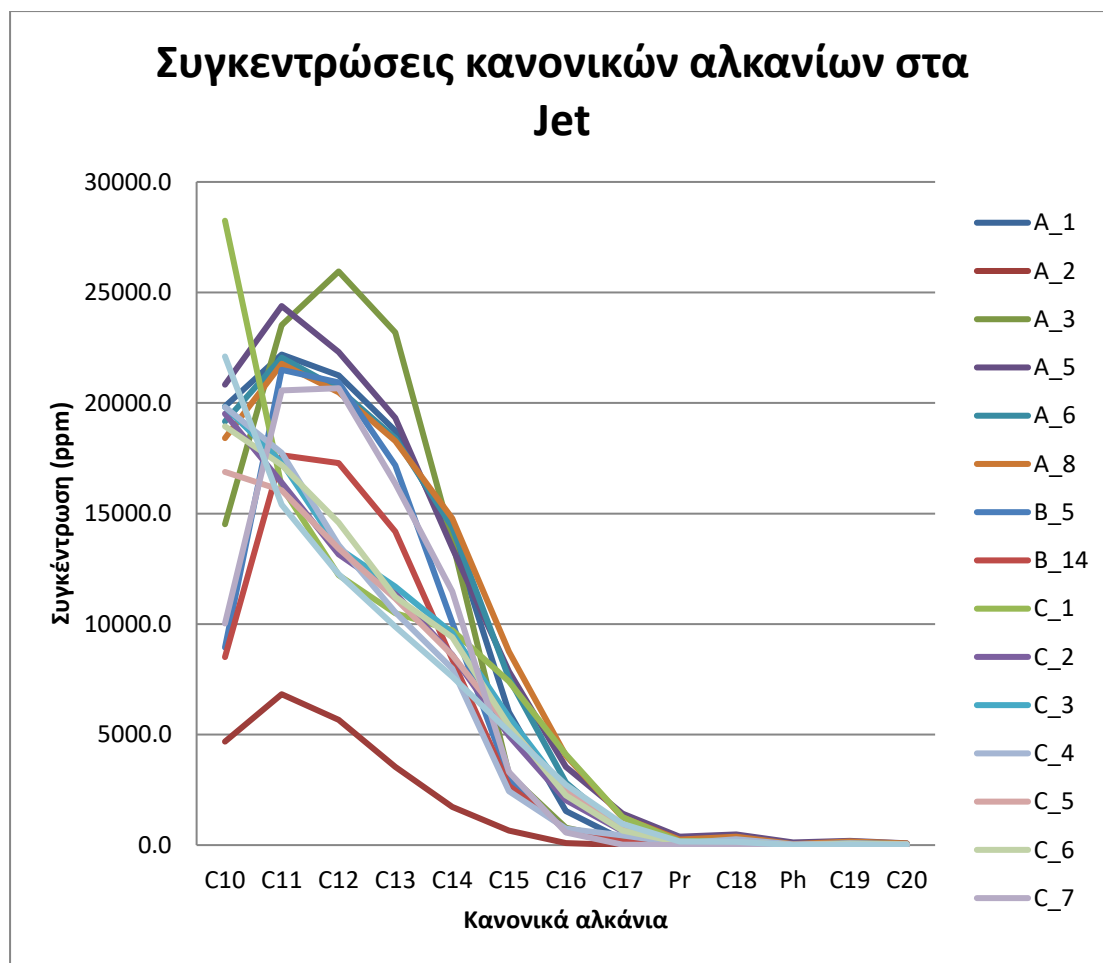
Αρχικά, από την ποσοτική ανάλυση των κανονικών αλκανίων και των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων προέκυψαν κάποια δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις τους στα διαλύματα που αναλύθηκαν στο GC-MS. Τα δεδομένα που προέκυψαν παρατίθενται αναλυτικά στους πίνακες που βρίσκονται στο παράρτημα της διπλωματικής εργασίας. Ωστόσο, σκοπός ήταν να βρεθεί η συγκέντρωση αυτών των συστατικών σε όλη την έκταση των δειγμάτων Diesel και Jet αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της παρακάτω πράξης:

$$C_{\text{συστατικού στο δείγμα}} [\text{ppm}] = \frac{V_{\text{hexane}} [\text{ml}] \cdot C_{\text{συστατικού στο διάλυμα}} [\text{ppm}]}{1000 [\text{ml διάλυματος}]} \cdot \frac{1000 [\text{gr δείγματος}]}{m_{\text{δείγματος}} [\text{gr}]} \quad (6.4)$$

Όπου, $m_{\text{δείγματος}}$ η μάζα του κάθε δείγματος και V_{hexane} ο όγκος του προστιθέμενου στο μίγμα διαλύτη (καθαρό εξάνιο). Οι συγκεντρώσεις των συστατικών που προέκυψαν στα δείγματα Diesel και Jet ήταν σε ppm.

Έτσι, προέκυψαν τα εξής διαγράμματα:

- Για τα δείγματα Jet οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 1: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Jet

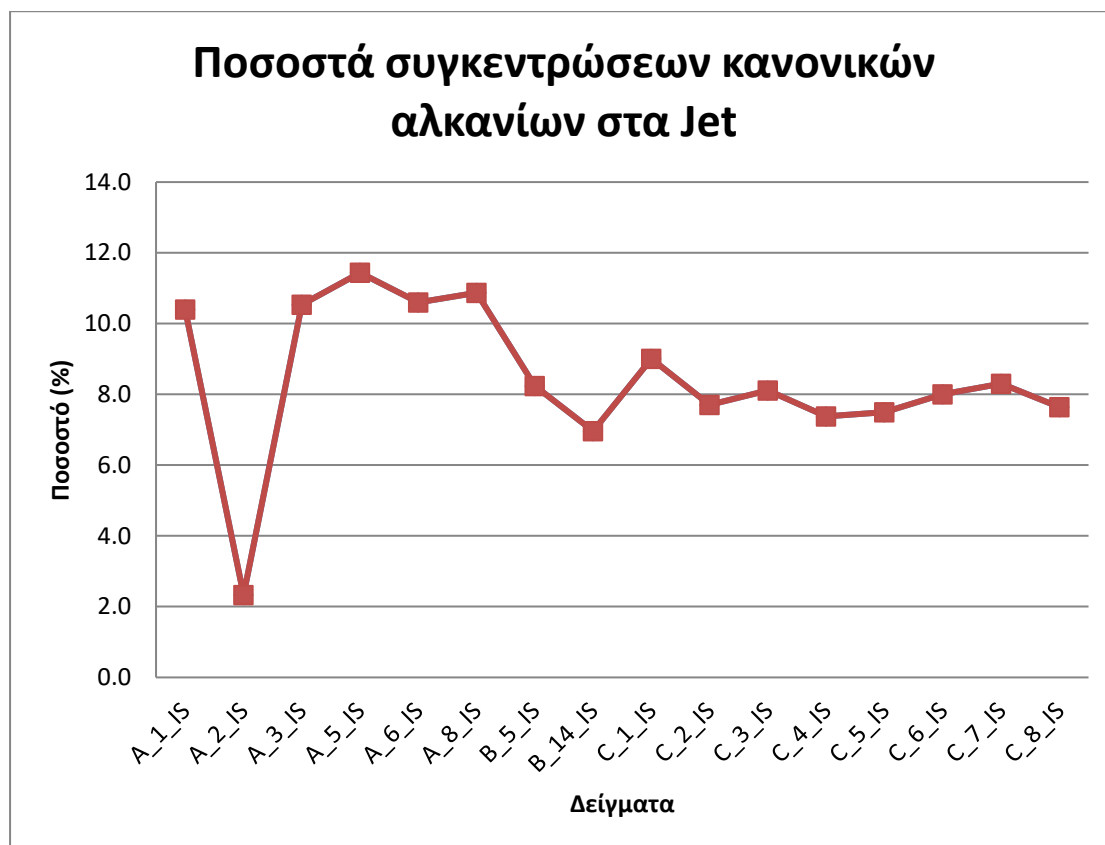
Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, τα δείγματα Jet χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ορισμένα δείγματα Jet περιέχουν και πιο ελαφριούς κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Αυτός ο διαχωρισμός έγινε αντιληπτός και στα χρωματογραφήματα των δειγμάτων αυτών που παρατίθενται στην παραπάνω ενότητα. Στην μία κατηγορία φαίνεται να ανήκουν τα δείγματα: A_1, A_2, A_3, A_5, A_6, A_8, B_5, B_14, C_2. Αντίθετα, την άλλη κατηγορία απαρτίζουν τα δείγματα: C_1, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8.

Το δείγμα A_2 φαίνεται να έχει αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων. Το δείγμα αυτό ανήκει στην κατηγορία των JP5, με αποτέλεσμα να έχει διαφορετικές ιδιότητες και συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα Jet.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των ποσοστών συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων στα δείγματα Jet. Σκοπός ήταν να έχει ο αναλυτής μια πιο τεκμηριωμένη άποψη σχετικά με τη μελέτη των δειγμάτων αυτών. Τα ποσοστά των συγκεντρώσεων υπολογίστηκαν σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$A(\%) = \frac{\sum C_{\text{δείγματος}}[\text{ppm}]}{10000[\text{ppm}]} \quad (6.5)$$

Όπου, Α το συνολικό ποσοστό των κανονικών αλκανίων του κάθε δείγματος ως προς 10000 ppm. Έτσι, έπειτα από τους απαραίτητους υπολογισμούς προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα:

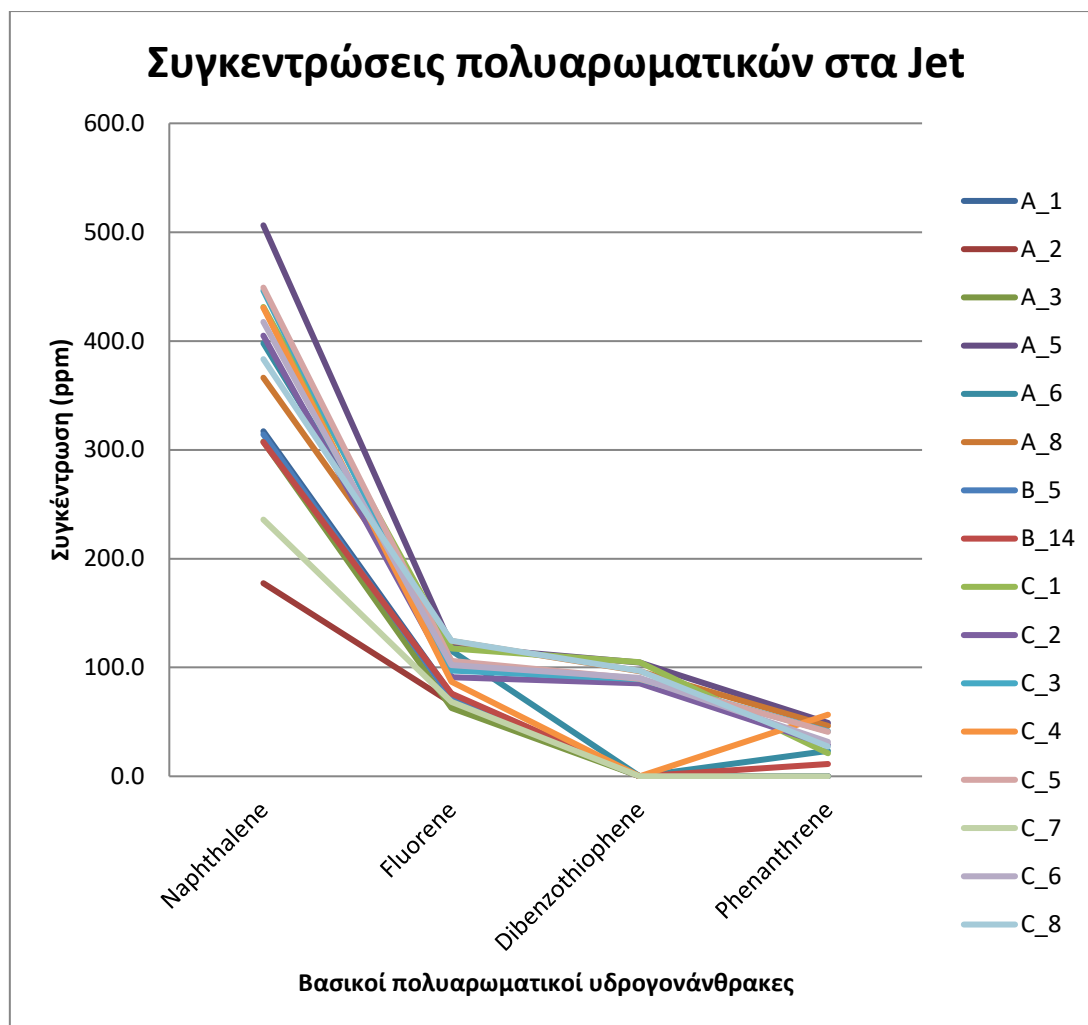


Διάγραμμα 6. 2: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα Jet

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται να ξεχωρίζει το ποσοστό συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων στο δείγμα A_2. Αυτό γίνεται αντιληπτό και στο Διάγραμμα 6.1.

Σε επόμενη φάση, με ανάλογο τρόπο έγινε η επεξεργασία των βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs), στα δείγματα Jet.

- Για τα δείγματα Jet οι συγκεντρώσεις των βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 3: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα Jet

Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη φαίνεται να ξεχωρίζουν τα δείγματα: A_1, A_2, A_3, A_6, B_5, B_14, C_4 και C_7. Αυτό συμβαίνει διότι τα δείγματα αυτά έχουν μηδενική συγκεντρωσή διβενζοθειοφαινίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα αυτά προέρχονται από διαφορετικές δεξαμενές του διυλιστηρίου που πιθανόν δεν έχουν διβενζοθειοφαινίο.

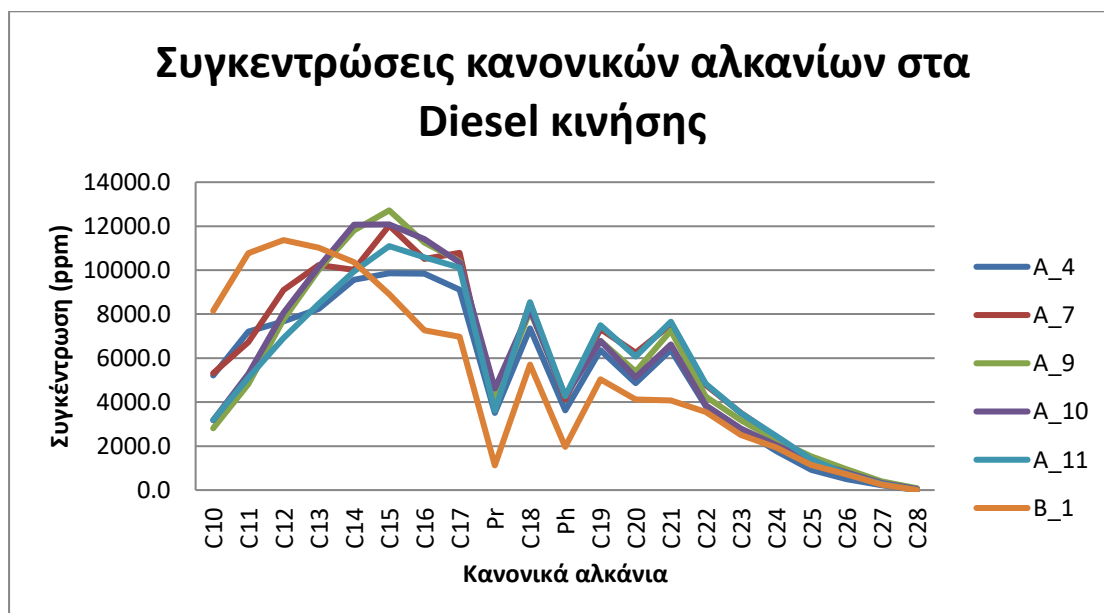
Αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των ποσοστών συγκεντρώσεων των παραπάνω πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα Jet. Έτσι, προέκυψε το εξής διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 4: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα Jet

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι, το συνολικό ποσοστό των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων για το κάθε δείγμα ξεχωριστά κυμαίνεται από 0,02 έως 0,08 %. Οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός των προδιαγραφών.

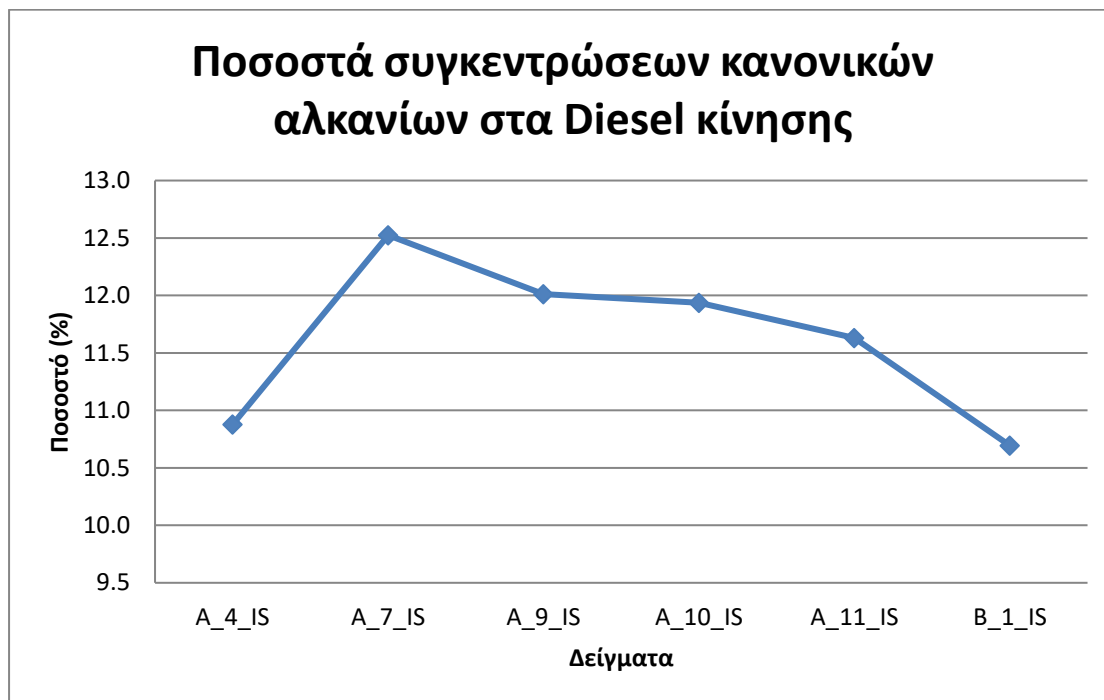
- Για τα δείγματα diesel κίνησης οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 5: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Diesel κίνησης

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, οι συγκεντρώσεις του δείγματος που ξεχωρίζουν είναι αυτές του δείγματος B_1. Αυτό φαίνεται και από τη μελέτη των χρωματογραφημάτων των δειγμάτων αυτών που πραγματοποιήθηκε στην πιο πάνω ενότητα. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα B_1 δεν ανήκει στην κατηγορία των Bio-diesel που ανήκουν τα υπόλοιπα πέντε δείγματα.

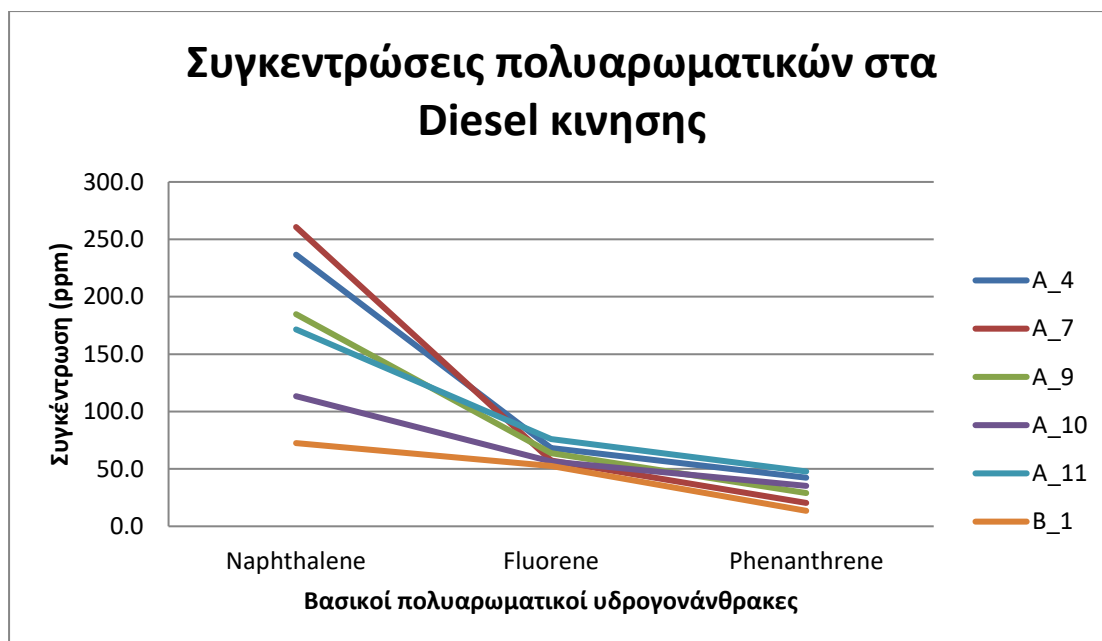
Έπειτα από τους απαραίτητους υπολογισμούς προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα με τα ποσοστά συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων στα diesel κίνησης:



Διάγραμμα 6. 6: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα diesel κίνησης

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται να ξεχωρίζουν τα ποσοστά των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων στα δείγματα A_4 και B_1. Αυτό συμβαίνει διότι το δείγμα B_1 δεν ανήκει στην κατηγορία των Bio-diesel και το δείγμα A_4 αποτελεί διεργαστηριακό δείγμα (Round Robin Sample).

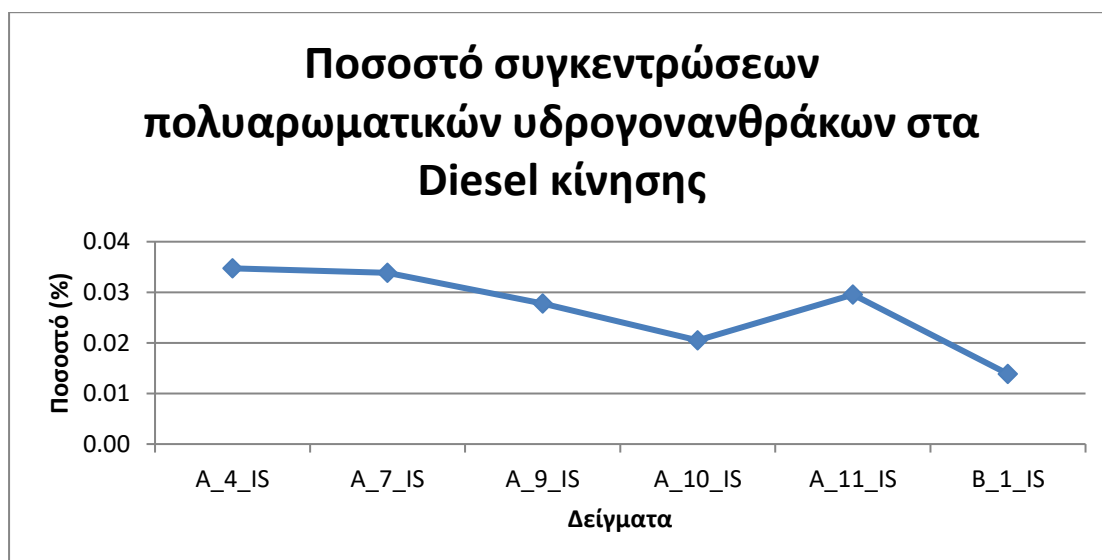
- Για τα δείγματα Diesel κίνησης οι συγκεντρώσεις των βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 7: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα diesel κίνησης

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση των δειγμάτων σχετικά με τη συγκέντρωση του ναφθαλενίου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα αυτά προέρχονται από διαφορετικές μονάδες και δεξαμενές. Τα δείγματα A_9, A_10, A_11 που προέρχονται από τη ίδια δεξαμενή παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια μεταξύ τους.

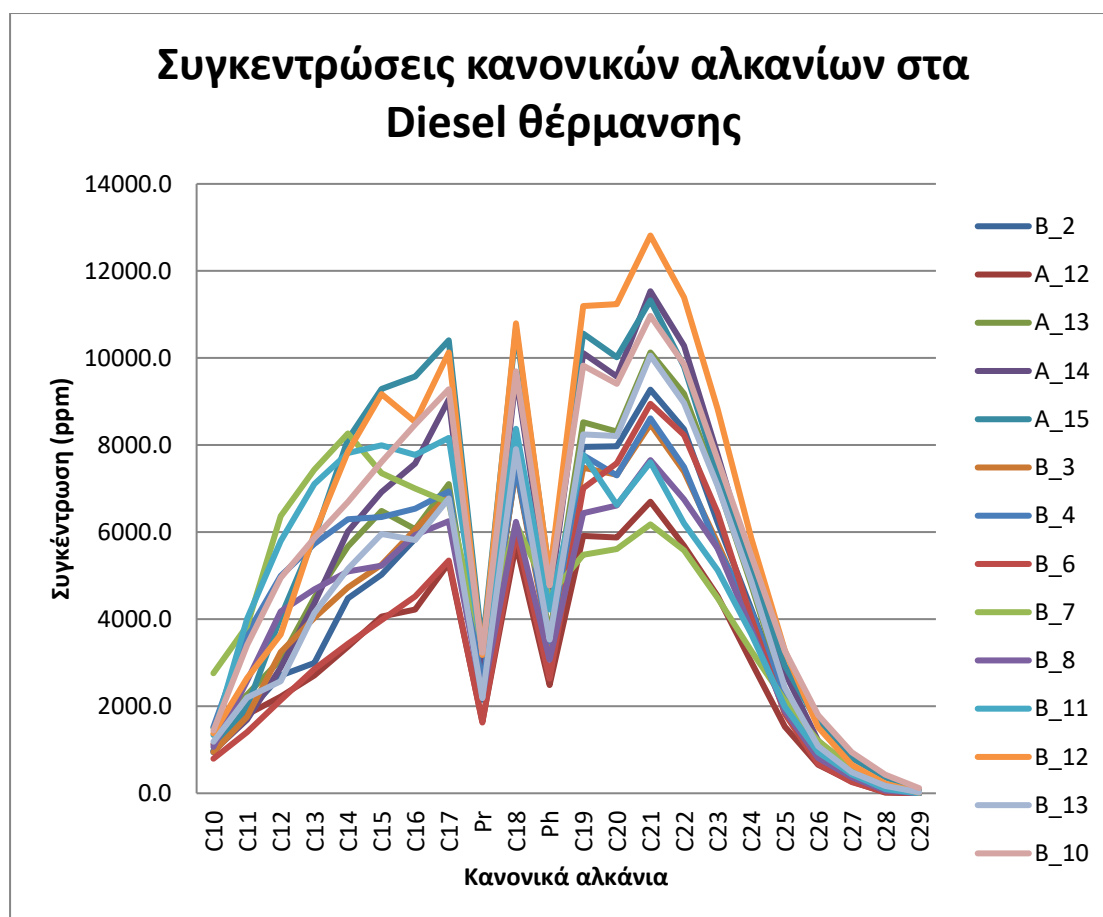
Μετά τον υπολογισμό των ποσοστών συγκεντρώσεων των παραπάνω πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel κίνησης προέκυψε το εξής διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 8: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel κίνησης

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα οι τιμές για το συνολικό ποσοστό των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων για το κάθε δείγμα ξεχωριστά κυμαίνεται από 0,01 έως 0,03 %. Τα ποσοστά αυτά είναι αρκετά χαμηλά και βρίσκονται εντός των προδιαγραφών.

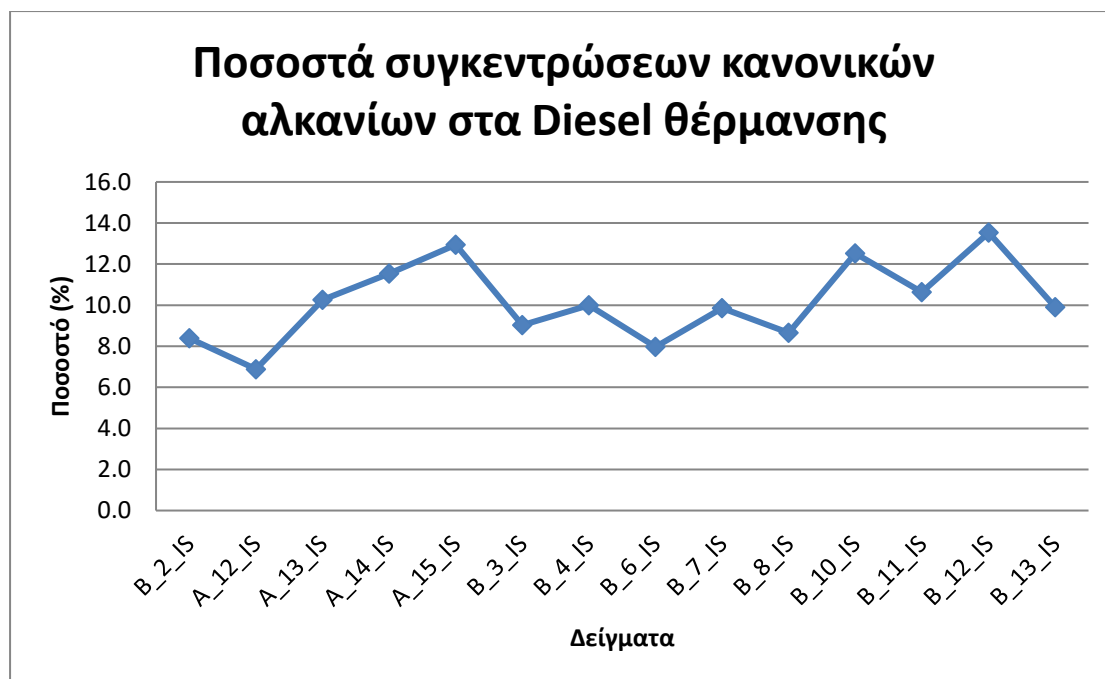
- Για τα δείγματα diesel θέρμανσης οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 9: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων στα δείγματα Diesel θέρμανσης

Τα παραπάνω δείγματα παρουσιάζουν μια ομοιομορφία ως προς τις συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων. Τα κανονικά αλκάνια φτάνουν έως και το C29 σε ορισμένα δείγματα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

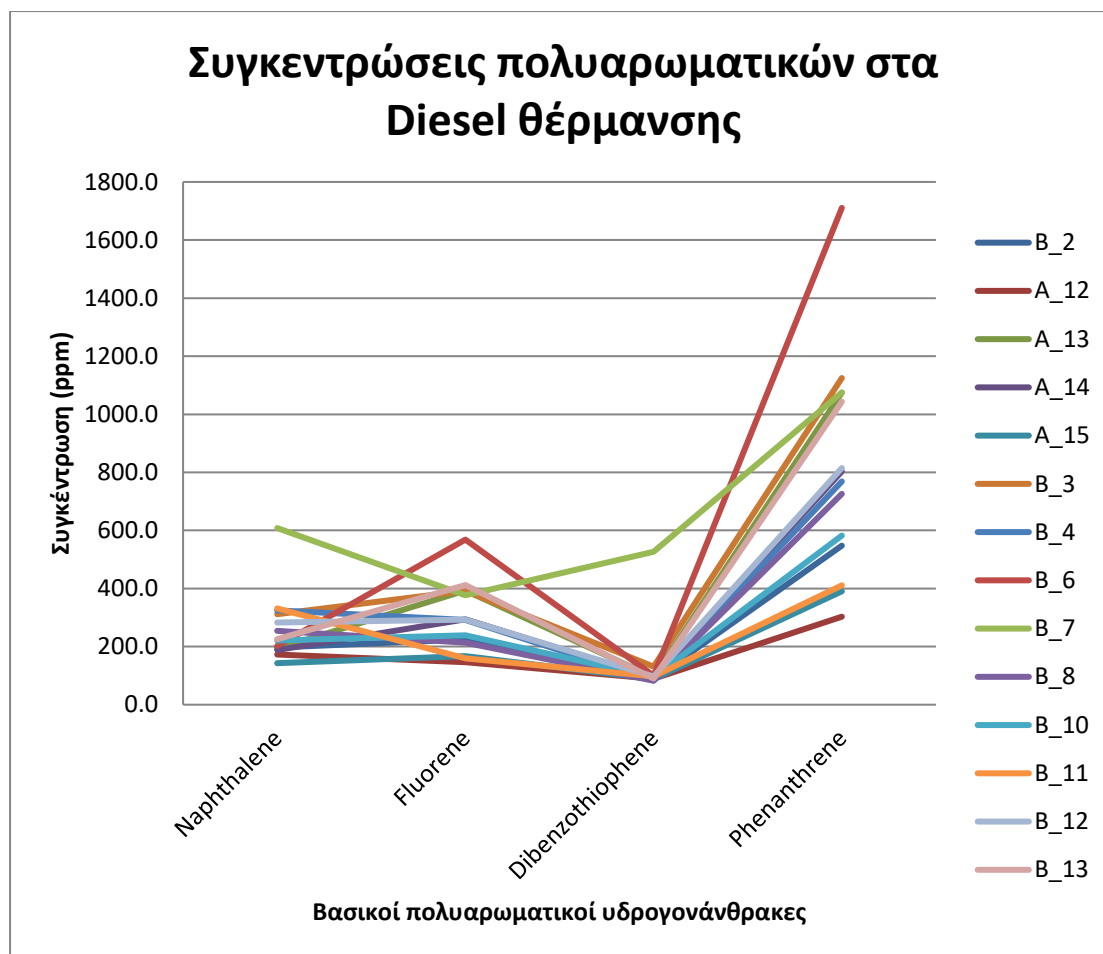
Μετά από τους απαραίτητους υπολογισμούς προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα με τα ποσοστά συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων στα diesel θέρμανσης:



Διάγραμμα 6. 10: Ποσοστά συγκεντρώσεων κανονικών αλκανίων στα δείγματα diesel θέρμανσης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μια ομοιομορφία στο σύνολο των ποσοστών συγκέντρωσης των κανονικών αλκανίων στα δείγματα αυτά, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.9. Τα ποσοστά κυμαίνονται από 6,9 έως 13,5% και είναι εντός των τιμών που ορίζουν οι προδιαγραφές.

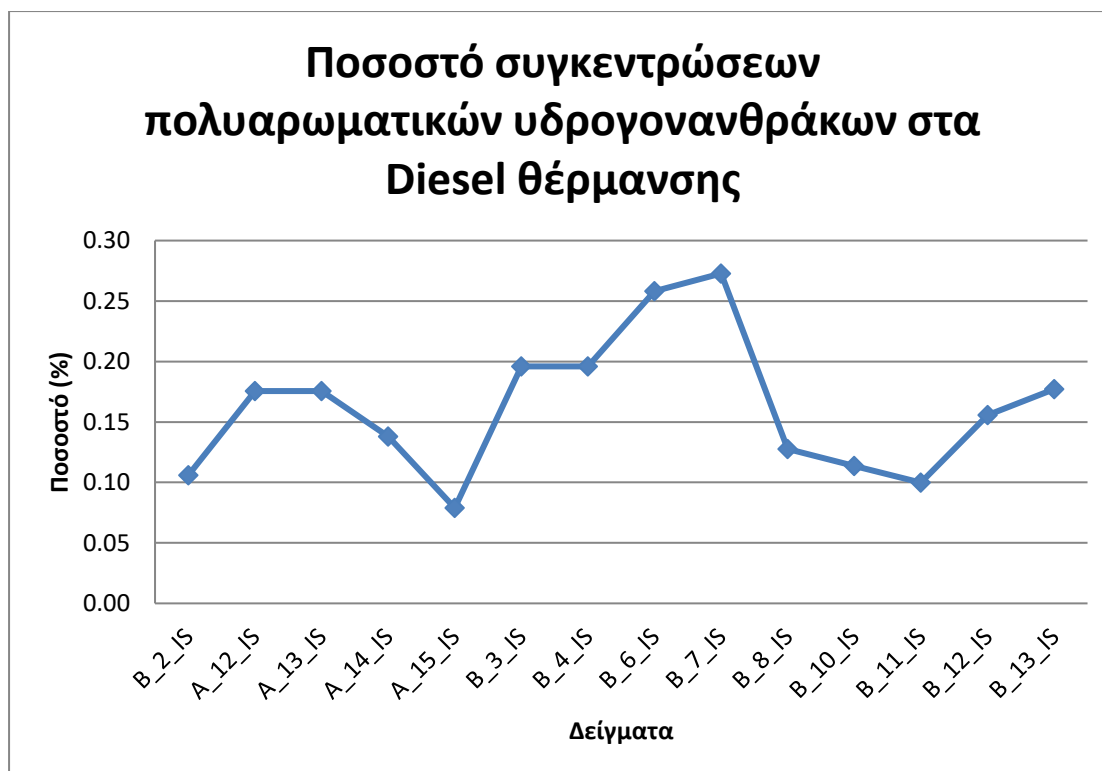
- Για τα δείγματα Diesel θέρμανσης οι συγκεντρώσεις των βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 11: Συγκεντρώσεις βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (parent PAHs) στα δείγματα diesel θέρμανσης

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται έντονη διαφορά στις συγκεντρώσεις των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στο δείγμα B_7 σε σχέση με τα υπόλοιπα diesel θέρμανσης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση ναφθαλενίου, διβενζοθειοφαινίου και φαινανθρενίου σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Επίσης, η συγκέντρωση του φαινανθρενίου στο δείγμα B_6 φαίνεται να είναι αρκετά υψηλή. Παρ' όλα αυτά οι τιμές αυτές κυμαίνονται εντός των τιμών που ορίζουν οι προδιαγραφές.

Τα ποσοστά συγκεντρώσεων των παραπάνω πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel θέρμανσης παρατίθενται στο εξής διάγραμμα:



Διάγραμμα 6. 12: Ποσοστά συγκεντρώσεων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel θέρμανσης

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, οι τιμές των ποσοστών των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων κυμαίνονται από 0,08 έως 0,27 %. Μεταξύ των ποσοστών αυτών υπάρχει απόκλιση, ωστόσο είναι μέσα στο επιτρεπόμενο εύρος που ορίζουν οι προδιαγραφές.

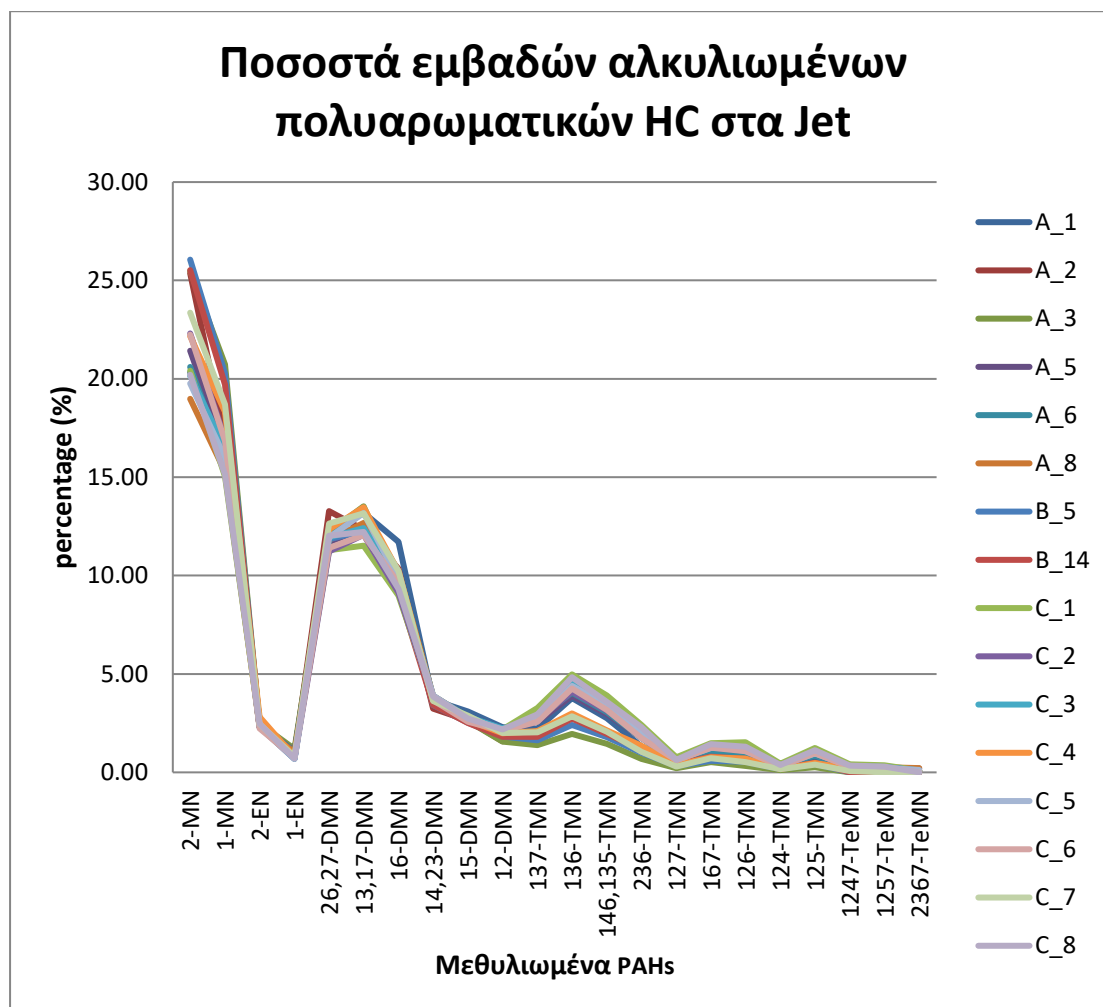
Επιπρόσθετα, στα δείγματα diesel και jet εφαρμόστηκε και μια διαφορετική διαδικασία επεξεργασίας, που δημιουργήθηκε για την μελέτη των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Από την επεξεργασία αυτή ελήφθησαν μόνο τα εμβαδά και όχι οι απόλυτες συγκεντρώσεις τους, καθώς δεν υπήρχε πρότυπο συστατικό για κάθε ένα από αυτά.

Αρχικά, ελήφθησαν τα εμβαδά των κορυφών των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών συστατικών με τη βοήθεια του ίδιου προγράμματος, Agilent, Mass Hunter MS Quantitative Analysis. Στη συνέχεια, για το κάθε συστατικό υπολογίστηκε το συνολικό ποσοστό που κατείχε σε σχέση με τα εμβαδά των υπόλοιπων αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων για τα δείγματα diesel και jet αντίστοιχα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$B(\%) = \frac{E_{\text{συστατικού}}}{\Sigma E_{\text{συστατικών}}} * 100 \quad (6.6)$$

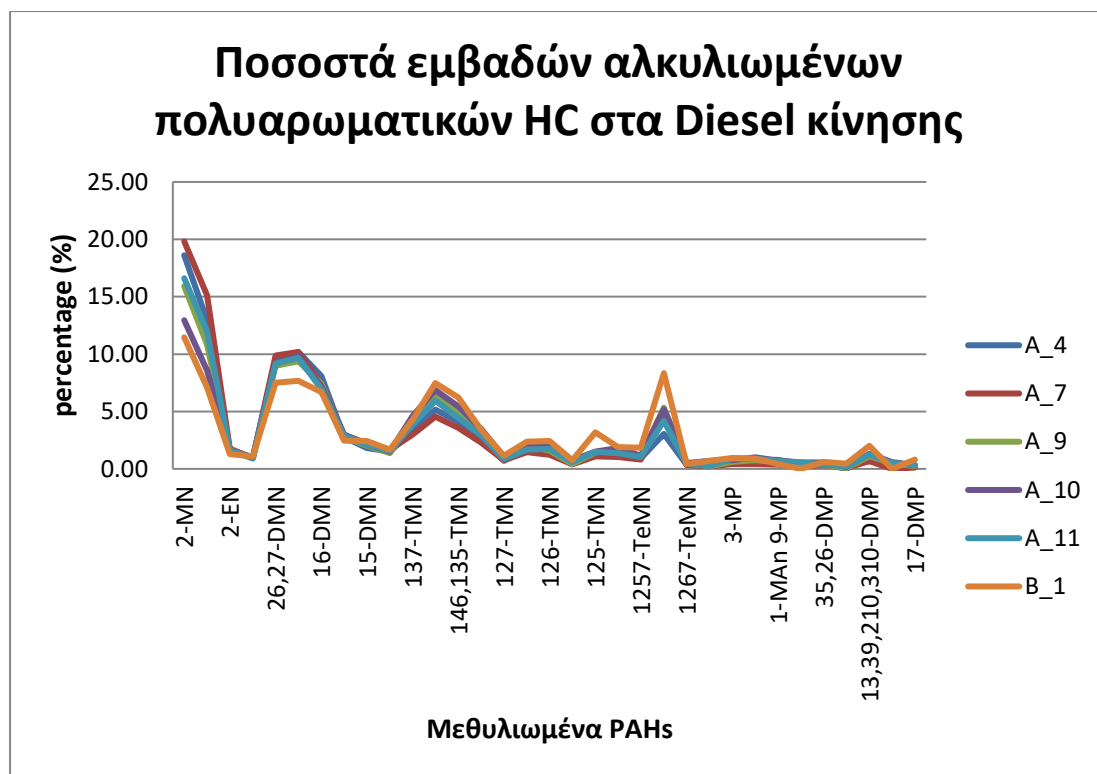
Όπου, $E_{\text{συστατικού}}$ το εμβαδό του κάθε συστατικού και $\Sigma E_{\text{συστατικών}}$ το άθροισμα όλων των εμβαδών των συστατικών για το κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Επομένως, από την ποσοτική ανάλυση των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων προέκυψαν τα εξής ποσοστά όπως παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα:



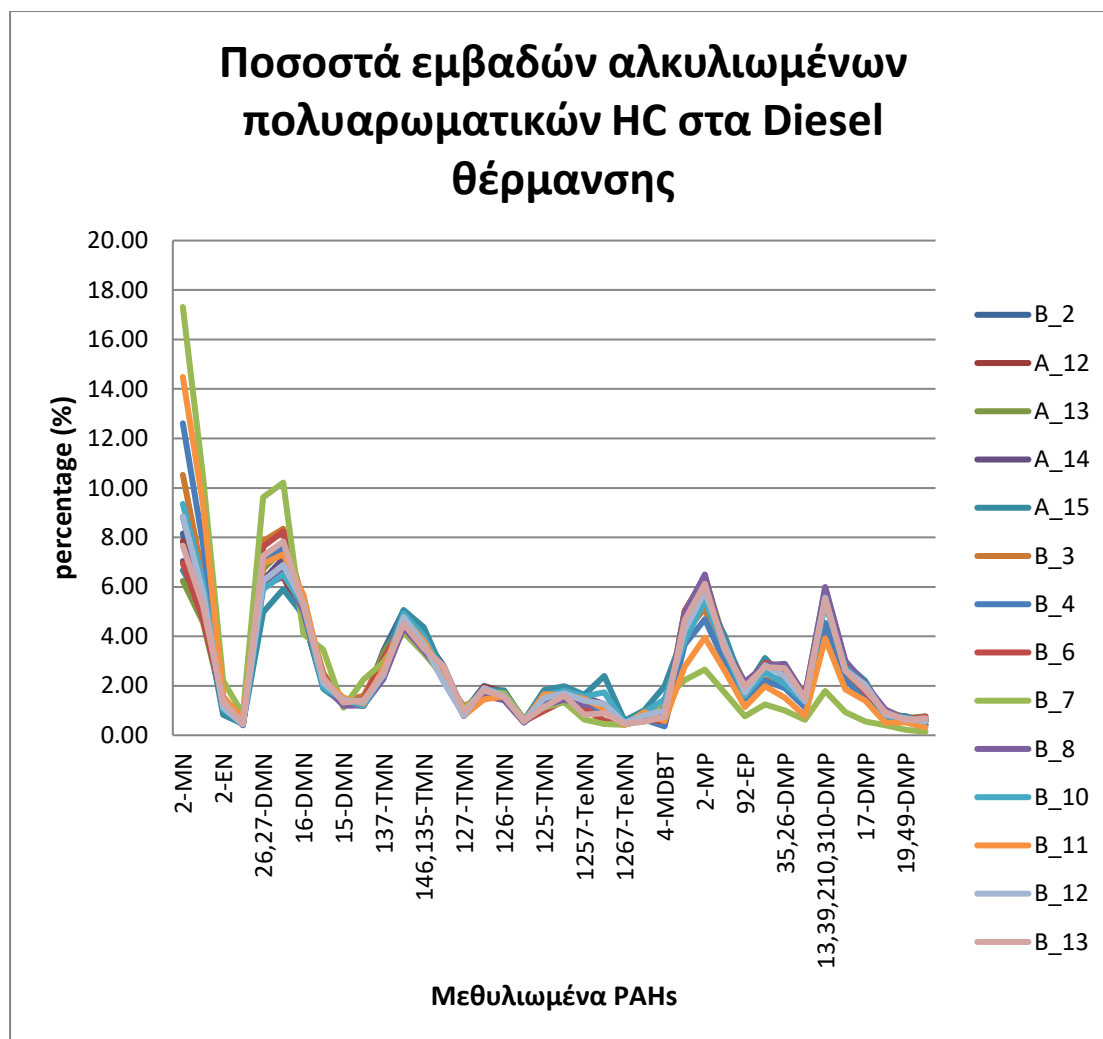
Διάγραμμα 6. 13: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα jet

Αρχικά, για τα δείγματα jet σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση στα ποσοστά εμβადού του συστατικού 2-μεθυλναφθαλένιο (2-MN). Επίσης, το δείγμα A_1 παρουσιάζει μια μικρή απόκλιση στο ποσοστό εμβადού του συστατικού 13,17-διμεθυλναφθαλένιο (13,17-DMN).



Διάγραμμα 6. 14: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel κίνησης

Όσον αφορά το παραπάνω διάγραμμα, όπου απεικονίζονται τα ποσοστά εμβαδών των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα diesel κίνησης, παρατηρείται μια διαφοροποίηση ως προς το δείγμα B_1. Πιο ειδικά, το ποσοστό εμβαδού των συστατικών 26,27- διμεθυλναφθαλένιο (26,27-DMN) και 16-διμεθυλναφθαλένιο (16DMN) βρίσκεται πιο χαμηλά σε σχέση με τα αντίστοιχα στα υπόλοιπα δείγματα, ενώ τα συστατικά 125-τριμεθυλναφθαλένιο (125-TMN) και 2367- τετραμεθυλναφθαλένιο (2367-TeMN) έχουν πιο υψηλά ποσοστά εμβαδών. Η διαφοροποίηση του δείγματος B_1 είναι αναμενόμενη, αφού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν ανήκει στην κατηγορία των bio-diesel που ανήκουν τα υπόλοιπα δείγματα.



Διάγραμμα 6. 15: Ποσοστά αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα δείγματα diesel θέρμανσης

Στο παραπάνω διάγραμμα όπου απεικονίζονται τα ποσοστά εμβαδών των αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων στα diesel κίνησης, παρατηρείται διαφοροποίηση του δείγματος B_7. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα αυτό όπως παρατηρήθηκε στην μελέτη των πολυαρωματικών του υδρογονανθράκων υπήρχε υψηλή συγκέντρωση ναφθαλενίου, διβενζοθιοφαινίου και φαινανθρενίου σε σχέση με τα άλλα δείγματα, κάτι που αιτιολογεί τα υψηλά ποσοστά τιμών που παρουσιάζουν οι αντίστοιχοι μεθυλιωμενοι υδρογονανθρακες. Γενικότερα, τα ποσοστά εμβαδού ορισμένων συστατικών του παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλα εμβαδά, ενώ άλλα σχετικά μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα συστατικά των υπόλοιπων δειγμάτων. Επιπλέον, το δείγμα B_11 παρουσιάζει πιο χαμηλό ποσοστό εμβαδού για το συστατικό 2-μεθυλναφθαλένιο (2-MN).

Γενικότερα, σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν έπειτα από την ποιοτική και ποσοτική επεξεργασία των συγκεντρώσεων των κανονικών αλκανίων και κάποιων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και την επεξεργασία των εμβαδών των κορυφών των αντίστοιχων αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων όλων των δειγμάτων diesel και jet πραγματοποιήθηκε αναλυτικός χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων. Από αυτή την επεξεργασία αντλήθηκαν κάποιες πληροφορίες σχετικά με τις χημικές ενώσεις που περιέχουν τα δείγματα και τις περιεκτικότητες αυτών. Επίσης, με βάση αυτές τις πληροφορίες που προέκυψαν από τις παραπάνω αναλύσεις είναι δυνατό να γίνει ο σχεδιασμός χημικών διεργασιών, όπου θα συμμετέχουν τα κλάσματα αυτά στο διυλιστήριο και η περιβαλλοντική ταυτοποίηση των συστατικών τους. Τέλος, το σύνολο των παραπάνω αποτελεσμάτων και διαγραμμάτων αυτής της πειραματικής διαδικασίας επιβεβαιώνουν την ομαδοποίηση των κλασμάτων που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπικής ανάλυσης FT-IR και NIR.

Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται από τα δεδομένα που προέκυψαν απ' την ποσοτική ανάλυση τα δείγματα Jet διαθέτουν υψηλό ποσοστό συγκέντρωσης κανονικών αλκανίων και κυμαίνονται από το C10 έως και το C20. Οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων για τα diesel θέρμανσης δεν ήταν και τόσο υψηλές και κυμαίνονταν από το C10 έως και το C28. Όσον αφορά τα diesel θέρμανσης οι συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων είχαν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους. Κάποια κανονικά αλκάνια είχαν αρκετά υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων ενώ άλλα πιο χαμηλά. Τα κανονικά αλκάνια για τα diesel θέρμανσης κυμαίνονταν από το C10 έως και το C29.

Επιπροσθέτως, όσον αφορά τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονανθράκες (PAHs) πραγματοποιήθηκε η μελέτη των συγκεντρώσεων και των ποσοστών που κατέχουν τα συστατικά αυτά στα δείγματα diesel και jet. Ο λόγος που δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι διότι θεωρούνται μια από τις περισσότερο επικίνδυνες ομάδες των ρυπαντών οργανικών ενώσεων και είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό. Για τα δείγματα Jet παρατηρήθηκαν υψηλές ποσότητες ναφθαλενίου, φλουορενίου και σε ορισμένα δείγματα διβενζοθειοφαινίου. Το φαινανθρένιο ήταν σε μικρότερη ποσότητα. Επίσης, για τα δείγματα diesel κίνησης παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά ναφθαλενίου και φλουορενίου και σε μικρότερα ποσοστά υπήρχε φαινανθρένιο. Τα δείγματα αυτά δεν είχαν καθόλου διβενζοθειοφαινίου. Σχετικά με τα PAHs των diesel θέρμανσης, το φαινανθρένιο φαίνεται να έχει αρκετά υψηλή συγκέντρωση ειδικά για το δείγμα B_6. Υψηλές τιμές πολυαρωματικών διαθέτει και το δείγμα B_7 και πιο συγκεκριμένα έχει πολύ υψηλή συγκέντρωση διβενζοθειοφαινίου. Όλες οι τιμές των πολυκυκλικών αρωματιών υδρογονανθράκων ήταν εντός των τιμών που όριζαν οι προδιαγραφές.

Τέλος, σχετικά με τα εμβαδά των αλκυλιωμένων πολυκυκλικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν από την ποσοτική τους ανάλυση παρουσιάζουν μία ομοιομορφία με κάποιες μικρές αποκλίσεις που έχουν να κάνουν με τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες ως παράγωγα αυτών.

Παράρτημα

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται όλοι οι πίνακες με τα δεδομένα που προέκυψαν έπειτα από την ποσοτική επεξεργασία των συστατικών όλων των δειγμάτων diesel και jet που αναλύθηκαν με τη βοήθεια της συνδιασμένης τεχνικής GC-MS. Αρχικά, παρατίθενται οι πίνακες με τις συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων και κάποιων βασικών πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν από την εφαρμογή της πρώτης μεθόδου. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι πίνακες με τα εμβαδά των αντίστοιχων αλκυλιωμένων πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που προέκυψαν από την εφαρμογή μιας άλλης μεθόδου κατά την ποσοτική επεξεργασία των προς ανάλυση δειγμάτων.

Πίνακας Α. 1: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Jet ως προς το διάλυμα

	JET															
sample mass (gr):	0.0514	0.0501	0.0551	0.0481	0.05253	0.0497	0.1103	0.1059	0.1057	0.1103	0.1065	0.1023	0.1055	0.1033	0.1166	0.1084
n-Hexane(ml):	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Compound Method	A_1_IS	A_2_IS	A_3_IS	A_5_IS	A_6_IS	A_8_IS	B_5_IS	B_14_IS	C_1_IS	C_2_IS	C_3_IS	C_4_IS	C_5_IS	C_6_IS	C_7_IS	C_8_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	204.0	46.9	160.0	200.4	201.3	183.1	98.7	90.1	298.6	215.2	211.2	202.7	178.1	195.7	116.9	239.6
C11	228.1	68.4	259.2	234.6	231.7	216.4	237.1	186.8	171.4	180.9	184.3	181.6	169.3	177.6	239.8	166.9
C12	218.5	56.8	286.0	214.5	216.8	203.7	230.9	183.1	129.0	145.2	143.1	138.8	141.5	150.6	241.0	132.9
C13	192.7	35.5	255.6	185.8	193.4	181.7	189.4	150.1	110.8	125.7	124.5	107.7	117.7	116.0	190.7	107.1
C14	143.9	17.4	151.7	129.3	151.2	146.9	111.0	88.9	102.7	94.9	102.1	81.7	90.7	97.1	133.8	82.6
C15	61.9	6.6	35.4	75.5	79.3	87.0	33.5	28.4	78.3	54.6	61.7	25.0	56.4	55.8	38.5	55.6
C16	15.9	1.0	8.7	34.0	29.7	40.2	7.2	7.6	43.4	22.5	25.7	7.7	25.8	23.2	6.7	29.5
C17	2.5	0.1	2.6	13.7	6.9	12.4	0.9	1.7	13.4	7.0	7.1	4.5	7.4	6.8	0.2	10.4
Pr	0.1	0.1	0.1	3.7	0.9	2.5	0.0	0.0	1.9	1.3	1.2	0.8	1.3	1.3	0.0	1.8
C18	0.4	0.0	0.7	4.7	1.2	3.8	0.0	0.0	2.1	1.6	1.6	2.8	1.3	1.4	0.0	1.7
Ph	0.0	0.0	0.0	1.1	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
C19	0.5	0.3	0.6	1.9	0.5	1.6	0.1	0.1	0.4	0.7	0.8	0.7	0.6	0.6	0.0	0.4
C20	0.5	0.4	0.5	0.8	0.4	0.8	0.0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.4	0.0	0.3
Naphthalene	3.3	1.8	3.4	4.9	4.2	3.6	3.5	3.3	4.6	4.5	4.8	4.4	4.7	4.3	2.8	4.2
Fluorene	0.8	0.7	0.7	1.2	1.2	1.2	0.8	0.8	1.2	1.0	1.0	0.9	1.1	1.1	0.8	1.4
Dibenzothiophene	0.9	0.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.0	0.0	1.1	0.9	0.9	0.0	0.9	0.9	0.0	1.0
Phenanthrene	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	0.5	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.4	0.3	0.0	0.3

Πίνακας Α. 2: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel κίνησης ως προς το διάλυμα

	Diesel κίνησης					
sample mass (gr):	0.1073	0.1103	0.1081	0.0675	0.0507	0.0591
n-Hexane(ml):	10	10	10	5	5	5
Compound Method	A_4_IS	A_7_IS	A_9_IS	A_10_IS	A_11_IS	B_1_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	55.9	58.6	30.3	42.9	32.3	96.4
C11	77.3	74.1	52.1	71.3	51.8	127.4
C12	82.4	100.4	83.8	109.0	70.2	134.4
C13	88.3	112.9	108.2	137.0	85.9	130.2
C14	102.6	110.5	127.6	162.9	100.8	122.6
C15	105.8	132.7	137.5	163.1	112.5	105.3
C16	105.7	115.9	121.7	154.1	107.4	85.8
C17	97.8	118.9	112.5	139.7	102.7	82.5
Pr	37.6	40.8	43.4	62.2	36.6	13.2
C18	78.9	93.7	88.1	110.8	86.6	67.5
Ph	38.9	45.4	46.4	57.5	43.2	23.2
C19	68.2	80.8	73.3	91.6	76.0	59.5
C20	52.2	68.9	58.2	69.1	61.6	48.8
C21	68.4	83.0	78.4	89.4	77.7	48.1
C22	41.0	52.7	46.0	52.1	49.0	41.9
C23	29.9	38.7	34.3	37.8	35.5	29.6
C24	19.0	26.6	24.6	27.7	25.0	22.8
C25	9.8	14.7	16.6	17.5	14.2	13.4
C26	5.3	8.7	10.3	10.8	7.3	8.4
C27	2.3	3.0	4.2	4.4	2.8	2.9
C28	0.0	0.1	0.9	0.6	0.0	0.0
C29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
Naphthalene	2.5	2.9	2.0	1.5	1.7	0.6
Fluorene	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.2
Phenanthrene	0.5	0.2	0.3	0.5	0.5	0.0

Πίνακας Α. 3: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel θέρμανσης ως προς το διάλυμα

	Diesel θέρμανσης													
sample mass (gr):	0.1087	0.1026	0.1040	0.1067	0.1101	0.1014	0.1132	0.1036	0.1004	0.1141	0.1092	0.1041	0.0527	0.0585
n-Hexane(ml):	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5
Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	10.2	11.6	15.7	10.3	10.8	9.6	17.2	8.2	27.7	12.2	15.8	13.9	14.5	13.8
C11	20.1	18.6	23.5	18.0	21.9	17.8	41.4	14.5	38.6	29.4	37.2	41.7	27.9	25.7
C12	29.4	22.8	32.0	30.9	44.6	32.9	56.5	22.2	64.0	47.6	54.1	60.3	38.4	30.1
C13	32.5	27.8	46.8	46.6	64.7	40.8	64.8	29.5	74.6	53.5	64.0	73.9	62.8	48.4
C14	48.7	34.6	58.9	64.2	89.6	47.9	71.2	35.6	83.0	58.1	73.1	81.4	82.7	60.3
C15	54.6	41.7	67.5	73.8	102.3	53.3	71.8	41.3	73.8	59.7	83.1	83.2	96.7	69.7
C16	63.6	43.3	63.1	80.8	105.4	61.4	74.0	46.9	70.3	67.7	92.5	81.0	89.9	68.1
C17	74.3	54.2	73.9	96.5	114.5	69.4	78.5	55.4	67.0	71.3	101.4	85.0	106.8	79.2
Pr	23.3	16.9	23.8	29.1	37.1	23.9	28.3	16.8	33.8	25.4	35.2	33.8	33.5	25.5
C18	81.5	58.7	84.0	102.3	117.5	75.5	84.9	62.2	62.2	71.2	105.9	87.2	113.8	92.5
Ph	37.5	25.5	37.7	47.6	55.1	34.2	39.5	27.3	45.6	35.0	52.1	44.0	52.7	41.3
C19	86.5	60.7	88.6	107.9	116.3	75.8	87.9	72.6	55.0	73.5	107.3	80.9	118.0	96.4
C20	86.7	60.3	86.4	102.2	110.3	74.2	82.7	78.6	56.4	75.5	102.7	69.0	118.5	96.1
C21	100.8	68.7	105.3	123.1	124.7	86.0	97.5	92.7	62.0	87.3	119.8	79.2	135.1	117.6
C22	90.9	58.3	95.5	109.7	107.9	74.9	84.8	85.3	56.1	77.0	107.6	64.6	120.1	104.9
C23	67.6	46.5	73.8	83.0	81.0	58.2	63.7	66.8	45.1	64.2	83.7	53.4	93.1	82.6
C24	46.0	31.0	49.8	55.2	56.3	40.5	47.5	41.8	32.9	43.1	59.7	38.1	61.8	57.0
C25	24.0	15.7	24.2	29.6	32.3	20.9	24.1	18.9	21.4	21.6	35.7	20.7	34.6	28.4
C26	9.0	6.7	10.5	12.8	17.8	11.2	10.7	7.0	12.1	9.3	19.6	9.8	16.0	12.6
C27	4.1	2.8	4.4	5.6	8.9	6.0	4.1	2.6	6.0	4.2	10.2	4.5	6.9	5.6
C28	1.0	0.1	1.2	2.0	4.0	1.6	0.7	0.3	2.1	0.7	4.7	1.0	2.3	2.0
C29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	1.3	0.0	0.2	0.3
Naphthalene	2.1	1.8	2.0	2.0	1.6	3.2	3.7	2.1	6.1	2.9	2.4	3.4	3.0	2.6
Fluorene	2.4	1.5	4.1	3.1	1.8	4.0	3.3	5.9	3.8	2.4	2.6	1.7	3.1	4.8
Dibenzothiophene	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.3	0.9	1.0	5.3	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1
Phenanthrene	6.0	3.1	11.2	8.6	4.3	11.4	8.7	17.7	10.8	8.3	6.4	4.3	8.6	12.2

Πίνακας Α. 4: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Jet ως προς το όλη την έκταση του δείγματος

	JET															
sample mass (gr):	0.0514	0.0501	0.0551	0.0481	0.05253	0.0497	0.1103	0.1059	0.1057	0.1103	0.1065	0.1023	0.1055	0.1033	0.1166	0.1084
n-Hexane(ml):	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Compound Method	A_1_IS	A_2_IS	A_3_IS	A_5_IS	A_6_IS	A_8_IS	B_5_IS	B_14_IS	C_1_IS	C_2_IS	C_3_IS	C_4_IS	C_5_IS	C_6_IS	C_7_IS	C_8_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	19844.7	4677.7	14515.8	20836.1	19163.0	18417.9	8943.8	8505.0	28245.7	19514.5	19828.7	19814.5	16881.7	18945.3	10027.9	22104.4
C11	22192.6	6826.2	23523.1	24386.4	22053.6	21775.3	21498.3	17638.3	16216.8	16400.8	17304.6	17750.2	16043.9	17197.3	20569.7	15397.9
C12	21256.4	5670.1	25950.1	22301.3	20637.9	20489.1	20933.6	17287.8	12207.2	13160.8	13434.4	13568.4	13413.9	14582.8	20669.4	12259.9
C13	18748.7	3539.6	23193.4	19317.7	18406.2	18281.5	17173.4	14176.0	10485.6	11393.3	11687.5	10528.9	11158.2	11230.3	16358.3	9879.4
C14	13999.9	1733.5	13764.5	13445.9	14387.9	14775.7	10063.2	8398.7	9716.3	8603.6	9589.8	7988.1	8594.4	9400.2	11471.3	7617.4
C15	6021.5	659.8	3209.9	7851.5	7546.0	8755.7	3034.0	2680.9	7412.4	4949.8	5790.3	2445.3	5349.4	5403.8	3306.1	5130.4
C16	1546.6	98.1	794.0	3537.6	2823.5	4048.4	655.1	713.3	4108.9	2038.5	2411.0	748.3	2447.1	2250.4	571.8	2723.6
C17	246.2	5.9	232.9	1419.1	656.7	1246.4	80.0	161.1	1266.8	632.4	664.7	437.4	700.2	656.4	14.3	959.0
Pr	8.0	13.1	10.0	386.5	85.3	249.0	0.0	0.0	179.0	118.3	115.7	78.2	121.3	126.8	0.0	163.9
C18	36.2	0.0	62.1	487.1	114.0	380.9	0.0	0.0	203.0	142.1	145.7	269.6	123.2	134.2	0.0	154.7
Ph	0.0	0.0	0.0	114.3	0.0	44.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	36.5	0.0	0.0	0.0	0.0
C19	47.0	30.9	58.0	199.6	50.5	158.3	6.7	12.6	40.9	60.7	71.3	73.3	60.6	59.5	0.0	35.6
C20	45.7	39.6	48.7	82.0	34.0	77.2	0.0	22.3	24.4	32.9	45.9	32.4	42.2	37.4	0.0	24.7
Naphthalene	317.0	177.4	307.6	506.3	397.9	366.2	314.1	307.1	431.2	404.9	446.3	430.6	449.0	417.5	235.9	383.3
Fluorene	75.2	67.6	62.9	119.6	115.4	124.2	71.9	76.2	117.5	91.0	97.3	87.0	106.1	102.1	68.2	124.7
Dibenzothiophene	84.7	0.0	77.4	104.4	86.2	96.7	0.0	0.0	104.8	85.4	89.2	0.0	89.6	90.5	0.0	96.8
Phenanthrene	0.0	0.0	0.0	49.0	23.2	46.4	0.0	11.2	21.2	28.7	41.4	56.5	40.9	31.6	0.0	27.4
Total Sat. percentage (%)	10.4	2.3	10.5	11.4	10.6	10.9	8.2	7.0	9.0	7.7	8.1	7.4	7.5	8.0	8.3	7.6
Total PAH percentage (%)	0.05	0.02	0.04	0.08	0.06	0.06	0.04	0.05	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.03	0.06

Πίνακας Α. 5: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel κίνησης ως προς το όλη την έκταση του δείγματος

	Diesel κίνησης					
sample mass (gr):	0.1073	0.1103	0.1081	0.0675	0.0507	0.0591
n-Hexane(ml):	10	10	10	5	5	5
Compound Method	A_4_IS	A_7_IS	A_9_IS	A_10_IS	A_11_IS	B_1_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	5209.0	5314.2	2806.6	3180.6	3188.5	8156.9
C11	7202.3	6722.3	4818.8	5279.7	5106.9	10777.5
C12	7677.4	9101.9	7756.7	8070.9	6921.5	11366.6
C13	8233.1	10236.3	10013.2	10144.5	8475.8	11014.2
C14	9563.3	10014.0	11803.4	12070.3	9942.8	10370.5
C15	9857.5	12028.5	12719.0	12081.0	11093.0	8912.3
C16	9846.5	10511.1	11257.3	11418.5	10589.9	7257.2
C17	9116.4	10780.1	10410.6	10349.9	10124.4	6980.0
Pr	3503.1	3702.5	4013.0	4608.4	3612.2	1116.7
C18	7349.9	8497.2	8148.8	8207.9	8542.5	5710.1
Ph	3622.5	4117.8	4293.2	4259.7	4259.7	1966.5
C19	6360.0	7328.9	6784.9	6782.7	7499.8	5034.0
C20	4864.4	6250.8	5379.8	5118.9	6077.0	4124.4
C21	6377.8	7522.5	7250.9	6622.4	7661.6	4070.7
C22	3820.1	4779.1	4255.2	3857.1	4835.2	3548.3
C23	2784.3	3508.5	3172.9	2798.3	3497.2	2507.6
C24	1770.8	2415.7	2278.4	2054.0	2467.7	1932.0
C25	913.6	1334.4	1536.2	1298.8	1400.9	1134.2
C26	491.8	793.0	950.4	796.5	724.2	714.4
C27	217.4	273.6	390.7	326.3	274.6	248.6
C28	0.0	10.1	83.1	48.0	4.1	0.0
Naphthalene	236.6	260.7	184.8	113.4	171.5	72.5
Fluorene	68.3	57.3	63.8	56.4	76.0	52.6
Phenanthrene	42.4	20.4	29.0	35.2	47.8	13.5
Total Sat. percentage (%)	10.9	12.5	12.0	11.9	11.6	10.7
Total PAH percentage (%)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01

Πίνακας Α. 6: Συγκεντρώσεις κανονικών αλκανίων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων των δειγμάτων Diesel θέρμανσης ως προς το όλη την έκταση του δείγματος

	Diesel θέρμανσης													
sample mass (gr):	0.1087	0.1026	0.1040	0.1067	0.1101	0.1014	0.1132	0.1036	0.1004	0.1141	0.1092	0.1041	0.0527	0.0585
n-Hexane(ml):	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	5
Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
Name	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.	Final Conc.
C10	938.1	1126.1	1509.7	967.2	980.9	950.1	1523.4	791.8	2754.3	1067.0	1442.4	1339.8	1376.2	1180.7
C11	1846.2	1812.7	2263.6	1690.5	1988.6	1757.5	3660.4	1402.3	3845.5	2580.9	3407.1	4005.8	2650.7	2199.0
C12	2704.7	2219.7	3073.9	2892.8	4053.8	3241.0	4990.1	2141.2	6371.2	4175.9	4951.7	5791.9	3644.1	2571.1
C13	2992.6	2708.5	4495.4	4363.5	5874.7	4027.8	5725.9	2851.4	7432.2	4685.4	5863.0	7101.0	5960.9	4139.8
C14	4478.5	3371.3	5667.7	6012.9	8136.5	4725.2	6291.9	3432.4	8267.4	5093.6	6691.6	7815.4	7848.5	5155.3
C15	5026.7	4061.1	6487.8	6921.1	9290.8	5254.5	6346.3	3982.4	7355.1	5228.1	7610.0	7990.9	9172.6	5956.4
C16	5846.5	4222.6	6064.0	7576.1	9575.2	6057.5	6537.9	4522.4	7001.3	5933.1	8471.7	7776.4	8532.3	5817.7
C17	6836.5	5285.9	7102.9	9047.5	10403.8	6845.5	6935.7	5347.2	6675.0	6248.1	9284.1	8161.4	10129.6	6772.5
Pr	2147.3	1650.7	2289.8	2726.0	3368.4	2355.7	2499.0	1621.7	3367.5	2226.6	3226.2	3244.2	3174.6	2183.4
C18	7498.6	5721.9	8078.6	9588.1	10676.6	7450.2	7496.3	6002.9	6191.1	6237.1	9695.2	8373.8	10799.6	7909.3
Ph	3452.6	2485.3	3625.8	4465.5	5004.9	3376.3	3487.6	2632.4	4543.9	3068.5	4771.5	4222.2	5000.4	3533.3
C19	7954.8	5914.9	8521.3	10111.9	10563.7	7479.7	7768.0	7006.1	5482.0	6437.6	9826.6	7770.9	11194.2	8241.6
C20	7975.6	5877.1	8308.5	9576.4	10016.0	7321.3	7306.2	7583.6	5614.8	6613.4	9402.9	6628.1	11238.2	8211.2
C21	9272.9	6698.4	10127.1	11533.8	11323.4	8480.2	8613.6	8948.1	6176.6	7654.1	10967.5	7608.1	12814.1	10054.9
C22	8358.8	5683.3	9178.0	10281.9	9802.7	7389.1	7490.7	8231.7	5583.2	6751.4	9856.0	6200.9	11393.4	8963.2
C23	6221.0	4531.4	7097.8	7778.7	7360.1	5742.9	5624.9	6445.7	4487.6	5628.6	7663.6	5127.2	8828.4	7060.2
C24	4234.0	3016.7	4790.0	5176.2	5117.1	3997.5	4197.4	4039.0	3276.0	3777.8	5467.6	3660.1	5860.8	4871.9
C25	2206.8	1533.1	2328.7	2771.6	2935.4	2056.5	2131.5	1824.4	2131.5	1891.1	3269.6	1984.0	3280.7	2429.9
C26	829.2	655.7	1008.3	1203.0	1615.0	1104.4	948.1	673.9	1204.0	811.4	1797.2	940.3	1514.7	1079.3
C27	374.8	268.9	420.4	521.6	812.1	589.2	365.5	255.4	601.9	369.9	938.3	435.0	654.9	481.6
C28	93.6	12.4	115.4	184.1	367.2	156.3	66.2	26.7	214.1	57.5	429.2	96.2	222.2	170.3
C29	0.0	0.0	0.0	3.7	76.7	0.0	0.0	0.0	23.1	0.0	118.0	0.0	16.5	25.3
Naphthalene	197.3	172.6	192.0	188.1	143.1	311.5	324.4	202.7	607.6	254.5	221.1	331.1	283.5	226.1
Fluorene	224.5	146.2	393.5	294.3	167.2	392.6	291.8	568.2	376.7	213.0	238.8	160.0	292.4	412.0
Dibenzothiophene	89.1	89.4	94.6	92.6	88.4	131.0	83.5	100.0	526.8	82.4	94.8	97.5	97.0	90.2
Phenanthrene	547.6	303.0	1074.6	803.5	390.4	1124.8	768.6	1710.7	1075.0	725.9	582.4	411.0	814.9	1043.3
Total Sat. percentage (%)	8.4	6.9	10.3	11.5	12.9	9.0	10.0	8.0	9.9	8.7	12.5	10.6	13.5	9.9
Total PAH percentage (%)	0.11	0.18	0.18	0.14	0.08	0.20	0.20	0.26	0.27	0.13	0.11	0.10	0.16	0.18

Πίνακας Α. 7: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Jet

	JET															
Compound Method	A_1_IS	A_2_IS	A_3_IS	A_5_IS	A_6_IS	A_8_IS	B_5_IS	B_14_IS	C_1_IS	C_2_IS	C_3_IS	C_4_IS	C_5_IS	C_6_IS	C_7_IS	C_8_IS
Name	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.
2-MN	740788.4	380893.1	792299.1	959813.3	1054989.3	849652.4	760576.9	765175.3	872668.3	912421.6	865410.9	751833.9	853909.5	886047.4	762136.4	931581.4
1-MN	598703.9	254257.0	644645.5	737743.6	812046.2	683759.1	591762.1	590772.9	642536.4	693228.3	706672.8	621212.0	690717.3	670758.4	610019.5	697919.6
2-EN	83349.2	34617.4	76866.8	109657.0	124364.8	103858.2	71171.9	75026.5	102966.0	94074.6	101205.1	95375.7	99779.8	88820.0	80429.7	113820.5
1-EN	36726.6	13330.0	36711.9	47467.2	53582.4	46086.1	21057.4	23009.3	36099.9	27866.9	29422.5	27052.7	29498.7	30777.1	26244.9	32432.5
26,27-DMN	455307.2	199382.8	380055.1	523755.3	612743.9	528902.0	345669.4	360664.0	482454.4	459445.4	513063.5	419090.2	515868.9	454356.6	412343.4	554149.7
13,17-DMN	480968.2	185299.2	420705.1	554947.9	676137.6	567418.8	358078.7	370351.7	492640.9	493949.4	532862.5	456997.9	569663.9	480231.9	429273.9	563691.1
16-DMN	427066.8	155355.2	300884.1	455796.3	523395.0	457170.1	285224.3	274027.4	383679.4	373285.7	418624.7	345928.7	422304.7	383823.7	334082.2	429726.7
14,23-DMN	134293.3	48725.3	112520.8	169131.5	199173.7	174071.8	99595.9	103095.3	162484.6	152631.8	165322.7	125263.9	168401.1	146154.3	118360.0	177721.6
15-DMN	112606.7	39690.4	80846.9	121490.5	143078.7	125501.4	73613.5	75221.7	114661.9	110206.7	121140.2	89689.8	119224.7	102135.5	93817.0	125693.8
12-DMN	83849.9	23812.1	48369.6	93506.3	113447.2	97213.5	53306.8	53981.2	93046.2	88635.8	96040.0	67121.3	93126.1	84261.9	65107.3	100225.3
137-TMN	80777.0	30758.6	43139.0	114998.0	138841.3	130001.2	47633.5	54206.8	139687.1	108584.4	115469.6	70969.6	115284.0	102349.1	66274.9	135989.0
136-TMN	137747.0	41300.8	60524.4	174271.0	207282.4	209293.7	70250.4	81825.8	212807.5	167885.9	195229.6	101411.0	189741.5	169768.4	93054.0	222924.2
146,135-TMN	99970.3	31581.5	44945.0	132324.0	156339.5	161500.4	52328.5	58626.1	166735.6	128200.3	141087.4	72360.0	148920.1	126308.3	67342.0	164999.1
236-TMN	47988.8	18452.3	21148.0	79095.2	90188.7	95031.6	28876.5	35352.1	102985.8	76921.2	75356.0	45928.5	85276.0	69373.1	34041.5	105697.4
127-TMN	15195.2	7014.5	6462.8	21706.4	29281.3	30778.3	9613.3	11999.9	32518.2	25816.4	24789.8	12818.9	26466.3	24453.9	9429.4	28960.1
167-TMN	34750.1	10958.9	16366.7	51985.4	54479.8	62568.8	17355.6	24000.3	63397.4	51721.0	59179.4	26135.4	53719.3	50134.0	23140.6	66360.4
126-TMN	29496.1	10817.4	10164.4	44972.0	48502.9	51685.2	15683.1	20638.8	65441.5	44626.8	46142.0	23486.0	54082.9	43005.2	17180.9	60419.7
124-TMN	9363.5	2320.8	3625.2	13144.5	16868.3	17124.9	4737.8	5277.9	19028.1	14709.4	15064.8	5617.7	14132.4	12337.5	5328.0	17213.9
125-TMN	27318.5	6444.1	8047.7	42620.0	44168.7	48837.2	12310.5	14469.7	52885.5	39789.0	42436.3	16081.3	41555.0	38736.0	12666.5	51712.3
1247-TeMN	4813.1	4031.7	0.0	13529.9	8918.0	14682.6	0.0	0.0	17430.6	10996.9	13486.5	6773.1	13113.3	11219.1	2074.4	15927.0
1257-TeMN	2900.8	2851.7	0.0	8451.2	7636.6	11368.5	0.0	0.0	15000.9	10995.9	11913.7	7640.4	10223.2	8243.0	0.0	13370.7
2367-TeMN	0.0	0.0	1284.8	8810.2	4750.8	9619.7	0.0	0.0	3993.2	4061.3	3752.7	2868.4	5267.1	0.0	0.0	0.0
SUM	3643980.5	1501895.0	3109612.9	4479216.8	5120217.1	4476125.8	2918846.2	2997722.5	4275149.4	4090054.8	4293672.8	3391656.1	4320275.7	3983294.2	3262346.7	4610536.1

Πίνακας Α. 8: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel κίνησης

	Diesel κίνησης					
Compound Method	A_4_IS	A_7_IS	A_9_IS	A_10_IS	A_11_IS	B_1_IS
Name	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.
2-MN	301861.6	266689.5	189695.7	200834.5	224979.3	62659.5
1-MN	209898.8	203638.8	128994.7	132937.4	161781.4	38738.5
2-EN	26739.1	23530.2	18004.2	24484.5	22166.0	6973.9
1-EN	16319.5	12641.1	12234.6	15634.7	12012.7	5950.4
26,27-DMN	154675.7	133000.2	106906.2	142455.8	124219.2	41086.0
13,17-DMN	165110.3	137020.9	111585.3	152678.0	131212.4	41899.8
16-DMN	131457.8	100246.7	88578.0	111552.2	94038.9	36634.8
14,23-DMN	44878.4	39701.6	32705.0	46470.3	39117.3	13444.2
15-DMN	29471.3	29922.2	24410.4	32955.0	29263.1	13354.0
12-DMN	24412.6	22388.6	16252.0	23287.6	21274.2	9159.8
137-TMN	53462.6	40242.8	51943.7	71350.4	52076.5	23378.4
136-TMN	83776.0	61196.7	76284.3	106319.8	80518.0	40902.0
146,135-TMN	66577.8	48157.9	58092.4	84508.1	60119.0	34055.3
236-TMN	46706.0	30825.6	38790.2	53958.6	39799.7	18548.7
127-TMN	11244.1	10122.3	10384.1	16456.3	11299.9	6264.9
167-TMN	27152.5	19531.9	24085.9	31814.8	22686.9	12919.1
126-TMN	23296.2	16633.6	18973.8	30163.4	23442.2	13337.4
124-TMN	7777.3	5412.8	5154.2	11581.2	8133.6	4187.1
125-TMN	19887.7	14677.3	16953.4	23327.7	20080.3	17473.8
1247-TeMN	19485.7	14112.2	19839.1	28296.8	18601.2	10412.2
1257-TeMN	14928.8	10882.9	12930.9	17861.6	14038.5	10016.9
2367-TeMN	49159.4	62645.8	63613.8	80343.8	56722.0	45564.2
1267-TeMN	5927.6	4399.1	6729.1	7692.1	5551.0	2251.8
1256,1235-TeMN	5440.0	3118.5	2568.3	10816.6	3335.1	3897.2
3-MP	12567.8	5510.8	7321.8	11778.2	12104.5	5127.7
2-MP	12514.2	5672.3	8995.6	15536.2	12038.0	4950.2
1-MAn 9-MP	12849.2	4844.3	7225.8	11446.3	9193.4	2264.6
1-MP	7300.2	2851.4	4470.3	8623.5	7456.0	0.0
35,26-DMP	7015.6	4390.0	4783.8	8597.0	5783.0	3315.9
27-DMP	0.0	1103.1	738.7	2631.1	2917.6	2456.8
13,39,210,310-DMP	17124.0	9041.4	13375.2	20352.1	16945.1	11032.5
16,29,25-DMP	8136.1	0.0	5705.5	8923.1	6932.6	0.0
17-DMP	4790.7	1646.1	2874.2	5046.1	4587.0	4459.7
SUM	1621944.2	1345798.9	1191200.3	1550714.9	1354425.8	546717.7

Πίνακας Α. 9: Εμβαδά αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel θέρμανσης

	Diesel θέρμανσης													
Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
Name	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.	Resp.
2-MN	298035.6	257898.5	264464.7	251605.9	150011.0	558405.9	555388.0	370615.1	1605690.7	316181.7	247559.7	448740.8	317800.3	393432.5
1-MN	189262.6	174869.3	193764.7	176642.7	118317.3	341461.6	341419.6	249876.7	972839.4	200947.8	164616.3	290051.8	208107.0	269549.6
2-EN	41977.6	37703.0	51477.8	41155.5	18609.4	82893.9	64347.9	73620.6	204205.7	38583.3	28114.6	46894.3	40504.6	70298.3
1-EN	16296.2	14834.0	18344.4	14417.5	10171.0	31723.5	29400.5	26005.7	78090.1	16704.7	12891.7	21426.4	15636.0	24451.6
26,27-DMN	233043.1	198747.1	285010.4	223532.0	111765.0	416508.2	308740.2	406355.3	891482.8	223420.7	156220.6	214969.9	224354.0	372598.8
13,17-DMN	240317.9	210702.4	318662.0	255321.8	132851.2	442766.4	334046.0	438996.9	947539.9	242458.3	171975.0	226487.3	247276.6	402223.5
16-DMN	172939.2	156267.1	216011.4	170387.6	109095.0	283906.4	231504.2	265774.5	379476.4	179087.2	138620.8	175494.8	192136.1	269259.1
14,23-DMN	77812.9	65852.9	91519.3	76899.7	42396.3	133604.3	99397.5	128586.8	321207.2	73524.1	51208.5	69282.6	75805.1	120028.3
15-DMN	48874.3	43483.3	58051.4	51891.4	29048.4	73325.6	59618.6	64248.2	103494.5	42911.1	38153.0	46992.8	51269.0	68112.8
12-DMN	47688.3	38840.4	57738.4	46979.9	26756.4	84329.8	62534.5	76600.7	209150.7	43187.7	31430.0	39838.8	48052.0	72408.6
137-TMN	124812.7	103761.6	141184.9	93144.6	67122.6	165366.0	129506.5	165558.8	274221.3	81449.7	65681.6	83288.6	87512.3	130256.5
136-TMN	183826.6	158316.1	197889.7	173477.5	113825.5	240631.5	198694.8	233670.1	385683.8	155766.6	130388.1	145805.3	171785.8	231702.7
146,135-TMN	143972.9	131476.2	154927.7	137735.8	98294.4	182386.4	157615.6	178771.9	307875.0	122373.8	106377.4	118526.2	132021.4	180290.5
236-TMN	102937.8	86893.2	110820.9	96692.4	57079.7	121311.3	104436.4	135152.6	220868.3	87420.9	63858.0	74642.6	77060.7	143839.9
127-TMN	34402.5	28082.9	43909.7	35688.5	23836.4	62501.9	40968.9	49422.9	100557.2	27823.8	23924.4	24580.9	28980.1	49394.3
167-TMN	72952.4	64775.8	70988.8	62671.6	41156.4	83509.1	75587.4	95274.5	165246.0	57214.6	49913.6	44843.2	68512.1	93099.9
126-TMN	63219.1	58153.8	63962.0	60012.9	40927.7	90614.3	68665.1	77890.9	157704.7	50434.1	41577.2	48772.8	56676.7	79801.6
124-TMN	23248.4	20335.9	25947.3	22060.1	13460.1	31215.9	24739.9	29625.6	62679.6	18373.3	14803.9	17356.2	20697.3	29957.1
125-TMN	52516.5	48964.6	50482.0	50022.3	41191.6	62273.6	60027.9	52619.4	104244.6	43261.7	42401.8	51204.3	54120.2	58920.3
1247-TeMN	61105.8	60237.1	66901.2	61625.7	44465.3	81274.9	69745.8	74478.0	124228.7	51690.8	47742.1	50228.2	60968.1	82503.2

Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
1247-TeMN	61105.8	60237.1	66901.2	61625.7	44465.3	81274.9	69745.8	74478.0	124228.7	51690.8	47742.1	50228.2	60968.1	82503.2
1257-TeMN	52983.3	51872.3	54128.4	55034.5	36660.9	61602.9	46159.9	60057.0	59031.3	44258.1	41542.3	45825.0	50109.2	42399.6
2367-TeMN	34833.2	34571.2	21641.1	44803.2	53843.3	24461.8	45250.5	31052.1	42246.4	43878.5	46066.0	32953.9	45567.6	45949.6
1267-TeMN	19599.5	19105.7	20468.3	21708.8	13297.2	23814.8	19106.8	23868.6	40260.2	17545.1	12779.5	12762.4	17974.3	23861.0
1256,1235-TeMN	28711.8	28551.1	26931.2	28364.9	22776.3	33581.4	28299.8	32949.9	56029.4	25768.8	24276.0	28799.8	29087.7	28321.2
4-MDBT	33384.7	34658.3	29912.1	32439.5	44530.1	20368.2	15825.7	30754.1	134538.3	24700.1	38391.2	17692.0	35932.0	37753.0
3-MP	157741.8	149642.3	212965.9	166605.4	93573.6	218982.2	161559.4	267240.0	206361.3	176402.2	101262.0	85836.6	153168.6	238985.8
2-MP	208173.2	195033.0	270846.6	217082.6	126459.9	272827.0	206513.5	341369.2	246666.0	232998.7	143833.2	122414.9	208373.2	314513.5
1-MAn 9-MP	133602.2	125723.1	160631.7	134986.1	90486.9	152212.8	130872.8	190868.8	160333.2	124668.6	91363.0	81251.3	131895.0	177855.7
92-EP	64581.6	59196.3	89809.1	67055.7	40287.5	82439.0	64260.7	101887.6	71415.5	77010.5	42336.7	35224.1	61901.9	100872.1
1-MP	109377.0	99721.9	120035.4	109576.9	70071.8	119470.0	96773.9	155824.8	115205.0	101006.9	67632.3	61242.8	101347.2	141607.4
35,26-DMP	87939.5	77961.2	119266.8	83871.5	50361.2	114693.9	84000.9	147532.6	92494.9	103669.9	54715.3	46827.3	85830.8	138948.0
27-DMP	53180.5	40221.2	69179.2	49883.7	26108.6	70344.1	49933.0	86686.3	57862.9	56635.5	35199.0	23948.0	49527.5	76399.2
13,39,210,310-DMP	197678.6	186007.1	251266.1	203973.1	131671.7	237082.9	199886.8	302401.8	165296.1	214565.5	141972.9	121061.3	199980.7	282579.6
16,29,25-DMP	96634.9	81943.1	125097.1	99263.9	64986.3	121088.8	98183.1	141405.3	86521.9	107457.1	71956.1	57347.0	93874.3	134258.0
17-DMP	68183.6	69325.2	81872.0	72666.6	49614.2	78993.4	65136.7	93138.4	51485.6	74450.7	53048.4	43401.8	73434.3	94378.7
23-DMP	32206.8	27956.5	43483.0	32439.1	17452.0	43243.4	29480.6	52505.1	37582.5	37089.1	20118.9	15707.7	30187.5	47909.6
19,49-DMP	24192.5	25185.5	29295.2	24489.1	17319.7	29041.7	27335.1	33661.7	20291.2	22316.8	18568.3	16089.1	24432.9	31180.5
Mfla	21829.0	18235.6	32231.9	22991.9	9236.1	30738.8	18610.3	40339.6	13190.0	24378.7	14361.6	9963.3	20218.0	35605.2
SUM	3654075.7	3285105.8	4241119.5	3569202.0	2249117.8	5304997.8	4403574.9	5326687.9	9273298.1	3581616.7	2646880.9	3097776.1	3592118.2	5135506.7

Πίνακας Α. 10: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Jet

Compound Method	JET															
	A_1_IS	A_2_IS	A_3_IS	A_5_IS	A_6_IS	A_8_IS	B_5_IS	B_14_IS	C_1_IS	C_2_IS	C_3_IS	C_4_IS	C_5_IS	C_6_IS	C_7_IS	C_8_IS
2-MN	20.33	25.36	25.48	21.43	20.60	18.98	26.06	25.53	20.41	22.31	20.16	22.17	19.77	22.24	23.36	20.21
1-MN	16.43	16.93	20.73	16.47	15.86	15.28	20.27	19.71	15.03	16.95	16.46	18.32	15.99	16.84	18.70	15.14
2-EN	2.29	2.30	2.47	2.45	2.43	2.32	2.44	2.50	2.41	2.30	2.36	2.81	2.31	2.23	2.47	2.47
1-EN	1.01	0.89	1.18	1.06	1.05	1.03	0.72	0.77	0.84	0.68	0.69	0.80	0.68	0.77	0.80	0.70
26,27-DMN	12.49	13.28	12.22	11.69	11.97	11.82	11.84	12.03	11.29	11.23	11.95	12.36	11.94	11.41	12.64	12.02
13,17-DMN	13.20	12.34	13.53	12.39	13.21	12.68	12.27	12.35	11.52	12.08	12.41	13.47	13.19	12.06	13.16	12.23
16-DMN	11.72	10.34	9.68	10.18	10.22	10.21	9.77	9.14	8.97	9.13	9.75	10.20	9.77	9.64	10.24	9.32
14,23-DMN	3.69	3.24	3.62	3.78	3.89	3.89	3.41	3.44	3.80	3.73	3.85	3.69	3.90	3.67	3.63	3.85
15-DMN	3.09	2.64	2.60	2.71	2.79	2.80	2.52	2.51	2.68	2.69	2.82	2.64	2.76	2.56	2.88	2.73
12-DMN	2.30	1.59	1.56	2.09	2.22	2.17	1.83	1.80	2.18	2.17	2.24	1.98	2.16	2.12	2.00	2.17
137-TMN	2.22	2.05	1.39	2.57	2.71	2.90	1.63	1.81	3.27	2.65	2.69	2.09	2.67	2.57	2.03	2.95
136-TMN	3.78	2.75	1.95	3.89	4.05	4.68	2.41	2.73	4.98	4.10	4.55	2.99	4.39	4.26	2.85	4.84
146,135-TMN	2.74	2.10	1.45	2.95	3.05	3.61	1.79	1.96	3.90	3.13	3.29	2.13	3.45	3.17	2.06	3.58
236-TMN	1.32	1.23	0.68	1.77	1.76	2.12	0.99	1.18	2.41	1.88	1.76	1.35	1.97	1.74	1.04	2.29
127-TMN	0.42	0.47	0.21	0.48	0.57	0.69	0.33	0.40	0.76	0.63	0.58	0.38	0.61	0.61	0.29	0.63
167-TMN	0.95	0.73	0.53	1.16	1.06	1.40	0.59	0.80	1.48	1.26	1.38	0.77	1.24	1.26	0.71	1.44
126-TMN	0.81	0.72	0.33	1.00	0.95	1.15	0.54	0.69	1.53	1.09	1.07	0.69	1.25	1.08	0.53	1.31
124-TMN	0.26	0.15	0.12	0.29	0.33	0.38	0.16	0.18	0.45	0.36	0.35	0.17	0.33	0.31	0.16	0.37
125-TMN	0.75	0.43	0.26	0.95	0.86	1.09	0.42	0.48	1.24	0.97	0.99	0.47	0.96	0.97	0.39	1.12
1247-TeMN	0.13	0.27	0.00	0.30	0.17	0.33	0.00	0.00	0.41	0.27	0.31	0.20	0.30	0.28	0.06	0.35
1257-TeMN	0.08	0.19	0.00	0.19	0.15	0.25	0.00	0.00	0.35	0.27	0.28	0.23	0.24	0.21	0.00	0.29
2367-TeMN	0.00	0.00	0.04	0.20	0.09	0.21	0.00	0.00	0.09	0.10	0.09	0.08	0.12	0.00	0.00	0.00

Πίνακας Α. 11: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel κίνησης

Compound Method	Diesel κίνησης					
	A_4_IS	A_7_IS	A_9_IS	A_10_IS	A_11_IS	B_1_IS
2-MN	18.61	19.82	15.92	12.95	16.61	11.46
1-MN	12.94	15.13	10.83	8.57	11.94	7.09
2-EN	1.65	1.75	1.51	1.58	1.64	1.28
1-EN	1.01	0.94	1.03	1.01	0.89	1.09
26,27-DMN	9.54	9.88	8.97	9.19	9.17	7.52
13,17-DMN	10.18	10.18	9.37	9.85	9.69	7.66
16-DMN	8.10	7.45	7.44	7.19	6.94	6.70
14,23-DMN	2.77	2.95	2.75	3.00	2.89	2.46
15-DMN	1.82	2.22	2.05	2.13	2.16	2.44
12-DMN	1.51	1.66	1.36	1.50	1.57	1.68
137-TMN	3.30	2.99	4.36	4.60	3.84	4.28
136-TMN	5.17	4.55	6.40	6.86	5.94	7.48
146,135-TMN	4.10	3.58	4.88	5.45	4.44	6.23
236-TMN	2.88	2.29	3.26	3.48	2.94	3.39
127-TMN	0.69	0.75	0.87	1.06	0.83	1.15
167-TMN	1.67	1.45	2.02	2.05	1.68	2.36
126-TMN	1.44	1.24	1.59	1.95	1.73	2.44
124-TMN	0.48	0.40	0.43	0.75	0.60	0.77
125-TMN	1.23	1.09	1.42	1.50	1.48	3.20
1247-TeMN	1.20	1.05	1.67	1.82	1.37	1.90
1257-TeMN	0.92	0.81	1.09	1.15	1.04	1.83
2367-TeMN	3.03	4.65	5.34	5.18	4.19	8.33
1267-TeMN	0.37	0.33	0.56	0.50	0.41	0.41
1256,1235-TeMN	0.34	0.23	0.22	0.70	0.25	0.71
3-MP	0.77	0.41	0.61	0.76	0.89	0.94
2-MP	0.77	0.42	0.76	1.00	0.89	0.91
1-MAn 9-MP	0.79	0.36	0.61	0.74	0.68	0.41
1-MP	0.45	0.21	0.38	0.56	0.55	0.00
35,26-DMP	0.43	0.33	0.40	0.55	0.43	0.61
27-DMP	0.00	0.08	0.06	0.17	0.22	0.45
13,39,210,310-DMP	1.06	0.67	1.12	1.31	1.25	2.02
16,29,25-DMP	0.50	0.00	0.48	0.58	0.51	0.00
17-DMP	0.30	0.12	0.24	0.33	0.34	0.82

Πίνακας Α. 12: Ποσοστά εμβαδών αλκυλιωμένων PAHs για τα δείγματα Diesel θέρμανσης

	Diesel θέρμανσης													
Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
2-MN	8.16	7.85	6.24	7.05	6.67	10.53	12.61	6.96	17.32	8.83	9.35	14.49	8.85	7.66
1-MN	5.18	5.32	4.57	4.95	5.26	6.44	7.75	4.69	10.49	5.61	6.22	9.36	5.79	5.25
2-EN	1.15	1.15	1.21	1.15	0.83	1.56	1.46	1.38	2.20	1.08	1.06	1.51	1.13	1.37
1-EN	0.45	0.45	0.43	0.40	0.45	0.60	0.67	0.49	0.84	0.47	0.49	0.69	0.44	0.48
26,27-DMN	6.38	6.05	6.72	6.26	4.97	7.85	7.01	7.63	9.61	6.24	5.90	6.94	6.25	7.26
13,17-DMN	6.58	6.41	7.51	7.15	5.91	8.35	7.59	8.24	10.22	6.77	6.50	7.31	6.88	7.83
16-DMN	4.73	4.76	5.09	4.77	4.85	5.35	5.26	4.99	4.09	5.00	5.24	5.67	5.35	5.24
14,23-DMN	2.13	2.00	2.16	2.15	1.89	2.52	2.26	2.41	3.46	2.05	1.93	2.24	2.11	2.34
15-DMN	1.34	1.32	1.37	1.45	1.29	1.38	1.35	1.21	1.12	1.20	1.44	1.52	1.43	1.33
12-DMN	1.31	1.18	1.36	1.32	1.19	1.59	1.42	1.44	2.26	1.21	1.19	1.29	1.34	1.41
137-TMN	3.42	3.16	3.33	2.61	2.98	3.12	2.94	3.11	2.96	2.27	2.48	2.69	2.44	2.54
136-TMN	5.03	4.82	4.67	4.86	5.06	4.54	4.51	4.39	4.16	4.35	4.93	4.71	4.78	4.51
146,135-TMN	3.94	4.00	3.65	3.86	4.37	3.44	3.58	3.36	3.32	3.42	4.02	3.83	3.68	3.51
236-TMN	2.82	2.65	2.61	2.71	2.54	2.29	2.37	2.54	2.38	2.44	2.41	2.41	2.15	2.80
127-TMN	0.94	0.85	1.04	1.00	1.06	1.18	0.93	0.93	1.08	0.78	0.90	0.79	0.81	0.96
167-TMN	2.00	1.97	1.67	1.76	1.83	1.57	1.72	1.79	1.78	1.60	1.89	1.45	1.91	1.81
126-TMN	1.73	1.77	1.51	1.68	1.82	1.71	1.56	1.46	1.70	1.41	1.57	1.57	1.58	1.55
124-TMN	0.64	0.62	0.61	0.62	0.60	0.59	0.56	0.56	0.68	0.51	0.56	0.56	0.58	0.58
125-TMN	1.44	1.49	1.19	1.40	1.83	1.17	1.36	0.99	1.12	1.21	1.60	1.65	1.51	1.15

Compound Method	B_2_IS	A_12_IS	A_13_IS	A_14_IS	A_15_IS	B_3_IS	B_4_IS	B_6_IS	B_7_IS	B_8_IS	B_10_IS	B_11_IS	B_12_IS	B_13_IS
1247-TeMN	1.67	1.83	1.58	1.73	1.98	1.53	1.58	1.40	1.34	1.44	1.80	1.62	1.70	1.61
1257-TeMN	1.45	1.58	1.28	1.54	1.63	1.16	1.05	1.13	0.64	1.24	1.57	1.48	1.39	0.83
2367-TeMN	0.95	1.05	0.51	1.26	2.39	0.46	1.03	0.58	0.46	1.23	1.74	1.06	1.27	0.89
1267-TeMN	0.54	0.58	0.48	0.61	0.59	0.45	0.43	0.45	0.43	0.49	0.48	0.41	0.50	0.46
1256,1235-TeMN	0.79	0.87	0.64	0.79	1.01	0.63	0.64	0.62	0.60	0.72	0.92	0.93	0.81	0.55
4-MDBT	0.91	1.06	0.71	0.91	1.98	0.38	0.36	0.58	1.45	0.69	1.45	0.57	1.00	0.74
3-MP	4.32	4.56	5.02	4.67	4.16	4.13	3.67	5.02	2.23	4.93	3.83	2.77	4.26	4.65
2-MP	5.70	5.94	6.39	6.08	5.62	5.14	4.69	6.41	2.66	6.51	5.43	3.95	5.80	6.12
1-MAn 9-MP	3.66	3.83	3.79	3.78	4.02	2.87	2.97	3.58	1.73	3.48	3.45	2.62	3.67	3.46
92-EP	1.77	1.80	2.12	1.88	1.79	1.55	1.46	1.91	0.77	2.15	1.60	1.14	1.72	1.96
1-MP	2.99	3.04	2.83	3.07	3.12	2.25	2.20	2.93	1.24	2.82	2.56	1.98	2.82	2.76
35,26-DMP	2.41	2.37	2.81	2.35	2.24	2.16	1.91	2.77	1.00	2.89	2.07	1.51	2.39	2.71
27-DMP	1.46	1.22	1.63	1.40	1.16	1.33	1.13	1.63	0.62	1.58	1.33	0.77	1.38	1.49
13,39,210,310-DMP	5.41	5.66	5.92	5.71	5.85	4.47	4.54	5.68	1.78	5.99	5.36	3.91	5.57	5.50
16,29,25-DMP	2.64	2.49	2.95	2.78	2.89	2.28	2.23	2.65	0.93	3.00	2.72	1.85	2.61	2.61
17-DMP	1.87	2.11	1.93	2.04	2.21	1.49	1.48	1.75	0.56	2.08	2.00	1.40	2.04	1.84
23-DMP	0.88	0.85	1.03	0.91	0.78	0.82	0.67	0.99	0.41	1.04	0.76	0.51	0.84	0.93
19,49-DMP	0.66	0.77	0.69	0.69	0.77	0.55	0.62	0.63	0.22	0.62	0.70	0.52	0.68	0.61
Mfla	0.60	0.56	0.76	0.64	0.41	0.58	0.42	0.76	0.14	0.68	0.54	0.32	0.56	0.69

Βιβλιογραφία

[1] ΣΟΛΩΝ ΚΑΣΙΝΗΣ: «ΠΕΡΙ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ, Χημεία Πετρελαίου , Τομείς Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», KASSINIS INTERNATIONAL CONSULTING

[2] [ΑΛΕΞΗΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ ΚΟΡΔΟΥΛΗΣ ΣΩΤΗΡΗΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ](#) : «ΠΕΡΑ ΑΠΟ ΤΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ, Το ταξίδι της επιστροφής στην ανανεώσιμη ενέργεια», ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ

[3] Bp Energy Outlook 2018:

<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>

[4] Κυπαρισσία Κ.: «Ανάλυση και σχεδιασμός των ομογενών χημικών αντιδραστηρίων», Θεσσαλονίκη ΑΠΘ 1993

[5] Στουρνάς Σ.-Λόης Ε.-Ζαννίκος Φ.-Καρώνης Δ.: «Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2002

[6] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΥΙΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Γενικά περί διυλιστηρίων και σύντομη περιγραφή εγκαταστάσεων», Motor Oil 1986

[7] Αεροπορικά καύσιμα:

<https://valadis-kotorlos.blogspot.com/2015/11/aviation-fuels.html>

[8] Καύσιμα αεροπορίας:

<http://www.gcsf.gr/media/gxk/air.pdf>

[9] MOTOR OIL (ΕΛΛΑΣ) ΔΥΙΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ: «Εγχειρίδιο λειτουργίας μονάδων παραγωγής καυσίμων και παραγωγής βενζινών», Motor Oil 1980

[10] Αρωματικοί υδρογονάνθρακες:

https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/928/1/02_chapter_15.pdf

[11] Βενζόλιο:

http://195.134.76.37/chemicals/chem_benzene.htm#06

[12] Βενζο[α]πυρένιο:

http://195.134.76.37/chemicals/chem_benzopyrene.htm

[13] Κεκές Μ.Σ.: «Αρωματικοί πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα», Πτυχιακή εργασία, Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού Μακεδονίας, σχολή μηχανικών, 2012

- [14] Fan, Z., Kamens, R.M., Hu, J., Zhang, J., and Mcdow, S., Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 1358-1364.
- [15] Maksić ZB, Barić D, Müller T: «Clar's sextet rule is a consequence of the sigma-electron framework», J Phys Chem A. 110(33):10135-10147, 2006
- [16] Καλούδη Ε.-Ελευθεριάδης Χ.: «Η φυσική της ζωής», Σύνδεσμος ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών, ΣΕΑΒ 2015
- [17] PECSOK,SHIELDS,CAIRNS,McWILLIAM:« Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 2000
- [18] Barbara H. Stuart: «Fundamental Spectroscopy: Fundamentals and Applications», University of Technology, Sydney, Australia
- [19] Θ.Π.ΧΑΤΖΗΩΑΝΝΟΥ-Μ.Α.ΚΟΥΠΠΑΡΗ: «Ενόργανη ανάλυση», Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 2002
- [20] Οργανική Φασματοσκοπία:
<https://slideplayer.gr/slide/11981467/>
- [21] Πολυατομικά μόρια-ενέργεια δόνησης :
http://atomol.physics.uoi.gr/index.files/lect%207_%20%20molecular%20physics.pdf
- [22] Στεφανόπουλος Β.: «Δομική και χημική ανάλυση υλικών», Σημειώσεις μαθήματος, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Κρήτη 2017
- [23] Φασματοφωτομετρία:
https://student.cc.uoc.gr/uploadFiles/184-%CE%A7%CE%97%CE%9C-301/20Kef_483_514.pdf
- [24] Φασματοσκοπία Υπέρυθρου:
https://www.google.com/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=imgres&cd=&ved=2ahUKEwiJxbTUouLiAhV1wAIHHc6pCQwQjRx6BAGBEAQ&url=https%3A%2F%2Frepository.kallipos.gr%2Fbitstream%2F11419%2F6175%2F2%2F01_chapter_7.pdf&psig=AOvVaw21JmIRMmYg6-t0gzqpX7Ua&ust=1560371421526412
- [25] Lidia Esteve Agelet & Charles R. Hurburgh Jr.: «A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration», Department of Agriculture and Biosystems Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, USA, November 2010
- [26] Κούππαρης Μ.: « Φασματομετρία Εγγύς Υπέρυθρου NIR», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Μεταπτυχιακό μάθημα (Φασματοσκοπικές Τεχνικές)
- [27] M. Blanco, I. Villarroya: «NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool», trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 4, 2002

[28] M. S. Tswett and the Discovery of Chromatography h Early Work (1899-1903):

<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF02269707.pdf>

[29] Καλοπέτρη Μ.: Διπλωματική εργασία: «Ανάπτυξη κοινής μεθόδου προσδιορισμού του υδρίτη της χλωράλης και της 1,3-διχλωρο-2-προπανόλης στο πόσιμο νερό με τη συνδυασμένη τεχνική της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών.», Πανεπιστήμιο Αιγαίου,Μυτιλήνη2009

<http://hellanicus.lib.aegean.gr/bitstream/handle/11610/15025/file0.pdf?sequence=1>

[30] Θ.Π.ΧΑΤΖΗΩΑΝΝΟΥ-Μ.Α.ΚΟΥΠΠΑΡΗ: «Ενόργανη ανάλυση», Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 2002

[31] Analytical techniques, chromatography:

<http://www.fao.org/3/a0691e/A0691E05.htm>

[32] Παπαδογιάννης Ι.Ν.-Σαμανίδου Β.Φ.: «Ενόργανη Χημική Ανάλυση», Θεσσαλονίκη 2001..

Αργυρόπουλος Ν.- Βαρέλλα Κ.: «Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας», Α.Π.Θ., 1997

<http://chimikoergastirio.blogspot.com/2009/11/s.html>

[33] Είδη χρωματογραφίας:

<http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/%CE%91%CE%BD%CE%B1%CE%BB%CF%85%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%A7%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CE%99%CE%99%CE%99%285%29.pdf>

[34] Πασαδάκης Ν.: «Γεωχημεία πετρελαίου», Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2015

[35] M.J. Sauer, S.P.L. Anderson: «Analyst 119», (1994)

[36] Φασματομετρία μαζών:

http://195.134.76.37/old_site_10-7-2016/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_12.pdf

[37] Φασματομετρία μάζας- Κεφάλαιο 12:

https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/3677/1/02_chapter_12.pdf

[38] PECSOK,SHIELDS,CAIRNS,McWILLIAM:« Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικάτος, Αθήνα 2000

[39] Chunqing Jiang: «Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Geochemical Significance Application to Sediments from the Northern Carnarvon Basin», This thesis is presented as part of the Requirements for the award of the Degree of Doctor of Philosophy of Curtin University of Technology, December 1998

[40] Josef Novak: «Quantitative Analysis by Gas Chromatography», Second Edition, Revised and Expanded Volume 41, 1987