



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Εφαρμογές της χρήσης ιχνηθετών κατανομής στον υπολογισμό των βαθμών κορεσμού πετρελαίου - νερού ταμιευτήρων υδρογονανθράκων



Ντινάκης Χρήστος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

Πασαδάκης Νικόλαος , Καθηγητής ΜΗΧ.ΟΠ, Π.Κ., Επιβλέπων

Βαρότσης Νικόλαος, Καθηγητής ΜΗΧ.ΟΠ, Π.Κ.

Χατζηχρήστος Χρήστος, Μεταλλειολόγος Μηχανικός, Δημόκριτος

ΧΑΝΙΑ 2020

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
Ευχαριστίες	7
1. Εισαγωγή	8
2. Τεχνική Ιχνηθέτησης	12
2.1 Single Well Tracer Test (SWTT)	12
2.2 Χρησιμοποιούμενες Μέθοδοι	14
2.3 Ιχνηθέτες Διαχωρισμού	15
2.4 Μέθοδος Ανίχνευσης	16
2.4.1 Βασικές Αρχές	16
2.4.2 Υπολειμματικό πετρέλαιο και Διαδρομή Ροής	16
2.5 SWTT για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου	17
2.5.1 Πρόβλημα ασυμμετρίας	17
2.5.2 Επίλυση ασυμμετρίας	18
2.5.3 Διεργασίες Πεδίου	19
2.5.4 Δοκιμή single-well για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου, διπλής συμπλήρωσης	22
2.6 Δοκιμή ιχνηθέτησης δυο φρεάτων για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου	24
2.6.1 Συνθήκες ταμιευτήρα για TWTT	24
2.6.2 Έγχυση ιχνηθετών σε αποστραγγισμένα πεδία	25
2.6.3 Έγχυση ιχνηθετών στην αρχή μιας προ-σχεδιασμένης εισπίεσης νερού	26
2.7 Φρεάτια Παρατήρησης	27
2.7.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα	28
2.7.2 Σχεδιασμός φρεατίου παρατήρησης καταγραφής σε δοκιμή ιχνηθετών	29
2.7.2.α Παράγοντες σχεδιασμού της δοκιμής	29
2.7.2.β Αραίωση του παλμού των ιχνηθετών	30
2.7.3 Παρακολούθηση ιχνηθετών σε ένα φρεάτιο παρατήρησης	31
2.7.3.α Υπολειμματικό πετρέλαιο σε ένα φρεάτιο παρατήρησης	31
2.7.4 Φρεάτια καταγραφής δειγματοληψίας	32
2.7.5 Έγχυση στο πυθμένα του φρεατίου και Δειγματοληψία	34
2.7.6 Ιχνηθέτες	35
3. Διαδικασία Δειγματοληψίας	37
3.1 Headspace	37
3.1.1 Μεθοδολογία	38

3.2 Πτητικά συστατικά σε σύνθετα δείγματα	38
3.3 Ειδικευμένες τεχνικές έγχυσης στο Headspace	39
3.3.1 Total Vaporization Technique	39
3.3.2 Full Evaporation Technique.....	41
3.3.3 Multiple Headspace Extraction	42
3.4 Μεταφορά του ατμού Headspace στη στήλη CG.....	45
3.4.1 Όγκος και χρόνος έγχυσης	45
3.4.2 Χειροκίνητη έγχυση με σύριγγα	47
3.4.3 Αυτόματη έγχυση με αεροστεγή σύριγγα.....	48
3.4.4 Έγχυση με θρόγχο πίεσης	50
3.4.5 Δειγματοληψία με ισορροπημένη πίεση	53
3.5 Βελτιστοποίηση Συστήματος	54
3.5.1 Προετοιμασία Δείγματος	54
3.5.2 Φιαλίδια του δείγματος.....	55
3.5.3 Θέρμανση και Ανάδευση φιαλιδίων του δείγματος	56
3.5.4 Δειγματοληψία	57
3.5.5 Γραμμή Μεταφοράς	59
3.5.6 Θύρα Έγχυσης.....	60
4. Ζητούμενα Μεγέθη	60
4.1 Συντελεστής Κατανομής (K)	60
4.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	62
4.3 Καθιερωμένες μετρήσεις εργαστηρίου συντελεστών κατανομής	63
4.3.1 Μέτρηση συντελεστών κατανομής με χρήση της μεθόδου FIA	65
4.3.2 Εφαρμογή της μεθόδου της χρωματογραφίας	65
4.3.3 Επίδραση της σύστασης	67
4.3.4 Αλλαγές στην σύσταση λόγω εισπίεσης νερού.....	67
4.4 Λόγος Φάσης (β).....	68
4.4.1 Σχέση K και β	71
4.4.2 Μέγεθος δείγματος Headspace	72
4.5 Πίεση ατμών και Νόμος του Dalton.....	72
4.6 Νόμος του Raoult	73
4.7 Συντελεστής Δραστικότητας	73
4.8 Νόμος του Henry	76
4.9 Επίδραση του Όγκου του δείγματος.....	77

4.10 Επίδραση της Θερμοκρασίας.....	79
4.11 Επίδραση της Πίεσης	83
4.12 Επίδραση τροποποιητών στο <i>sample matrix</i>	83
4.13 Επίδραση του χρόνου εξισορρόπησης.....	84
4.14 Αέρια χρωματογραφία	86
5. Εφαρμοσμένη μελέτη και Συμπεράσματα.....	88
5.1 Βαθμονόμηση.....	88
5.2 Υδρόλυση.....	89
5.3 Πετρέλαιο	93
5.4 Συμπεράσματα	94
Παράρτημα.....	95
Βιβλιογραφία	101

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Εκτίμηση ταμιευτήρα μέσω ισοζυγίου μάζας σε πετρελαιοπηγή σε κατάσταση εισπίεσης νερού	11
Εικόνα 2: Εκτίμηση ταμιευτήρα μέσω ισοζυγίου μάζας με μετρούμενο S_{or}	11
Εικόνα 3: Επίδραση της συμμετρίας στο SWTT.....	18
Εικόνα 4: Απόκριση Ασυμμετρίας στο SWTT.....	19
Εικόνα 5: Απόκριση ιχνηθέτη σε SWTT	20
Εικόνα 6: Fit σε υπολειμματικό πετρέλαιο.....	21
Εικόνα 7: SWTT διπλής συμπλήρωσης	23
Εικόνα 8: Κίνηση των μορίων μέσα σε ένα σφραγισμένο και προζεσταμένο φιαλίδιο	39
Εικόνα 9: Τοποθέτηση υγρού δείγματος σε άδειο φιαλίδιο για διεξαγωγή της TVT	41
Εικόνα 10: Παράδειγμα ανάλυσης MHE	45
Εικόνα 11: Επίδραση της αύξησης του όγκου του εγχυθέντος ατμού headspace σε στήλη GC	47
Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση της δειγματοληψίας με αεροστεγή σύριγγα	50
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση δειγματοληψίας με βρόγχο πίεσης	53
Εικόνα 14: Σχηματική απεικόνιση δειγματοληψίας με ισορροπημένη πίεση	54
Εικόνα 15: Φιαλίδιο τοποθετημένο στη βάση δειγματοληψίας του Headspace	56
Εικόνα 16: Φιαλίδιο τοποθετημένο στον αναδευτήρα	57
Εικόνα 17: Διαδικασία δειγματοληψίας	58
Εικόνα 18: Μεταφορά δείγματος από Headspace σε GC μέσω της γραμμής μεταφοράς	59
Εικόνα 19: Μεταβολή K σε σχέση με το C_g	62
Εικόνα 20: Κλασσικό Σύστημα Μέτρησης K_d	64
Εικόνα 21: Χρωματογραφική Μέθοδος Μέτρησης K_d	66
Εικόνα 22: Μεταβολή β σε σχέση με το C_g	71
Εικόνα 23: Μεταβολή K και β σε σχέση με το C_g	71

Εικόνα 24: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων και μοριακών κλασμάτων σε ένα ιδανικό διφασικό μίγμα	75
Εικόνα 25: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων ατμών και μοριακών κλασμάτων σε μίγμα χλωροφορμίου και ακετόνης με αρνητικούς συντελεστές δραστηριότητας	75
Εικόνα 26: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων και μοριακών κλασμάτων σε ένα μίγμα n-εξανίου και αιθανόλης με θετικούς συντελεστές δραστηριότητας	76
Εικόνα 27: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος αιθανόλης σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml.....	78
Εικόνα 28: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος τολουολίου σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml.....	78
Εικόνα 29: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος n-εξανίου σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml.....	79
Εικόνα 30: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για αιθανόλη σε νερό	81
Εικόνα 31: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για τουλουόλιο σε νερό ...	81
Εικόνα 32: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για n-εξάνιο σε νερό	82
Εικόνα 33: Πίεση ατμών του νερού συναρτήσει θερμοκρασίας	82
Εικόνα 34: Επίδραση της αύξησης του χρόνου θερμοστάτησης	85
Εικόνα 35: Κατάσταση της επικαλυπτόμενης διαδικασίας θερμοστάτησης. Τα δείγματα προς ανάλυση είναι δυνατό να θερμοστατηθούν κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης προηγούμενων δειγμάτων	85
Εικόνα 36: Διάγραμμα Συγκέντρωσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS πριν τη σφράγιση	90
Εικόνα 37: Διάγραμμα Συγκέντρωσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS μετά την σφράγιση	91
Εικόνα 38: Διάγραμμα ρυθμού Υδρόλυσης - Χρόνου για δείγματα με το IS πριν τη σφράγιση	91
Εικόνα 39: Διάγραμμα ρυθμού Υδρόλυσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS μετά την σφράγιση	92

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου	95
Πίνακας 2: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (β) .	95
Πίνακας 3: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (γ) .	96
Πίνακας 4: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 36 και 38	96
Πίνακας 5: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 36 και 38 (β)	97
Πίνακας 6: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS μετά τη σφράγιση του φιαλιδίου	97
Πίνακας 7: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (β) .	98
Πίνακας 8: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (γ) .	98
Πίνακας 9: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 37 και 39	99
Πίνακας 10: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 37 και 39 (β)	99
Πίνακας 11: Υπολογισμοί για την εύρεση των τιμών K_d στα δείγματα με το πετρέλαιο	100
Πίνακας 12: Υπολογισμοί για την εύρεση των τιμών K_d στα δείγματα με το πετρέλαιο (β) .	100

Περίληψη

Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας με θέμα «Εφαρμογές της χρήσης ιχνηθετών κατανομής στον υπολογισμό των βαθμών κορεσμού πετρελαίου - νερού ταμιευτήρων υδρογονανθράκων», μελετήθηκε θεωρητικά και πρακτικά μία τεχνική υπολογισμού του βαθμού κορεσμού σε ταμιευτήρες πετρελαίου, η δοκιμή χημικής ανίχνευσης με ένα φρεάτιο (Single Well Tracer Test, SWTT).

Στο θεωρητικό κομμάτι της εργασίας γίνεται λεπτομερής αναφορά στον σχεδιασμό, τη λειτουργία καθώς και σε ειδικές περιπτώσεις που μπορούν να εμφανιστούν σε μια SWTT. Ακόμα, παρατίθενται και ορισμένες εφαρμογές τις συγκεκριμένης δοκιμής σε συνθήκες πεδίου.

Εργαστηριακά στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά της μεθανόλης, της αιθανόλης και του αιθυλ-εστέρα σε δοκιμή SWTT. Προσδιορίστηκε εργαστηριακά η ταχύτητα της υδρόλυσης του αιθυλ-εστέρα και στη συνέχεια ο συντελεστής κατανομής του μεταξύ πετρελαϊκής και υδατικής φάσης σε συνθήκες αντίστοιχες των ταμιευτήρων πετρελαίου. Η δειγματοληψία των ιχνηθετών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική υπερκείμενης αέριας φάσης (Headspace) και η ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatographer, GC). Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν και βρέθηκαν σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά.

Ευχαριστίες

Στα πλαίσια διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ με μέλη του επιστημονικού προσωπικού του Εργαστηρίου ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με τη βοήθεια τους είχα τη δυνατότητα να αποκομίσω ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνικών γνώσεων τόσο στο πρακτικό κομμάτι των αναλύσεων ρευστών δειγμάτων όσο και στο θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο βασίζεται το θέμα της εργασίας μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικόλαο Πασαδάκη, επιβλέπων καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, που με τις συμβουλές του, την πολύτιμη καθοδήγησή του, καθώς και την υπομονή και εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου από την αρχή έως το πέρας της διπλωματικής κατέστη δυνατή η ολοκλήρωσή της.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες να δώσω και στα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Νικόλαο Βαρότση και τον κ. Χρήστο Χατζηχρήστο, που συμμετείχαν στην αξιολόγηση της. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω και την κα. Ελένη Χαμηλάκη που με τη βοήθεια και την καθοδήγησή της μέσα στο εργαστήριο κατέστη δυνατή η ολοκλήρωση του εργαστηριακού τμήματος της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την κατανόηση και την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου στα Χανιά.

1. Εισαγωγή

Η δοκιμή χημικής ανίχνευσης με ένα φρεάτιο (Single Well Tracer Test, SWTT) είναι μια επί τόπου μέθοδος για τη μέτρηση κορεσμού ρευστών σε ταμιευτήρες. Τις περισσότερες φορές ζητείται η μέτρηση του υπολειμματικού βαθμού κορεσμού του πετρελαίου, όμως, πολλές φορές, στόχος είναι η μέτρηση του υπολειμματικού κορεσμού του νερού σχηματισμού (S_{wc}). Οποιοσδήποτε κορεσμός και να μετράται η μία φάση είναι ουσιαστικά ακίνητη στο χώρο των πόρων, δηλαδή, βρίσκεται σε υπολειμματικό κορεσμό και η άλλη φάση μπορεί να ρέει μέσα στο φρεάτιο. Πρόσφατα, η μέθοδος SWTT επεκτάθηκε για να μετρά κλασματική ροή πετρελαίου/νερού σε ρευστά με μετρημένους κορεσμούς, σε καταστάσεις όπου και οι δύο φάσεις του πετρελαίου και του νερού είναι κινητές.

Η δοκιμή SWTT χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό του κορεσμού του πετρελαϊκού στόχου πριν από την έναρξη βελτιωμένων λειτουργιών ανάκτησης πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery, EOR), για τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας των παραγόντων EOR σε μια πιλοτική δοκιμή χημικής ανίχνευσης ενός φρεατίου και για την εκτίμηση ενός πεδίου για πιθανή παράκαμψη πετρελαϊκών στόχων. Ακόμα, χρησιμοποιείται για την ακριβή μέτρηση του S_{wc} για καλύτερη αξιολόγηση του πετρελαίου στην αρχική του θέση (Original Oil In Place, OOIP). Η μέτρηση της κλασματικής ροής παρέχει μια ρεαλιστική καταχώρηση για μοντέλα προσομοιωτών που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αναμενόμενης απόδοσης μετά από εισπίεση νερού.

Η ακριβής μέτρηση S_{or} είναι σημαντική λόγω του συνδυασμού βασικών προβλημάτων στην ανάκτηση πετρελαίου. Η βιομηχανία εξακολουθεί να παράγει λιγότερο από το ήμισυ του πετρελαίου στους ταμιευτήρες που έχουν ανακαλυφθεί και σχεδόν όλη αυτή η ποσότητα παράγεται χρησιμοποιώντας παραδοσιακές μεθόδους πρωτογενούς και δευτερογενούς ανάκτησης¹. Επιπλέον, καθώς το κόστος της εξεύρεσης νέων αποθεμάτων συνεχίζει να αυξάνεται, ειδικά στις ΗΠΑ, το πετρέλαιο που παραμένει στα παλιά πεδία καθίσταται ένας σημαντικός οικονομικός στόχος για μια infill γεώτρηση και τις μελέτες EOR.

Σε κάθε πεδίο στόχου, πρέπει να προσδιορίζεται η ποσότητα και η θέση του εναπομένοντος πετρελαίου. Η εικόνα 1 απεικονίζει την αρχή της ισορροπίας του υλικού, όπως εφαρμόζεται σε ένα ταμιευτήρα πετρελαίου. Ολόκληρη η περιοχή του γραφήματος αντιπροσωπεύει τον όγκο των πόρων του ταμιευτήρα (V_p), ο οποίος είναι γνωστός με ποικίλους βαθμούς αβεβαιότητας. Το παραγόμενο πετρέλαιο, διορθωμένο σε συνθήκες ταμιευτήρα, είναι η μεσαία

¹ Energy Information Administration (EIA), 1980, "Annual Report to Congress, Volume 3", DOE/EIA-0173(79)/3, Washington, DC (July 1979)

περιοχή, η ακρίβεια της οποίας, όμως, εξαρτάται από το πόσο καλά διατηρούνται τα αρχεία παραγωγής. Η ανώτατη περιοχή είναι το νερό σχηματισμού, το οποίο είναι γνωστό μόνο όσο οι διαθέσιμες μέθοδοι και η κάλυψη των μετρήσεων το επιτρέπουν. Η κατώτατη περιοχή, το υπολειπόμενο πετρέλαιο, μπορεί να εκφραστεί ως ένας μέσος κορεσμός του πετρελαίου ($\overline{S_o}$), εάν δεχτούμε ότι ο συνολικός όγκος πόρων (V_p), παραγόμενου πετρελαίου και οι τιμές S_{wc} είναι ακριβείς.

Εάν ένα δεδομένο πεδίο έχει υποστεί εισπίεση νερού, το κλάσμα του ΟΟΙΡ που μετατοπίζεται από το νερό θεωρείται ως μια κρίσιμη παράμετρος. Η δοκιμή για το S_{or} σε αποστραγγισμένα φρεάτια στο πεδίο μπορεί να καθορίσει τη μέγιστη απόδοση της μετατόπισης της εισπίεσης του νερού. Μια σημαντική διαφορά μεταξύ της ισορροπίας του υλικού S_o και του μετρούμενου S_{or} θα έδειχνε την παρουσία πετρελαίου το οποίο έχει παρακαμφθεί. Αυτό θα σήμαινε ότι τμήματα του ταμιευτήρα δεν θα είχαν έρθει σε επαφή με το εγχέόμενο νερό ή δεν θα είχαν λάβει αρκετή παροχή νερού για να φτάσουν στο S_{or} . Αυτή η κατάσταση παρουσιάζεται στην εικόνα 2.

Μια αξιόπιστη επί τόπου μέτρηση του S_{or} καθορίζει ταυτόχρονα τον στόχο για βελτιωμένη ανάκτηση πετρελαίου (EOR) και επιτρέπει την εκτίμηση του (κινητού) πετρελαίου που δυνητικά έχει παρακαμφθεί στο πεδίο. Αυτό το κινητό πετρέλαιο είναι ο στόχος για μια infill γεώτρηση ή/και για βελτιώσεις αποδοτικότητας σε σάρωση με εισπίεση νερού.

Επειδή το S_{or} ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο σχηματισμού, τις ιδιότητες του πετρελαίου/νερού και άλλες μεταβλητές που δεν είναι πλήρως κατανοητές (π.χ., αλλαγές στη διαβρεξιμότητα που προκαλούνται από εισπίεση νερού), οι μετρήσεις S_{or} ποικίλλουν από < 10 % έως > 45 %. Δεν υπάρχει αξιόπιστος τρόπος πρόβλεψης του S_{or} με αποδεκτή ακρίβεια για τους περισσότερους ταμιευτήρες. Επιπλέον, η μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου δεν είναι εύκολη. Οι εργαστηριακές δοκιμές εισαγωγής ρευστών σε δείγματα πετρωμάτων που εκτελούνται σε διαφορετικά από τα φυσικά τους όρια διαβρεξιμότητας είναι συνήθως αναξιόπιστα².

Καταγραφές φρεάτων μπορούν να δώσουν κατακόρυφα προφίλ του S_{or} σε βέλτιστες συνθήκες, αλλά τα αποτελέσματά τους δεν είναι απόλυτα. Οι καταγραφές οποιουδήποτε τύπου απαιτούν βαθμονόμηση με μια ανεξάρτητη μέθοδο, η οποία δίνει είτε μια ποσοτική S_o σε κάποιο σημείο ή έναν μέσο όρο S_o πάνω από κάποιο στρώμα. Οι πυρήνες πίεσης ή οι πυρήνες "σπόγγου" μπορούν να παρέχουν αυτή τη βαθμονόμηση, αλλά απαιτούν ένα νέο

² Salathiel, R.A., 1973, "Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks", J Pet Technol 25 (10): 1216–1224, SPE-4104-PA

φρεάτιο και υπόκεινται σε διαταραχές κορεσμού που προκαλούνται από εισροή λάσπης μέσω διήθησης.

Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου SWTT είναι ότι ωθεί τους ιχνηθέτες πέρα από τις κατεστραμμένες περιοχές πλησίον του βυθού της γεώτρησης και σε στρώματα που είναι γνωστό ότι βρίσκονται σε υπολειμματικές συνθήκες πετρελαίου. Οι ιχνηθέτες πηγαίνουν όπου το νερό έρχεται σε επαφή με το υπολειμματικό έλαιο, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.

Σε μια δοκιμή SWTT, ο όγκος σχηματισμού που επιλέγετε είναι αρκετά μεγάλος ώστε να είναι αντιπροσωπευτικός. Μια τυπική δοκιμή διερευνά γρήγορα εκατοντάδες βαρέλια χώρου πόρων σε ένα υπάρχον watered-out φρεάτιο. Τα ρευστά που φέρουν τον ιχνηθέτη παράγονται πίσω στην κοιλότητα χωρίς να διαταράσσουν το σχηματισμό, επιτρέποντας περαιτέρω δοκιμές.

Ο κορεσμός του νερού σχηματισμού είναι πιο μεταβλητός (και λιγότερο προβλέψιμος) από τον S_{or} , με μετρήσεις S_{wc} να κυμαίνονται από $> 50 \%$ σε ορισμένους τύπους πετρωμάτων έως $< 5 \%$ σε καταστάσεις ασυνήθιστων ταμιευτήρων. Οι μεγάλες διακυμάνσεις των παραγόμενων μεσοδιαστημάτων "σημαντικών" ταμιευτήρων είναι καλά τεκμηριωμένες σε παλαιότερες αναφορές³.

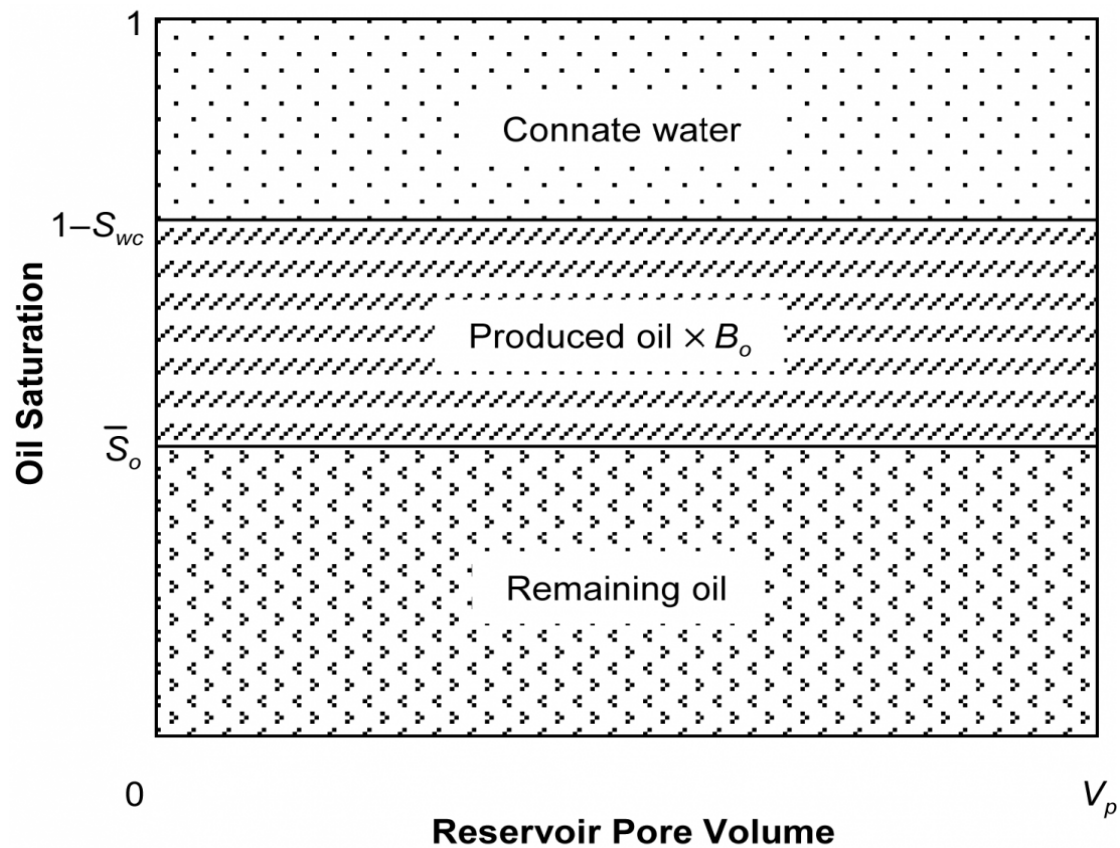
Όπως δείχνουν οι εικόνες 1 και 2, οι εκτιμήσεις του ανακτήσιμου πετρελαίου εξαρτώνται βασικά από τη γνώση του S_{wc} . Η δειγματοληψία με βάση το πετρέλαιο μπορεί να παραγάγει αξιόπιστα αποτελέσματα και είναι μια αποτελεσματική επιλογή εάν η δαπάνη αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί από τη στιγμή που ένα φρεάτιο διανοίγεται. Οι ηλεκτρικές καταγραφές μπορούν να δώσουν κατακόρυφα προφίλ, αλλά όπως και με το S_{or} , απαιτείται βαθμονόμηση και ποσοτική μέτρηση του S_{wc} .

Οι Deans και Shallenberger⁴ ανέφεραν την πρώτη εφαρμογή της μεθόδου SWTT για τη μέτρηση του S_{wc} . Όπως και στην περίπτωση της μέτρησης S_{or} , ο όγκος του ταμιευτήρα για τη δειγματοληψία είναι μεγάλος και η δοκιμή είναι μη καταστρεπτική, πράγμα που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την παραγωγή μιας πετρελαιοπηγής. Οι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται στη μέτρηση του S_{wc} είναι "μη επικίνδυνες" οξυγονούχες ενώσεις, έτσι ώστε να μην απορριφθεί κανένα "μολυσμένο" πετρέλαιο μετά τη δοκιμή SWTT. Το πιο σημαντικό όμως

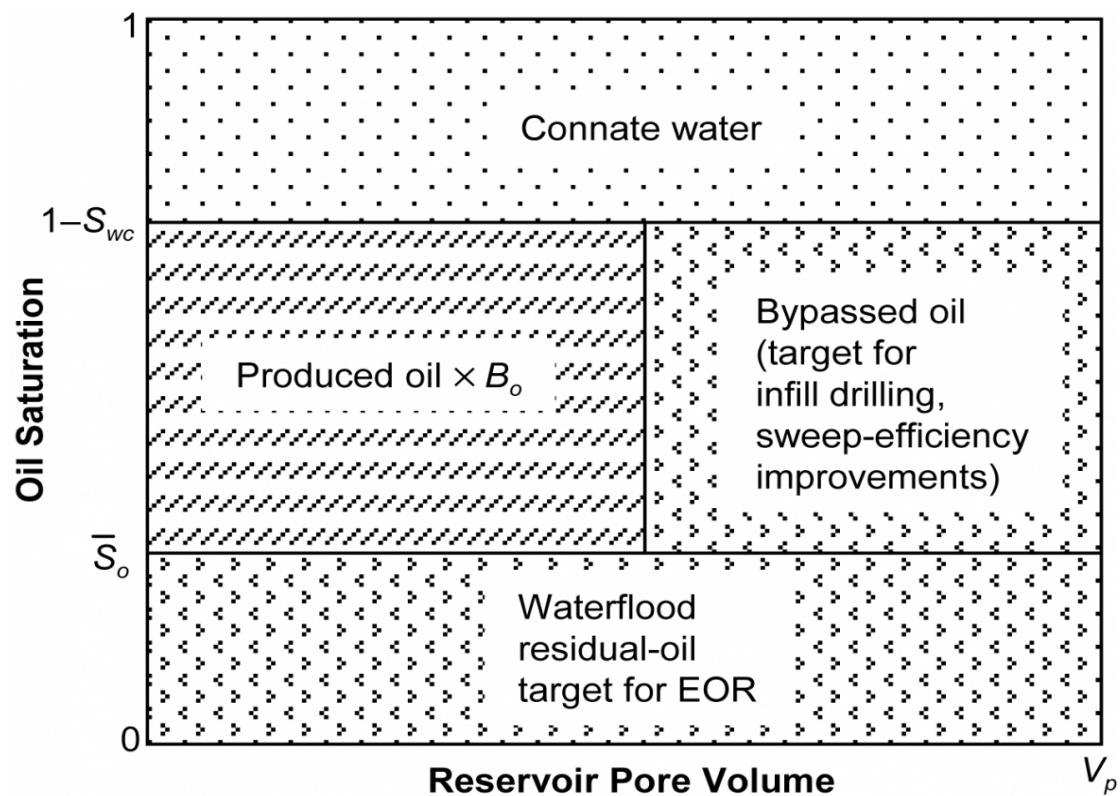
³ Donaldson, E.C. and Staub, H.L., 1981, "Comparison of Methods for Measurement of Oil Saturation", Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, 4-7 October 1981, SPE-10298-MS

⁴ Deans, H.A. and Shallenberger, L.K., 1974, "Single-Well Chemical Tracer Method to Measure Connate Water Saturation", Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 22-24 April 1974, SPE-4755-MS

είναι ότι η δοκιμή διατηρεί ένα υψηλό ποσοστό επιτυχίας καθώς κάθε γνωστό τεστ SWTT για μέτρηση S_{wc} απέδωσε ποσοτικά αποτελέσματα.



Εικόνα 1: Εκτίμηση ταμειυτήρα μέσω ισοζυγίου μάζας σε πετρελαιοπηγή σε κατάσταση εισπίεσης νερού



Εικόνα 2: Εκτίμηση ταμειυτήρα μέσω ισοζυγίου μάζας με μετρούμενο S_{or}

2.Τεχνική Ιχνηθέτησης

2.1 Single Well Tracer Test (SWTT)

Το SWTT μετρά τους υπολειμματικούς βαθμούς κορεσμού του πετρελαίου σε ταμειυτήρες και έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της καταγραφής και της ανάλυσης πυρήνων.

Η δοκιμή Single Well Tracer Test (SWTT) αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στην Εχρη από τον Harry Deans το 1968 και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1971. Το SWTT δεν μεταβάλλει τη διαβροχή του ταμειυτήρα και μέτρα S_{or} σε ένα πολύ μεγαλύτερο όγκο από τις τεχνικές πλησίον των γεωτρήσεων όπως η ανάλυση πυρήνων ή η καταγραφή. Επιπλέον, τα SWTT είναι μη καταστρεπτικά και μπορούν να λειτουργήσουν είτε σε ταμειυτήρες ψαμμίτη είτε σε ανθρακικά άλατα με πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά διαμόρφωσης.

Το SWTT μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών EOR για την κινητοποίηση υπολειμματικών πετρελαίων (S_{or}) ή "παγιδευμένου πετρελαίου". Πρώτον, το SWTT χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του S_{or} σε νερό. Στη συνέχεια διεξάγεται μια διαδικασία EOR σε ένα δοκιμαστικό φρεάτιο. Τυπικά, η διαδικασία EOR είναι χημική EOR ή αναμίξιμο CO_2 . Τέλος, το SWTT εκτελείται για δεύτερη φορά για να προσδιορίσει το S_{or} στη διαδικασία EOR. Τα αποτελέσματα της δοκιμής θα δώσουν άμεσες ενδείξεις για την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας EOR για την κινητοποίηση υπολειμματικών πετρελαίων.

Το SWTT χρησιμοποιεί διαχωριστικούς χημικούς ιχνηθέτες οι οποίοι διαλύονται τόσο στο πετρέλαιο όσο και στο νερό σε γνωστά κλάσματα. Ο διαχωριστικός χημικός ιχνηθέτης, τυπικά εστέρας, θα υδrolυθεί μόνο στην υδατική φάση σχηματίζοντας αλκοόλη. Ο εστέρας και η αλκοόλη κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες στο ταμειυτήρα καθώς ο εστέρας διαχωρίζεται συνεχώς μέσα και έξω από το πετρέλαιο κατά τη διάρκεια της έγχυσης και της απόσυρσης. Η διαφορά αυτή, στον χρόνο μετάβασης, σχετίζεται άμεσα με τον υπολειμματικό βαθμό κορεσμού του πετρελαίου.

Στις δοκιμές SWTT, οι ιχνηθέτες που εγχέονται είναι συχνά αδρανείς και δεν έχουν επίδραση στις υπόλοιπες χημικές ουσίες. Υπάρχει ισχυρή εξάρτηση από την επί τόπου υδρόλυση του ιχνηθέτη για την ανάκτηση ερμηνεύσιμων αποτελεσμάτων. Περιλαμβάνει έγχυση ιχνηθέτη σε σχηματισμό πετρελαίου όπου μία από τις φάσεις είναι κινητή (νερό) και η άλλη φάση είναι ακίνητη (πετρέλαιο). Στις δοκιμές SWTT, μια αρχική ποσότητα ιχνηθετών αποτελούμενη από περίπου 1% κατ' όγκο του ιχνηθέτη διαχωρισμού (για ενδιάμεσες θερμοκρασίες, μπορεί να είναι εστέρας και ειδικότερα οξικός αιθυλεστέρας ή μυρμηκικός αιθυλεστέρας

ρας για κατώτερες θερμοκρασίες ταμιευτήρα) διαλύεται σε νερό σχηματισμού και εγχύεται μέσα στη δεξαμενή σε υπολειμματικές συνθήκες πετρελαίου. Η κινητή φάση είναι ο επιλεγμένος φορέας υγρού.

Οι εστέρες είναι επιθυμητοί λόγω αρκετών χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η διαλυτότητα και στις δύο φάσεις, νερού και πετρελαίου. Μετά την εισαγωγή τους ακολουθείται μια ποσότητα με νερό χωρίς ιχνηθέτη. Αυτό γίνεται προκειμένου να αποφευχθεί η διατάραξη της διαβρεξιμότητας του ταμιευτήρα. Έτσι ωθείται ο ιχνηθέτης σε μια επιθυμητή απόσταση στο σχηματισμό κάτι το οποίο αναφέρεται συχνά ως "όγκος ώθησης". Το φρεάτιο τότε μπορεί να κλείσει, επιτρέποντας ένα μέρος του εστέρα να υδρολυθεί, σχηματίζοντας μια αλκοόλη (κατά βάση αιθανόλη), η οποία είναι η δευτερογενής, μη διαχωριστική. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της αλκοόλης είναι ότι είναι διαλυτή μόνο στην υδατική φάση.

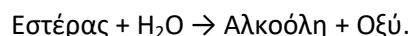
Όσον αφορά τις συνθήκες πεδίου, το πιο κατάλληλο πηγάδι για SWTT είναι εκείνο που παράγει αρκετά υψηλή "κοπή νερού", έτσι ώστε η γύρω περιοχή, να βρίσκεται σε σχεδόν φάση υπολειμματικού κορεσμού στο πετρέλαιο. Το νερό που χρησιμοποιείται για την έγχυση είναι νερό σχηματισμού, προκειμένου να έχει την ίδια κατάσταση αλατότητας όπως και στο ταμιευτήρα. Οι παράγοντες με βάση τους οποίους γίνεται η επιλογή των ιχνηθετών ποικίλει, με κυριότερους τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα και την αλατότητα του ύδατος σχηματισμού. Οι χρησιμοποιούμενοι ιχνηθέτες αντίδρασης είναι άλατα ή εστέρες μεθανικού οξέος, για χαμηλές θερμοκρασίες δεξαμενών και αλκυλεστέρες για υψηλότερες τιμές θερμοκρασιών.

Την στιγμή που ξεκινάει η παραγωγή ενός φρεατίου, ο εστέρας που εγχύεται και το προϊόν της αντίδρασής του, η αλκοόλη, βρίσκονται στην ίδια απόσταση στο φρεάτιο. Το γεγονός ότι ο υπόλοιπος ιχνηθέτης που δεν αντέδρασε συμμετέχει περισσότερο στη φάση του πετρελαίου, ενώ η αλκοόλη που παρήχθη είναι αδιάλυτη στο πετρέλαιο, δίνει τη δυνατότητα μέτρησης του υπολειμματικού πετρελαίου με βάση τον χρωματογραφικό διαχωρισμό αυτών των δύο στο ταμιευτήρα. Οι διαφορετικοί χρόνοι άφιξης του εστέρα και της αιθανόλης, μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε το S_{or} .

Τα βασικά βήματα που ακολουθούνται για τη συγκεκριμένη δοκιμή είναι τα παρακάτω. Αρχικά, εισάγεται μία ποσότητα νερού, που περιέχει τον κατάλληλο ιχνηθέτη διαχωρισμού (π.χ. εστέρα), με δεδομένη ταχύτητα. Στη συνέχεια, εισάγεται δεύτερη ποσότητα νερού, έτσι ώστε να ωθήσει την πρώτη σε ακτίνα περίπου 20 ποδιών. Συνήθως ένας άλλος ιχνηθέτης (αλκοόλη) που δεν διαχωρίζεται εγχύεται, προκειμένου να παρακολουθείται η οποία-

δήποτε απώλεια νερού στο ταμιευτήρα στο τέλος της δοκιμής. Ακολουθεί περίοδος κλεισίματος όπου ο εστέρας αντιδρά με το νερό σχηματισμού για να παράξει μια άλλη αλκοόλη η οποία είναι ανιχνεύσιμη ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση. Η επιθυμητή ποσότητα αντίδρασης του οξέως πρέπει να είναι σε ποσοστά της τάξης του 10 - 50%.

Το SWTT για τη μέτρηση του υπολειμματικού βαθμού κορεσμού βασίζεται στην παρακάτω χημική εξίσωση:



Το οξύ παράγεται ως παραπροϊόν της υδρόλυσης αλλά δεν παρατηρείται καθώς καταναλώνεται στο ταμιευτήρα. Μια σημαντική υπόθεση που γίνεται είναι ότι η υδρόλυση που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της έγχυσης διατηρείται στο ελάχιστο για να αποφευχθούν τα αποτελέσματα της αναστρεψιμότητας της ροής.

Η χρωματογραφική καθυστέρηση σε διάφορες περιοχές επιτυγχάνεται μέσω των διαφορών στους συντελεστές κατανομής. Ο βαθμός επιβράδυνσης εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων και στη συνέχεια συντελεί στον κορεσμό του ακίνητου ρευστού. Αυτό σχηματίζει τα βασικά στοιχεία από τα οποία βασίζονται οι δοκιμές SWTT, με αποτέλεσμα διαφορετικές ώρες άφιξης για κάθε ιχνηθέτη.

Καθώς η αλκοόλη που παράγεται είναι διαλυτή μόνο στην κινητή φάση, ταξιδεύει βαθύτερα στο φρεάτιο από τον εστέρα και με ταχύτερο ρυθμό εντός ενός ομοιογενούς περιβάλλοντος. Αυτό οδηγεί σε μια γρηγορότερη εμφάνιση της αλκοόλης στο πηγάδι κάτι το οποίο είναι αποτέλεσμα του χρωματογραφικού διαχωρισμού των ιχνηθετών στο ταμιευτήρα.

2.2 Χρησιμοποιούμενες Μέθοδοι

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται τώρα για τη μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου στο πεδίο. Αυτές περιλαμβάνουν έναν αριθμό μεθόδων όπως τη log-inject-log (LIL), τη δοκιμή ιχνηθέτη ενός φρέατος (SWTT) και τη δοκιμή ιχνηθέτη δύο φρεάτων (TWTT). Άλλες μέθοδοι μέτρησης του υπολειμματικού πετρελαίου περιλαμβάνουν μετρήσεις και καταγραφές πυρήνων, αν και οι περισσότερες από αυτές τις διαδικασίες καταγραφής χρησιμοποιούν τη μέθοδο LIL για να λάβουν ποσοτικά αποτελέσματα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι το SWTT καλύπτει ένα μεγάλο τμήμα πλησίον της γεώτρησης (μπορεί να εκτείνεται μέχρι 15 ή 20 πόδια από το φρεάτιο). Με εξαίρεση τη δοκιμή ιχνηθέτη δύο φρεάτων, όλες οι άλλες μέθοδοι μετρούν υπολειμματικό πετρέλαιο σε μια καλά σαρωμένη πε-

ριοχή γύρω από το φρεάτιο. Με αυτόν τον τρόπο, γίνεται μέτρηση του ολικού υπολειμματικού πετρελαίου για μια περιοχή που μπορεί να σαρωθεί στο σύνολό της. Το πετρέλαιο σε μια συγκεκριμένη θέση, είναι αδύνατο να είναι το ίδιο, πριν ή μετά από την εφαρμογή μιας διαδικασίας EOR.

Δύο από τις μεθόδους ανίχνευσης, το SWTT και το TWTT, θα αναπτυχθούν παρακάτω με περισσότερες λεπτομέρειες. Η μέθοδος log-inject-log (LIL) είναι μια μέθοδος καταγραφής στο πυθμένα της γεώτρησης που συχνά εμπλέκει τη χρήση ιχνηθετών. Αυτή η πτυχή θα καλυφθεί ξεχωριστά στο κεφάλαιο σχετικά με την αλληλεπίδραση των ιχνηθετών στο πυθμένα της γεώτρησης.

Τόσο το SWTT όσο και το TWTT εξαρτώνται από την χρονική στιγμή άφιξης των δύο ιχνηθετών που έχουν διαφορετικούς συντελεστές κατανομής μεταξύ πετρελαίου και νερού. Και στις δύο μεθόδους, ο ιχνηθέτης εγχύεται στην επιφάνεια με νερό έγχυσης και τα τελικά δείγματα νερού συλλέγονται από το ρεύμα παραγωγής για ανάλυση. Η χρήση αυτή των ιχνηθετών για την παρακολούθηση υπολειμματικών πετρελαίων καταδείχθηκε στο εργαστήριο⁵. Η συγκεκριμένη διαδικασία παρακολούθησης υπολειμματικού πετρελαίου σε μια περιοχή με πετρελαϊκό κοίτασμα προτάθηκε για πρώτη φορά σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1971⁶. Είναι κατά βάση μια διαδικασία χρωματογραφίας, όπου χρησιμοποιείται η διαφορά στο χρόνο παραμονής μεταξύ των ιχνηθετών διαχωρισμού για τη μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου σε ένα συγκεκριμένο σημείο.

2.3 Ιχνηθέτες Διαχωρισμού

Ένας ιδανικός υδάτινος ιχνηθέτης ακολουθεί μόνο το μονοπάτι του νερού και κινείται με την ταχύτητα του νερού. Η παρουσία μιας πετρελαϊκής φάσης στον ταμιευτήρα δεν έχει άμεση επίδραση στην πορεία του ιχνηθέτη ή την ταχύτητά του. Αυτό είναι επιθυμητό για τον εντοπισμό του νερού. Είναι απαραίτητο, για την ανίχνευση της πετρελαϊκής φάσης, να χρησιμοποιείται ένας ιχνηθέτης που μπορεί να αλληλεπιδράσει με αυτήν με κάποιο τρόπο. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι να εισαχθεί ένας "μη-ιδανικός" υδάτινος ιχνηθέτης που μπορεί να χωριστεί μεταξύ της φάσης του πετρελαίου και του νερού.

⁵ Raimondi, P., and Torcaso, M.A., "Mass Transfer Between Phases in a Porous Medium", SPEJ 51, Mar. 1965

⁶ Cooke, C.E. Jr., "Method of Determining Residual Oil Saturation in Reservoirs", U.S. Patent No. 3.590.923, 1971

2.4 Μέθοδος Ανίχνευσης

Στη μέθοδο ανίχνευσης, εγχύεται στον ταμιευτήρα ένα σύνολο ιχνηθετών διαχωρισμού και η πορεία τους παρακολουθείται μέσω ενός προϊόντος. Η διαφορά των χρόνων παραμονής μεταξύ των ιχνηθετών, οι οποίοι διαθέτουν διαφορετικούς συντελεστές κατανομής, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού πετρελαίου στον όγκο των πόρων που σαρώνουν στο σύνολό τους οι ιχνηθέτες.

2.4.1 Βασικές Αρχές

Σε αυτή τη μέθοδο, νερό το οποίο περιέχει τον παλμό του ιχνηθέτη εγχύεται σε ταμιευτήρα που περιέχει πετρέλαιο και νερό. Αν ο ιχνηθέτης βρίσκεται σε τοπική ισορροπία με τις δύο φάσεις, τότε τα μόρια του θα κινούνται ελεύθερα μεταξύ τους με κανονικές ταχύτητες, ίδιες με αυτή του νερού. Όταν τα μόρια ενός ιχνηθέτη βρίσκονται στη φάση του νερού, θα κινηθούν με την ταχύτητα του νερού και όταν βρίσκονται στη φάση του πετρελαίου θα κινούνται με την ταχύτητα του πετρελαίου. Εάν το πετρέλαιο είναι σε υπολειμματικό κορεσμό, θα είναι ουσιαστικά ακίνητο. Στην περίπτωση αυτή, τα μόρια του ιχνηθέτη θα κινηθούν μόνο όταν βρίσκονται στο νερό. Η έκταση της καθυστέρησης ενός παλμού θα εξαρτηθεί από το κλάσμα του χρόνου που ξοδεύει ο ιχνηθέτης στην πετρελαϊκή φάση σε σύγκριση με εκείνη στην υδατική φάση. Αν ήταν δυνατό να μετρηθεί πόσο καθυστερεί ο παλμός και ήταν γνωστή η κατανομή ισορροπίας των μορίων του ιχνηθέτη μεταξύ των δύο φάσεων, τότε θα ήταν εφικτός ο υπολογισμός του υπολειμματικού κορεσμού του πετρελαίου, S_{or} , στην περιοχή που έρχεται σε επαφή με το νερό. Αυτή η τιμή είναι μια ουσιαστική ένδειξη για την αξιολόγηση δευτεροταγών ή τριτογενών συστημάτων αποκατάστασης.

2.4.2 Υπολειμματικό πετρέλαιο και Διαδρομή Ροής

Θεωρείται γενικά, για ευκολία στους υπολογισμούς, ότι οι ρυθμοί ροής στο πεδίο είναι σταθεροί, οι διατάξεις είναι ισορροπημένες, και ότι η ροή βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση. Στην πράξη αυτό, κατά κύριο λόγο, δεν είναι αλήθεια. Οι ροές τείνουν να είναι ασταθείς σε φρεάτια που γίνεται επεξεργασία, διεγείρονται και απομονώνονται για διάφορα χρονικά διαστήματα. Οι μεγάλες αλλαγές στην κατανομή της ροής εξελίσσονται σε ένα πεδίο με την πάροδο του χρόνου. Η μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου που λαμβάνεται μέσω των ιχνηθετών στη δοκιμή με ιχνηθέτη δύο φρεάτων είναι μια εκτίμηση του εναπομένου πετρελαίου ως συνάρτηση της προ-ιστορίας του πεδίου εκείνη την περίοδο που γίνεται η μελέτη. Το υπολειμματικό πετρέλαιο που μετράται αφορά τον μέσο όρο του όγκου που σα-

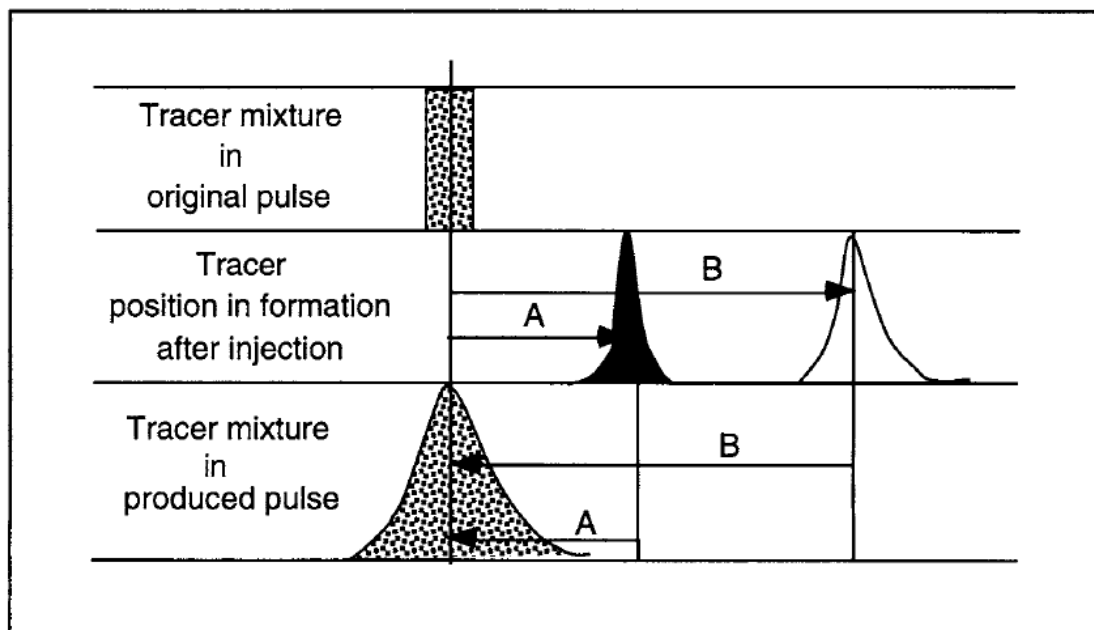
ρώνεται μέχρι εκείνη τη χρονική στιγμή. Η βασική παραδοχή στη δοκιμή ιχνηθέτη δύο φρεάτων είναι ότι και οι δύο ιχνηθέτες ακολουθούν την ίδια διαδρομή μέσα στον ταμιευτήρα. Σε γενικές γραμμές, αυτό πρέπει να ισχύει, καθώς και οι δύο κινούνται μόνο με την κίνηση του νερού. Στην περίπτωση όμως του πεδίου όπου οι διανομές πίεσης μπορεί να ποικίλουν ευρέως με το χρόνο, μπορεί να είναι δυνατό για τους ιχνηθέτες με πολύ διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης να αναπτύξουν και σε διαφορετικές διαδρομές.

2.5 SWTT για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου

2.5.1 Πρόβλημα ασυμμετρίας

Η μέθοδος ιχνηθέτη για το υπολειμματικό πετρέλαιο που περιγράφεται παραπάνω απαιτεί δύο χωρικά διαχωρισμένα φρεάτια: ένα ως είσοδος και το άλλο σαν έξοδος. Εάν χρησιμοποιείται ένα μόνο φρεάτιο, τότε η συμμετρία μεταξύ απόκρισης εισόδου και εξόδου ακυρώνει το χρωματογραφικό αποτέλεσμα. Αν αρκετοί ιχνηθέτες εγχυθούν ταυτόχρονα σε ένα σχηματισμό, ο ιχνηθέτης με τον υψηλότερο συντελεστή κατανομής ταξιδεύει τη συντομότερη απόσταση στο φρεάτιο ενώ αυτός με τον μικρότερο συντελεστή ταξιδεύει πιο μακριά. Όταν η ροή αντιστραφεί, η κίνηση του ιχνηθέτη αντιστρέφεται και αυτή, με κάθε ιχνηθέτη να κινείται πίσω διανύοντας την ίδια απόσταση με αυτή που χρειάστηκε για να εξέλθει. Αυτό φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 3. Το κέντρο του πλαισίου αντιπροσωπεύει το φρεάτιο της γεώτρησης, ο σχηματισμός είναι σε υπολειμματικό βαθμό, και ο παλμός του ιχνηθέτη εγχέεται από έναν υδάτινο οδηγό. Το μπλοκ στο άνω τμήμα της εικόνας αντιπροσωπεύει έναν παλμό ιχνηθέτη στο φρεάτιο της γεώτρησης που περιέχει ένα ομοιογενές μείγμα δύο ιχνηθετών με διαφορετικούς συντελεστές κατανομής. Το μεσαίο τμήμα δείχνει το διαχωρισμό των δύο ιχνηθετών κατά μήκος μιας ακτίνας από το φρεάτιο από τη στιγμή που ο παλμός εγχύθηκε στο σχηματισμό. Κάθε ιχνηθέτης κινείται σε διαφορετική απόσταση από το πυθμένα του φρεατίου, ανάλογα με την αντιστοιχία των συντελεστών κατανομής (K_d) τους. Όταν το φρεάτιο επιστρέψει σε παραγωγή, κάθε ιχνηθέτης κινείται πίσω με τον ίδιο τρόπο που μετακινήθηκε έξω, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας ανασυσταθέν παλμός όπως φαίνεται στο κάτω τμήμα. Η σχετική κίνηση των δύο ιχνηθετών είναι ανεξάρτητη είτε από τον ρυθμό έγχυσης είτε από τον ρυθμό παραγωγής. Στο κάτω τμήμα της εικόνας απεικονίζεται ο ανασυσταθέν παλμός. Όπως φαίνεται στην εικόνα, υπάρχει διασπορά, αλλά ο ανασυσταθέν παλμός διαφέρει από τον αρχικό παλμό μόνο επειδή είναι πιο διασκορπισμένος. Αυτό συμβαίνει επειδή η διασπορά λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια κάθε σταδίου και

η επίδρασή της είναι προσθετική τόσο για την έγχυση όσο και για την παραγωγή. Αυτό το αποτέλεσμα διασποράς δεν επαρκεί για τον προσδιορισμό του υπολειμματικού βαθμού⁷.



Εικόνα 3: Επίδραση της συμμετρίας στο SWTT

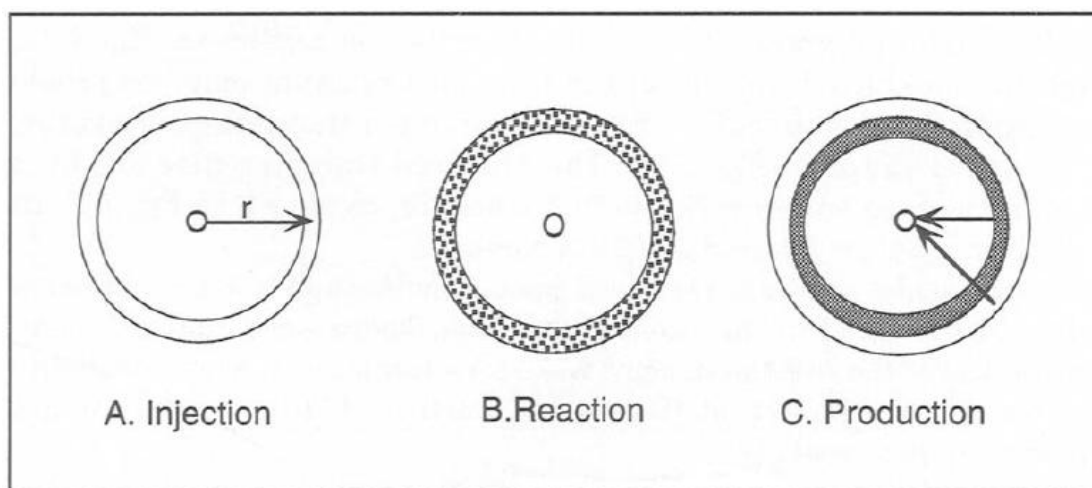
2.5.2 Επίλυση ασυμμετρίας

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ένα μόνο φρεάτιο τόσο ως είσοδος όσο και ως έξοδος, πρέπει να γίνει εισαγωγή ενός στοιχείου ασυμμετρίας. Ο Deans⁸ πρότεινε ένα μέσο με το οποίο ένας ιχνηθέτης που εγχύεται σε ταμιευτήρα θα μπορεί να αντιδράσει σε συγκεκριμένη θέση για να δημιουργήσει αυτή την ασυμμετρία. Σε αυτή τη διαδικασία, ένας ιχνηθέτης εγχύεται στο σχηματισμό μέχρι να είναι σε απόσταση, r , από τον εγχυτήρα. Η ροή διακόπτεται για να επιτρέψει στον ιχνηθέτη να αντιδράσει με το νερό σχηματισμού και να υδρολυθεί μερικώς στη θέση αυτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός νέου ιχνηθέτη εκεί. Ο "νέος" ιχνηθέτης και οι υπόλοιποι μη υδρολυμένοι ιχνηθέτες συνθέτουν ένα νέο ζεύγος ιχνηθετών, που βρίσκεται σε απόσταση, r , από το φρεάτιο έγχυσης. Όταν το φρεάτιο είναι σε διαδικασία παραγωγής, και οι δύο ιχνηθέτες ταξιδεύουν πίσω στο πυθμένα του φρεατίου διανύοντας απόσταση r , όπου και σχηματίστηκαν αρχικά. Δεδομένου ότι έχουν διαφορετικά K_d , θα φτάσουν σε διαφορετικούς χρόνους. Το γεγονός ότι ένας ιχνηθέτης προέρχεται από το πυθμένα του φρεατίου δεν είναι πια σημαντικό. Το υπολειμματικό πετρέλαιο μπορεί τώρα να υπολογιστεί από τους δύο χρόνους παραμονής του ζεύγους ιχνηθε-

⁷ Chase, C.E., "Finite Element Analysis of Single Well Backflow Tracer Test in a Homogeneous Medium", paper SPE 3485 presented at 46th Ann. Fall Mtg., New Orleans, LA, Oct. 3-6 1971

⁸ Deans, H.A., Method of Determining Residual Oil Saturation in Reservoirs", U.S. Patent No. 3.623.842, 1971

τών που επιστρέφουν. Η μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα ιχνηθετών που υπάρχουν, εφόσον οι συγκεντρώσεις τους είναι αρκετά υψηλές ώστε να είναι μετρούμενες με ακρίβεια στο παραγόμενο νερό. Αυτό φαίνεται στην εικόνα 4. Στο Α τμήμα, το υλικό του ιχνηθέτη παρουσιάζεται ως ένας δακτύλιος που εγχύεται στο σχηματισμό. Στο Β τμήμα, σχηματίζεται νέος ιχνηθέτης με υδρόλυση του υλικού στον δακτύλιο. Στο Γ τμήμα, οι δύο ιχνηθέτες επιστρέφουν στο πυθμένα του φρεατίου.



Εικόνα 4: Απόκριση Ασυμμετρίας στο SWTT

Στη δοκιμή ιχνηθέτη με ένα φρεάτιο (SWTT) που προτάθηκε αρχικά από τον Deans και από τότε έχει ενισχυθεί και έχει περιγραφεί σε αρκετές δημοσιεύσεις^{9 10}, τα χρησιμοποιούμενα υλικά είναι οι αλκυλεστέρες των κατώτερων λιπαρών οξέων και αλκοολών. Η επιλογή του εστέρα υπαγορεύεται από τη θερμοκρασία του σχηματισμού και εξαρτάται από το pH. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος εστέρας είναι ο οξικός ακετυλεστέρας ο οποίος υδρολύεται για να σχηματίσει αιθυλική αλκοόλη (ο "νέος" ιχνηθέτης) και οξικό οξύ. Η επίδραση του οξέος που σχηματίζεται στην αντίδραση είναι πιθανώς μικρή λόγω της φυσικής ρύθμισης του σχηματισμού (Οξικός αιθυλεστέρας + νερό = Οξικό οξύ + αιθυλική αλκοόλη).

2.5.3 Διεργασίες Πεδίου

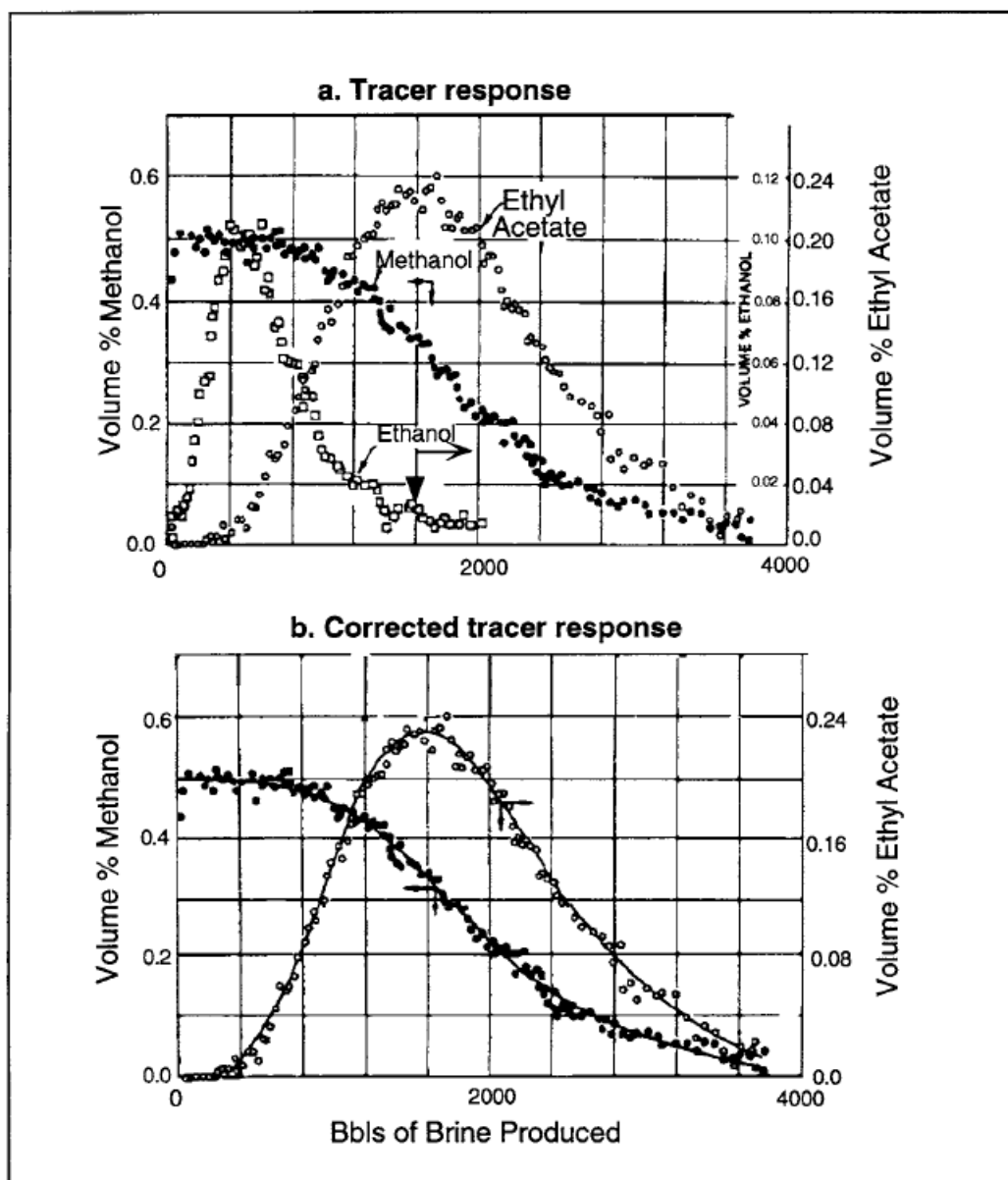
Η διαδικασία που χρησιμοποιείται στο πεδίο γίνεται προκειμένου να επιτρέψει στον εγχέομενο εστέρα να παραμείνει σε μια συγκεκριμένη θέση για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να σχηματιστεί αρκετή αλκοόλη που μετρείται εύκολα. Ο απαιτούμενος χρόνος υδρόλυσης υπολογίζεται από εργαστηριακές δοκιμές σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Στις δραστη-

⁹ Deans, H.A., "Using Chemical Tracers to Measure Fractional Flow and Saturation In-situ", paper SPE 7076 presented at 5th Symp. Of Improved Methods of Oil Recovery, Tulsa, OK, April 16-19 1978

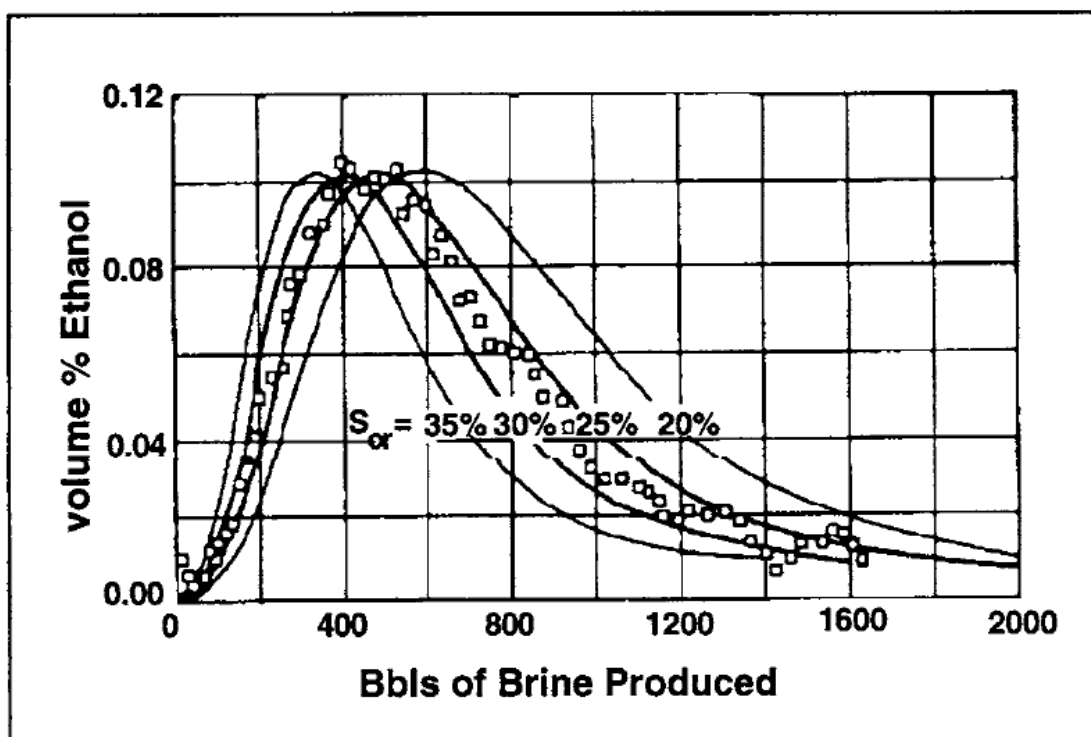
¹⁰ Deans, H.A., and Majoros, S., "The Single-Well Chemical Tracer Method for Measuring Residual Oil Saturation: Final Rept.", DOE/BC/20006-18, Oct. 1980

ριότητες πεδίου, συνήθως εκτελείται πρώτα μια μικρή δοκιμή για την επαλήθευση του απαιτούμενου χρόνου υδρόλυσης, καθώς και άλλες παραμέτρους. Ένας ιχνηθέτης ισορροπίας υλικού όπως η μεθυλική αλκοόλη, προστίθεται συνήθως για την παρακολούθηση της ισορροπίας μάζας για κάθε έγχυση για να διασφαλιστεί ότι δεν υπάρχουν σφάλματα στις επιστροφές.

Τα δεδομένα απόκρισης του ιχνηθέτη είναι τα προφίλ της συγκέντρωσης τους έναντι του παραγόμενου όγκου. Αυτά διορθώνονται ανάλογα με τις ανάγκες και χρησιμοποιείται ένα πρόγραμμα προσομοίωσης για να γίνει η επιλογή της καλύτερης εφαρμογής όσον αφορά το υπολειμματικό πετρέλαιο. Ένα παράδειγμα της διαδικασίας¹⁰ φαίνεται παρακάτω στις εικόνες 5 και 6.



Εικόνα 5: Απόκριση ιχνηθέτη σε SWTT



Εικόνα 6: Fit σε υπολειμματικό πετρέλαιο

Οι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται εδώ έχουν σχετικά υψηλές πιέσεις ατμών και πρέπει πρώτα να διορθωθούν για πιθανή απώλεια λόγω εξάτμισης. Μία καμπύλη απόκρισης του ιχνηθέτη, διορθωμένη μόνο για απώλεια ιχνηθέτη, φαίνεται στο άνω γράφημα στην εικόνα 5a. Αυτά τα δεδομένα εισάγονται σε πρόγραμμα προσομοιωτή που περιέχει τα δεδομένα συντελεστή κατανομής (K_d) και το ιστορικό έγχυσης της δοκιμής. Αυτό το πρόγραμμα αντιστοιχεί σε προφίλ σχηματισμών με μεταβολή της διασποράς και παράγει την καμπύλη διορθωμένης απόκρισης του ιχνηθέτη, που φαίνεται στο κατώτερο γράφημα της εικόνας 5b. Τα παραγόμενα προφίλ ιχνηθέτη στη συνέχεια προσομοιώνονται χρησιμοποιώντας διάφορες τιμές S_{or} για να βρεθεί η καλύτερη εφαρμογή, όπως φαίνεται στην εικόνα 6. Σε αυτή τη περίπτωση, η καλύτερη αντιστοίχιση είναι για ένα S_{or} 26 τοις εκατό.

Το μοντέλο υπολογιστή που χρησιμοποιείται εδώ βασίζεται στη ροή μέσω ενός δικτύου πόρων στο μέσο, όπως ενός με σχηματισμούς ψαμμίτη. Έχουν αναφερθεί προβλήματα στη χρήση της μεθόδου σε ορισμένους σχηματισμούς ασβεστόλιθου, όπου ασήμαντες επιδράσεις των πόρων μπορούν να γίνουν σημαντικές, κάτι που απαιτεί πιο πολύπλοκο μοντέλο μέσω του υπολογιστή.

Επειδή οι ιχνηθέτες σχηματίζονται ως μία ακτινικά κατανεμημένη μορφή στο σχηματισμό, το SWTT ενδέχεται να υποστεί σφάλμα εάν υπάρχει ένα πεδίο γραμμικής ταχύτητας. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν υπάρχει ένας καλά αναπτυγμένος οδηγός νερού στο πεδίο, με αποτέλεσμα αυτή η μετατόπιση να μπορεί να υπολογιστεί από ένα δισδιάστατο πρόγραμμα προσομοιωτή. Το SWTT έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μέσο μέτρησης του υπολειμματικού βαθμού κορεσμού του πετρελαίου. Έχει εφαρμοστεί σε περισσότερες από 300 πετρελαιοπηγές σε όλο τον κόσμο και είναι αποδεκτή ως μια "ώριμη" διαδικασία¹¹, της οποίας τα αποτελέσματα συγκρίνονται άνετα με εκείνα που λαμβάνονται από άλλες μεθόδους που διεξάγονται πλησίον ενός φρέατος.

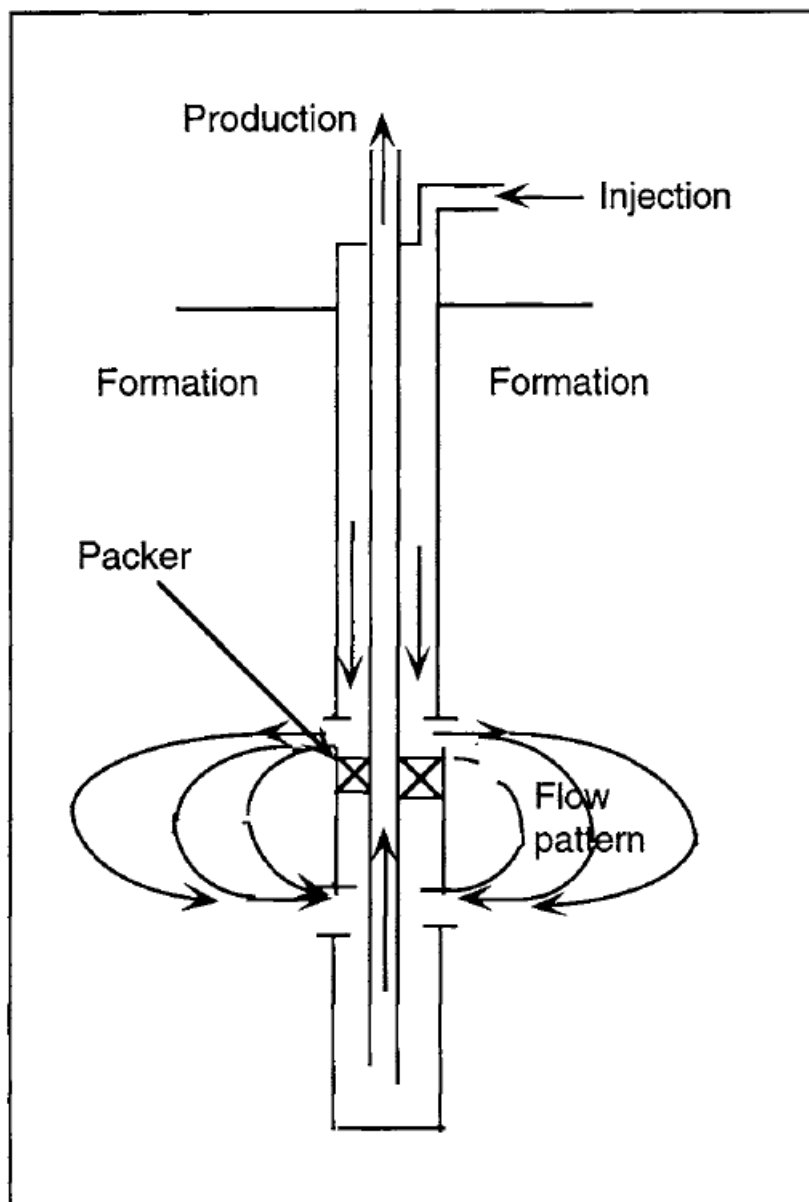
Η παρουσία ενός πεδίου γραμμικής ταχύτητας είναι, ωστόσο, ένας άλλος τρόπος εισαγωγής ασυμμετρίας για μία δοκιμή ενός φρεατίου¹². Σε αυτή τη διαδικασία, δεν απαιτείται υδρόλυση. Απαιτεί μόνο να υπάρχει μια ανεξάρτητη γραμμική ταχύτητα στο σχηματισμό. Δύο ιχνηθέτες εγχύονται ακτινικά σε ένα στρώμα του ταμιευτήρα, και χωρίζονται σε δύο ξεχωριστούς δακτυλίους γύρω από τον εγχυτήρα, λόγω των διαφορετικών συντελεστών κατανομής (K_d) τους. Όταν σταματήσει η έγχυση, οι ιχνηθέτες θα μεταφερθούν μόνο από το πεδίο γραμμικής ταχύτητας. Αυτό θα τους τοποθετήσει σε διαφορετικές θέσεις σε σχέση με τον εγχυτήρα. Όταν το πηγάδι συνεχίζει να παράγει ακτινικά, θα φτάσουν πίσω στο φρεάτιο σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Τόσο το υπολειμματικό πετρέλαιο όσο και η ταχύτητα ολίσθησης μπορούν να εξαχθούν από τους μετρημένους χρόνους παραμονής των δύο ιχνηθετών με διαφορετικά K_d 's. Δεν έχουν αναφερθεί σχετικές εφαρμογές στο πεδίο όσον αφορά τη συγκεκριμένη διαδικασία.

2.5.4 Δοκιμή single-well για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου, διπλής συμπλήρωσης

Μια εναλλακτική λύση για το TWTT που χρησιμοποιεί επίσης ένα μόνο φρεάτιο είναι η διπλή συμπλήρωση σε ένα μόνο πηγάδι. Εδώ ένα συσκευαστικό μηχανήμα στο φρεάτιο λειτουργεί για να διαχωρίσει την είσοδο από την έξοδο και να επιτρέψει τη χρήση ενός μοναδικού φρεατίου για τη μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου σε μια καθορισμένη περιοχή του ταμιευτήρα. Μια σχηματική απεικόνιση ενός τέτοιου φρεατίου δοκιμής παρουσιάζεται στην εικόνα 7.

¹¹ Chang and Maerefat, "State of-the-Art Report Summarizing Techniques for Determining Residual Oil Saturation and Recommendations for Research and Development", 1986

¹² Deans, H.A., and Tomich, J.F., "Method to Measure Fluid Drift and Immobile Phase Saturation", U.S. Patent No. 3.902.362, 1975



Εικόνα 7: SWTT διπλής συμπλήρωσης

Μια τέτοια δοκιμή για τη μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου δεν φαίνεται να υποστηρίζεται βιβλιογραφικά, αλλά κατ' αρχήν θα πρέπει να λειτουργεί. Ο ιχνηθέτης εγχύεται σε διαφορετικό βάθος από το διάστημα παραγωγής. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7, χρησιμοποιείται ένας συσκευαστής για να διαχωρίσει την έγχυση από το διάστημα παραγωγής. Σε αυτή την περίπτωση, ο ιχνηθέτης εγχύεται σε ανώτερο διάστημα μέσω του δακτυλίου και παράγεται στο κατώτερο διάστημα μέσω της σωλήνωσης. Ο όγκος του ταμιευτήρα που σαρώνεται από τη δοκιμή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία οριζόντιας προς κατακόρυφη διαπερατότητα στις περιοχές κάτω από τη δοκιμή αλλά και την κατακόρυφη απόσταση μεταξύ των στρωμάτων εισόδου και εξόδου. Μια τέτοια δοκιμή θα πρέπει να είναι

σχετικά εύκολο να μοντελοποιηθεί. Αυτή είναι, στην πραγματικότητα, μια δοκιμή ιχνηθετών με διπλό φρεάτιο χρησιμοποιώντας κατακόρυφο και όχι οριζόντιο διαχωρισμό μεταξύ των φρεάτων. Το βασικό πλεονεκτήματά της έναντι της δοκιμής ιχνηθέτη ενός φρέατος είναι ότι οποιοδήποτε ζεύγος ιχνηθετών διαχωρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς την ανάγκη για υδρόλυση. Όπως και στο TWTT, ο σαρωμένος όγκος και η ισορροπία του υλικού μπορούν να καθοριστούν από την απόκριση του μη διαχωριστικού ιχνηθέτη. Μια τέτοια δοκιμή μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε υπάρχον φρεάτιο χωρίς μεγάλο επιπρόσθετο κόστος. Είναι μια σχετικά φτηνή μέθοδος για μια δοκιμή EOR δεδομένου ότι το υπολειμματικό πετρέλαιο στη θέση του μπορεί να μετρηθεί πριν και μετά το EOR χωρίς να απαιτούνται ειδικές μετρήσεις για την βελτιστοποίηση των συνθηκών της δοκιμής. Σε ένα σύνθετο συγκρότημα φρεάτων, οι δοκιμές μπορούν ακόμη να γίνουν σε διαφορετικά μέρη του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας διαφορετικά φρεάτια για τις δοκιμές αυτές. Ένα βασικό μειονέκτημα μπορεί να είναι η σημασία των βαρυτικών επιδράσεων σε μια κατακόρυφα προσανατολισμένη δοκιμή όπως η συγκεκριμένη.

Η μεγάλη δυσκολία στη διεξαγωγή της δοκιμής έγκειται στην εξασφάλιση ενός καλού διαχωρισμού μεταξύ της έγχυσης του ιχνηθέτη και της παραγωγής στο φρεάτιο. Αυτό απαιτεί καλό συνδετικό υλικό (τσιμέντο), χωρίς διαρροές, μεταξύ του φρεατίου και του σχηματισμού, κάτι που μερικές φορές είναι πρόβλημα σε παλαιότερα φρεάτια.

2.6 Δοκιμή ιχνηθέτησης δυο φρεάτων για μέτρηση υπολειμματικού πετρελαίου

Παρά την προέλευση της δοκιμής με ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό υπολειμματικού πετρελαίου ως δοκιμασία δύο φρεάτων, δεν έχουν υπάρξει μέχρι στιγμής αναφορές για δοκιμή interwell. Υπάρχει, ωστόσο, σημαντική διαφορά μεταξύ του TWTT και άλλων μεθόδων πλησίον του φρεατίου όπως το SWTT. Αυτό βασίζεται στον όγκο του ταμιευτήρα συμπεριλαμβανομένου από μια δοκιμή interwell σε σύγκριση με αυτά που βρίσκονται κοντά στο πυθμένα του φρεατίου.

2.6.1 Συνθήκες ταμιευτήρα για TWTT

Ο μόνος τρόπος μέτρησης του μέσου υπολειμματικού πετρελαίου σε ολόκληρη την περιοχή σάρωσης μεταξύ των φρεάτων είναι με μια μέθοδο interwell όπως η μέθοδος ιχνηθέτησης με δύο φρεάτια. Δύο κυριότερες ενστάσεις έναντι του TWTT για τον υπολογισμό του υπολειμματικού πετρελαίου είναι: 1) οι συνθήσεις των ρευστών μεταξύ των φρεάτων δεν είναι

γνωστές, και ως αποτέλεσμα οι συντελεστές κατανομής δεν μπορούν να προσδιοριστούν στο εργαστήριο και 2) χρειάζεται πολύς χρόνος για να αποκτηθούν αποτελέσματα πεδίου οποιοδήποτε μεγέθους. Αυτά τα επιχειρήματα μπορεί να μην ισχύουν σε δύο περιπτώσεις: στην αρχή της εισπίεσης νερού και όταν ένα πεδίο είναι αποστραγγισμένο.

2.6.2 Έγχυση ιχνηθετών σε αποστραγγισμένα πεδία

Τα περισσότερα από τα δεδομένα για ιχνηθέτες σε καταστάσεις όπου έχει πραγματοποιηθεί εισπίεση νερού που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αντιστοιχούν στην περίπτωση αυτή. Αυτά ασχολούνται σε μεγάλο βαθμό με ένα τμήμα πεδίου που βρίσκεται σε ή είναι κοντά σε υπολειμματικό βαθμό, και μπορεί σε μερικά να αναπτυχθεί μια διαδικασία τριτογενούς ανάκτησης. Το νερό (ή άλμη) είναι συνήθως η μόνη ρέουσα φάση.

Όπως και στην περίπτωση ενός πεδίου με παγιδευμένο νερό στους πόρους του πετρώματος, έτσι και εδώ, οι καμπύλες απόκρισης του ιχνηθέτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα της σάρωσης και η κατευθυντήρια διαπερατότητα. Επίσης, μπορούν να παρέχουν και κάποια ποιοτικά δεδομένα σχετικά με τα κανάλια αλλά και τα εμπόδια που συναντούν οι ροές μέσα στον ταμιευτήρα. Όπως θα δούμε, μπορούν επίσης να συνδυαστούν με δεδομένα από ιχνηθέτες διαχωρισμού για την παροχή πληροφοριών σχετικά με το υπολειμματικό πετρέλαιο στις περιοχές σάρωσης.

Η παρακολούθηση περιοχών σαρωμένων με νερό σε ένα πετρελαϊκό πεδίο μας δίνει τη δυνατότητα να γνωρίζουμε το ιστορικό έγχυσης και να γίνεται επιλογή μιας κατάλληλης θέσης αρχικής δοκιμής για να σχεδιάσει στη συνέχεια σωστά η δειγματοληψία. Δεδομένου ότι ο σκοπός τέτοιων δοκιμών που έχει γίνει εισπίεση νερού γίνεται συνήθως ως μια πρώιμη εισπίεση νερού προκειμένου να ακολουθήσει δοκιμή μιας μεθόδου EOR, η όλη διαδικασία θα πρέπει να έχει σχεδιαστεί για αυτό ακριβώς το σκοπό. Αυτή η δοκιμή θα πρέπει να παρέχει ένα μέτρο για το πόσο όγκος πόρων σαρώνεται από την έγχυση του νερού και πως κατανέμεται το εγχεόμενο νερό στα προϊόντα.

Στην περίπτωση ενός καλά σαρωμένου πεδίου που ακολουθείται από επίεση νερού, όπως μια "νέα" εισπίεση, οι συνθήκες ταμιευτήρα είναι γνωστές. Η σύνθεση της άλμης σχηματισμού και του υπολειμματικού πετρελαίου σε μία συγκεκριμένη θέση είναι γνωστά. Αυτό επιτρέπει τους συντελεστές κατανομής να μετριοούνται στο εργαστήριο με τη χρήση πραγματικών ή συνθετικών υλικών από τον ταμιευτήρα υπό συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης του ταμιευτήρα.

Ο πιλοτικός χώρος, αν είναι δυνατόν, πρέπει να είναι λογικά αντιπροσωπευτικός του πεδίου, ωστόσο ο δοκιμαστικός όγκος ταμιευτήρα θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν μικρότερος, ενώ θα πρέπει να παραμένει αντιπροσωπευτικός. Οι μικρότεροι όγκοι δοκιμών διευκολύνουν την απόκτηση μιας πλήρους απόκρισης του ιχνηθέτη σε εύλογο πάντα χρονικό διάστημα. Δυστυχώς, δεν υπάρχει τρόπος να ξεπεραστεί ο χρόνος που απαιτείται για να μεταφερθεί ένας παλμός νερού από έναν εγχυτήρα σε έναν παραγωγό. Στην ιδανική περίπτωση, θα έπρεπε να έχουν προστεθεί και οι δύο ιχνηθέτες, διαχωρισμού και μη διαχωρισμού, στη "νέα" εισπίεση νερού που γίνεται από την αρχή, αποφεύγοντας την ανάγκη για μετρήσεις πολύ μετά τη στιγμή που η εισπίεση του νερού έχει τελειώσει.

2.6.3 Έγχυση ιχνηθετών στην αρχή μιας προ-σχεδιασμένης εισπίεσης νερού

Το εγχεόμενο νερό μετακινείται αργά μέσα στο σχηματισμό. Κανονικές εμπρόσθιες ταχύτητες σε εισπίεσεις νερού βρίσκονται κοντά στην τιμή του ενός ποδιού την ημέρα. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να χρειάζονται πολλοί μήνες ή και χρόνια για το εγχεόμενο νερό να φτάσει τα γειτονικά φρεάτια παραγωγής σε ένα πεδίο οποιουδήποτε μεγέθους. Αυτό το είδος χρονικής κλίμακας επιβάλλει ορισμένους λογικούς περιορισμούς στην μελέτη με ιχνηθέτες σε κατάσταση εισπίεσης νερού. Υπάρχει μικρό κέρδος στο να λάβει χώρα ένα πρόγραμμα μελέτης ιχνηθετών, λόγω του ότι αποδίδει καρπούς πολύ καιρό αφού κάποιος έχει δείξει ενδιαφέρον για τα αποτελέσματά της.

Η καλή διαχείριση της εισπίεσης του νερού απαιτεί κάποια γνώση της αποτελεσματικότητας και της κατεύθυνσης της σάρωσης αμέσως μετά την στιγμή που το προελαύνον μέτωπο του νερού φθάσει στη γεώτρηση. Για το λόγο αυτό, είναι επιθυμητό να εγχυθεί ο ιχνηθέτης όσο το δυνατόν νωρίτερα στο χρόνο ζωής μιας εισπίεσης νερού, κατά προτίμηση κοντά την αρχή. Εάν προστεθεί ταυτόχρονα ένας ιχνηθέτης κατανομής μπορεί να προσθέσει δεδομένα υπολειμματικού πετρελαίου τη στιγμή που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν μια ενέργεια από τη διαδικασία EOR.

Όταν το νερό εγχύεται στο σχηματισμό μέσω εισπίεσης, θα εισέλθει σε ισορροπία με το περιβάλλον του. Αυτό ισχύει τόσο για τη θερμοκρασία όσο και για τη σύσταση. Το μέτωπο του νερού θα φτάσει γρήγορα στην αρχική θερμοκρασία και σύσταση του ταμιευτήρα. Ως αποτέλεσμα, οι εγχυόμενοι ιχνηθέτες θα βρίσκονται σε ισορροπία τόσο με το πετρέλαιο όσο και με το νερό γνωστής σύστασης, σε γνωστή θερμοκρασία, αυτή του ταμιευτήρα πριν ξεκινήσει η εισπίεση νερού. Αυτές οι συνθήκες μπορούν να αναπαραχθούν στο εργαστήριο

για τη μέτρηση των συντελεστών κατανομής των ιχνηθετών μεταξύ του νερού του ταμιευτήρα και του πετρελαίου.

Ενώ οι πολυπλοκότητες της ροής σε έναν ταμιευτήρα δεν προσφέρουν εύκολη ανάλυση, οι αναλύσεις των δεδομένων των ιχνηθετών θα πρέπει να είναι το πρώτο πράγμα που γίνεται κατανοητό. Η ανάλυση της καμπύλης απόκρισης για έναν μη διαχωριστικό ιχνηθέτη μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε τον όγκο που σαρώνει το εγχεόμενο νερό και να προσδιορίσουμε την κατανομή του μεταξύ των φρεάτων που ανταποκρίνονται. Προσθήκη ιχνηθέτη κατανομής θα δώσει τη δυνατότητα για μια εκτίμηση του υπολειμματικού βαθμού κορεσμού στον όγκο σάρωσης.

Τα επιχειρήματα κατά της πρώιμης έγχυσης ιχνηθέτη είναι κυρίως ότι δεν υπάρχει ανάγκη για έναν υδάτινο ιχνηθέτη, δεδομένου ότι το προελαύνον μέτωπο του νερού όταν φθάσει σε μία γεώτρηση λειτουργεί από μόνο του ως ιχνηθέτης. Αυτό δεν είναι αλήθεια διότι δεν υπάρχει μόνο το πρόβλημα της διάκρισης του νερού από τις διαφορετικές πηγές μεταξύ των διαφόρων παραγωγών, αλλά και το να αναγνωριστεί ένας "παλμός" του εγχυόμενου νερού. Χωρίς αυτή την ικανότητα εντοπισμού ενός παλμού, δεν μπορούμε να παρακολουθήσουμε άμεσα τον όγκο του ταμιευτήρα που σαρώνεται από μια δεδομένη πηγή νερού και καμία προσομοίωση ή άλλο εργαλείο διαχείρισης ταμιευτήρων δεν μπορεί να ακολουθήσει λογικά τις λεπτομέρειες του μοτίβου μιας έγχυσης νερού.

2.7 Φρεάτια Παρατήρησης

Ο πρωταρχικός σκοπός ενός φρεατίου παρατήρησης είναι η λήψη πληροφοριών σχετικά με τη μετακίνηση του ιχνηθέτη στο σχηματισμό, μεταξύ του εγχυτήρα και του παραγωγού, ως συνάρτηση του βάθους. Τοποθετώντας ένα φρεάτιο παρατήρησης μεταξύ του εγχυτήρα και των παραγωγών, είναι δυνατόν να παρακολουθείται η διέλευση ενός παλμού ιχνηθέτη στο σχηματισμό σε αυτό το συγκεκριμένο σημείο. Χρησιμοποιούνται δύο είδη φρεάτων παρατήρησης: φρεάτια καταγραφής και φρεάτια δειγματοληψίας. Η ποιότητα των δειγμάτων παρουσιάζει μια σημαντική βελτίωση όσον αφορά τα δείγματα που λαμβάνονται από φρεάτια παραγωγής. Τα φρεάτια καταγραφής ακολουθούν τη διέλευση ενός παλμού ιχνηθέτη παρακολουθώντας την ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον ιχνηθέτη καθώς περνάει από έναν ανιχνευτή μέσα στο φρεάτιο. Να σημειωθεί, ότι δεν υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ του εγχυόμενου ιχνηθέτη και του ανιχνευτή. Ένα φρεάτιο δειγματοληψίας έχει επαφή με τον εγχυόμενο ιχνηθέτη, αλλά παίρνει πολύ μικρά δείγματα που δεν παραμορφώνουν σημαντι-

κά τις γραμμές ροής. Μια πρόσφατη ανασκόπηση¹³ παραθέτει 44 παραπομπές σε εργασίες με φρεάτια δειγματοληψίας και καταγραφής με χρήση σε διαδικασίες ανάκτησης πετρελαίου. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές αναφέρονται σε θερμοκρασίες φρεάτων παρατήρησης για χρήση σε θερμικές πιλοτικές δοκιμές αντί για φρεάτια παρατήρησης ιχνηθέτων που εξετάζονται εδώ. Πιλοτικές δοκιμές έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε μόνο ένας εγχυτήρας και ένα σύνολο γειτονικών φρεάτων παρατηρήσεως να χρησιμοποιούνται¹⁴.

2.7.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα

Ένα φρεάτιο παρατήρησης παρέχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι ενός συμβατικού φρεατίου παραγωγής, το μεγαλύτερο από τα οποία είναι ότι μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε τη ροή σε ένα γραμμικό τμήμα του ταμιευτήρα σε όλο το βάθος του σχηματισμού. Αυτό ισοδυναμεί με το να είμαστε σε θέση να κάνουμε μια πυρηνοληψία σε ένα αναλλοίωτο τμήμα του ταμιευτήρα. Σε αντίθεση με τα εργαστηριακά πειράματα πυρήνα, αυτό γίνεται επί τόπου, διακριτικά και χωρίς φαινόμενα επιφανειών εισόδου και εξόδου. Οι εισπιέσεις νερού για EOR περνούν από εργαστηριακές δοκιμές πυρήνα με μεγάλη επιτυχία πριν πάνε στο πεδίο. Ο βασικότερος λόγος που μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία στο πεδίο είναι οι απροσδόκητες ιδιότητες του ταμιευτήρα που δεν μπορούν να προσομοιωθούν με έναν εργαστηριακό πυρήνα. Μια παρατήρηση που αξίζει να σημειωθεί, είναι το γεγονός ότι αποτελεί τον μοναδικό τρόπο παρακολούθησης της κίνησης ενός υδάτινου μετώπου, μιας τράπεζας πετρελαίου ή ένα χημικό μέτωπο σε ένα κατακόρυφο τμήμα του ταμιευτήρα.

Δεδομένου ότι μπορεί να είναι πιο κοντά στην κατεύθυνση της έγχυσης από τα φρεάτια παραγωγής, τα φρεάτια παρατήρησης δίνουν αποτελέσματα πολύ νωρίτερα. Είναι δυνατό να γίνεται παρακολούθηση της κατακόρυφης κατανομής του εισαχθέντος νερού καθ 'όλο το βάθος του σχηματισμού και το ρυθμό ροής του εγχυόμενου νερού σε κάθε βάθος, επαναλαμβάνοντας τις μετρήσεις σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Ακόμα, μπορεί να παρέχει μη αραιωμένα δείγματα για αναλύσεις σύνθεσης EOR διαφορετικών μετώπων εισπίεσης νερού. Επιπλέον, σε πηγάδι παραγωγής, είναι πολύ δύσκολο να ληφθούν τέτοια δείγματα, μη αραιωμένα μετά από ανάμιξη και δείγματα που εμφανίζουν επιδράσεις αραιώσεως.

¹³ Widmyer, R.H., "Use of Monitor Observation Wells in the Monitoring and Evaluation of Oil Recovery Projects", Proc., 5th SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symp., Tulsa, OK, April 20-23 1986, 2, 425-436, paper SPE/DOE 14956

¹⁴ Stiles, L.H., Chiquito, R.M., George, C.J., and Long, L.D., "Design and Operation of a Tertiary Pilot: Means San Andreas Unit", paper SPE 11987 presented at 58th Ann. Tech. Mtg., San Francisco, CA, Oct 5-8 1983

Το κύριο μειονέκτημα ενός φρεατίου παρατήρησης είναι η απώλεια της δυνατότητας παραγωγής και το κόστος διάτρησης ενός μη παραγωγικού φρέατος. Σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο, τα υπάρχοντα φρεάτια μπορούν να μετατραπούν σε φρεάτια παρατήρησης με σχετικά χαμηλό κόστος. Infill φρεάτια μπορούν επίσης να χρησιμεύσουν ως φρεάτια παρατήρησης πριν μετατραπούν για παραγωγή. Θεωρητικά, κάθε φρεάτιο μπορεί να μετατραπεί σε φρεάτιο παρατήρησης, σταματώντας τη ροή του φρεατίου προς αυτό για ένα φρεάτιο καταγραφής, ή μειώνοντας τη ροή σε ένα μικρό κλάσμα όπως η ροή του περιβάλλοντος χώρου για ένα δειγματοληπτικό πηγάδι. Ένα δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι περιορίζεται σε μια μόνο θέση, επομένως μπορεί να παρατηρήσει μόνο τη ροή κατά μήκος μίας ακτίνας από τον εγχυτήρα. Σε ένα παλαιότερο πεδίο όπου τα μοτίβα των ροών είναι πιο γνωστά, μια κατάλληλη ακτίνα για τη δοκιμή μπορεί να επιλεγεί από την εμπειρία στο εκάστοτε πεδίο. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι τα φρεάτια καταγραφής και δειγματοληψίας δεν χρειάζεται να είναι αμοιβαία αποκλειστικά.

2.7.2 Σχεδιασμός φρεατίου παρατήρησης καταγραφής σε δοκιμή ιχνηθετών

Οι απαιτήσεις για μια δοκιμή ιχνηθέτη που χρησιμοποιεί ένα φρεάτιο καταγραφής δεν διαφέρουν σε είδος από εκείνες για μια δοκιμή ιχνηθέτη σε μια συμβατική εισπίεση νερού. Καθένα από αυτά απαιτεί μια μέθοδο για την εκτίμηση της αραίωσης του εγχεόμενου παλμού του ιχνηθέτη πλησίον του δοκιμαστικού φρεατίου και μια μέθοδος για την εκτίμηση της απόκρισης του ιχνηθέτη στον ανιχνευτή. Τόσο η αναμενόμενη αραίωση του ιχνηθέτη όσο και η απόκριση του ανιχνευτή στο φρεάτιο παρατήρησης είναι εντούτοις πολύ διαφορετικές από εκείνες του ιχνηθέτη σε μια συμβατική εισπίεση νερού. Το νερό στο φρεάτιο παρατήρησης δεν αναμιγνύεται με νερό από άλλες πηγές και το περιβάλλον μέτρησης του ανιχνευτή για τον παλμό του ιχνηθέτη διέλευσης είναι αρκετά διαφορετικό από το περιβάλλον μέτρησης του εργαστηριακού δείγματος.

2.7.2.α Παράγοντες σχεδιασμού της δοκιμής

Ο σχεδιασμός μιας δοκιμής ανίχνευσης καταγραφής έχει δύο μέρη: 1) την εκτίμηση της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη όταν ο παλμός φτάσει στο φρεάτιο παρατήρησης και 2) την εκτίμηση της απόκρισης του ανιχνευτή στο πυθμένα του φρεατίου του αραιωμένου παλμού στον περιβάλλοντα σχηματισμό. Το πρώτο μέρος απαιτεί ένα φυσικό μοντέλο για τον τρόπο με τον οποίο ο παλμός του ιχνηθέτη αραιώνεται καθώς κινείται διαμέσω του σχηματισμού.

Το δεύτερο μέρος απαιτεί εκτίμηση της αποτελεσματικής γεωμετρίας του ανιχνευτή πηγής. Σαφώς, στις συγκεκριμένες περιπτώσεις δεν υπάρχουν καθορισμένες ποσότητες.

Η απαιτούμενη ποσότητα ιχνηθέτη πρέπει να υπερβαίνει το υπόβαθρο των ακτινών-γ στο πυθμένα του φρεατίου, δεδομένου ότι οι στατιστικές καθορισμού του υποβάθρου του φρεατίου θέτουν τον ελάχιστο ρυθμό ανίχνευσης κάτι το οποίο πρέπει να ξεπερνά σε επίπεδο εμπιστοσύνης το 95%. Το υπόβαθρο των ακτινών-γ στο πυθμένα του φρεατίου πρέπει να μετρηθεί ως συνάρτηση του βάθους πριν από την παραγωγή οποιουδήποτε ιχνηθέτη στο φρεάτιο παρατήρησης.

2.7.2.β Αραίωση του παλμού των ιχνηθετών

Ο πρώτος παράγοντας στο σχεδιασμό μιας δοκιμής ιχνηθέτη είναι η εκτίμηση της αναμενόμενης συγκέντρωσης των πλησίον σχηματισμών ενός φρέατος παρατήρησης. Για να γίνει αυτό απαιτείται ένα μοντέλο για το πώς ο εγχέομενος ιχνηθέτης κινείται μέσω του σχηματισμού. Ένα μοντέλο¹⁵ φαίνεται πολύ ελκυστικό για το σκοπό αυτό. Αντιμετωπίζει τον ιχνηθέτη ως έναν δακτύλιο που κινείται ακτινικά από τον εγχυτήρα με διασπορά Gauss προς την κατεύθυνση της ροής. Σε αντίθεση με μια συμβατική δοκιμή ιχνηθέτη σε κατάσταση εισπίεσης νερού, ο παλμός δεν αναμειγνύεται και αραιώνεται με άλλο νερό στο φρεάτιο παραγωγής. Η αραίωση λαμβάνει χώρα μόνο στο φρεάτιο έγχυσης και κατά τη διάρκεια της μετάβασης στο σχηματισμό.

Ένας παλμός ιχνηθέτη που έχει εγχυθεί στην επιφάνεια θα αραιωθεί επίσης σε κάποιο βαθμό με ανάμιξη με νερό έγχυσης χωρίς σήμανση κατά τη διέλευσή του μέσω της σωλήνωσης. Περαιτέρω μείωση αυτού του παλμού θα συμβεί με διάφορους τρόπους. Θα κατανεμηθεί κατακόρυφα στο φρεάτιο σε μικρότερους παλμούς σύμφωνα με τη σχετική αγωγιμότητα των οριζόντιων στρωμάτων που τέμνουν το φρεάτιο. Οι παλμοί ιχνηθέτη σε κάθε ένα από τα οριζόντια, αγωγίμα στρώματα αραιώνονται ξεχωριστά περαιτέρω από δυνάμεις διασποράς καθώς κινούνται ακτινικά εκτός του φρεατίου έγχυσης. Ο αριθμός των στρωμάτων, το πάχος τους και η διαπερατότητα τους είναι, καταρχήν, ένα μέτρο της ετερογένειας του συστήματος.

Ένα δεύτερο μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι εμπειρικό, υποθέτει ότι ο εγχέομενος ιχνηθέτης αραιώνεται συνεχώς από το νερό σχηματισμού που μετατοπίζεται στην

¹⁵ Brigham, W.E., and Smith, D.H., "Prediction of Tracer Behavior in Five-Spot Flow ", paper SPE 1145 presented at SPE Conf. on Production Research, May 3-4 1965

πορεία του, αγνοώντας την επίδραση των στρωμάτων και αποδίδοντας μια μέση συγκέντρωση, ανεξάρτητα από τις κορυφές και τα στίγματα, στη θέση μέτρησης. Αυτή είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται. Είναι μια συντηρητική εκτίμηση που δεν προϋποθέτει κάποιο μηχανισμό ροής, αλλά έχει ένα ιστορικό επιτυχίας για χρήση σε κατάσταση εισπίεσης νερού, και η πρόβλεψή του δεν αναμένεται να είναι καλύτερη από μια με βαθμό αβεβαιότητας της τάξης του 2. Συχνά μετριέται ο ρυθμός καταμέτρησης του υποβάθρου και εγχέεται αρκετός ιχνηθέτης προκειμένου να γίνει υπέρβαση αυτού του προκαθορισμένου ποσού. Γενικά, η συγκεκριμένη διαδικασία είναι υποθετική και συνήθως περιλαμβάνει μια περίσσεια ποσότητα για να είναι σίγουρο ότι υπάρχει καλή απόκριση στον ανιχνευτή γάμμα.

2.7.3 Παρακολούθηση ιχνηθετών σε ένα φρεάτιο παρατήρησης

Ένα φρεάτιο παρατήρησης δεν χρειάζεται να περιοριστεί στην παρακολούθηση της ροής από μια γνωστή πηγή έγχυσης. Τέτοια πηγάδια έχουν ιστορικό χρήσης για την παρακολούθηση της κίνησης των υπόγειων υδάτων και για την παρακολούθηση της γραμμικής μετατόπισης στη δοκιμή ιχνηθέτη ενός φρέατος. Αυτές οι δοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου καλά για την παρακολούθηση της τοπικής ταχύτητας του νερού σχηματισμού πλησίον κάθε φρεατίου. Αυτό δεν απαιτεί ένα αποκλειστικά φρεάτιο αφιερωμένο στην παρατήρηση αλλά μπορεί να γίνει σε κάθε φρεάτιο όπου αναμένεται να υπάρχει ένα σημαντικό πεδίο ταχύτητας, π.χ.: ένα πρόσφατα τρυπημένο και πακτωμένο φρεάτιο, ένα φρεάτιο έγχυσης ή ένα εν ενεργεία φρεάτιο εφόσον έχει τεθεί εκτός λειτουργίας. Παραβλέποντας τις επιπτώσεις που μπορεί να υπάρχουν, ο ρυθμός "ολίσθησης" με τον οποίο καταλήγει ο παλμός με αυτή τη διαδικασία δεν διαφέρει από εκείνη που παρατηρείται στην συνήθη χρήση ενός φρέατος παρατήρησης όπου ο παλμός προέρχεται από ένα γνωστό φρεάτιο έγχυσης. Με αυτή τη μέθοδο συχνά προκύπτει απώλεια στην κατακόρυφη διακριτότητα, αφού ο ιχνηθέτης προστίθεται συνήθως στην επιφάνεια και η γεώτρηση είναι ανοιχτή για όλο το βάθος της. Η κύρια διαφορά εδώ είναι ότι αντίθετα από την περίπτωση ενός συμβατικού φρεατίου παρατήρησης, η πηγή της ολίσθησης δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί και σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να μην είναι σημαντική ή μπορεί να εξαχθεί από άλλες πληροφορίες.

2.7.3.α Υπολειμματικό πετρέλαιο σε ένα φρεάτιο παρατήρησης

Ένα φρεάτιο παρατήρησης καταγραφής μπορεί να παρέχει τη συντομότερη διαδρομή για την παρακολούθηση υπολειμματικού πετρελαίου μέσω της διαδικασίας δοκιμής δύο φρεά-

των που συζητήθηκε παραπάνω. Αυτό έχει δύο πλεονεκτήματα: 1) επεκτείνει τον κατάλογο των χρησιμοποιήσιμων ανιχνευτών γάμμα επιτρέποντας πολύ μικρότερη ημιζωή για το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί, και 2) επιτρέπει την μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου πριν και μετά από μια δοκιμή EOR, κατά μήκος της ίδιας διαδρομής. Η χρήση της ιωδοαιθανόλης με σήμανση I-131 έχει προταθεί¹⁶ ως ιχνηθέτης κατανομής για αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιώντας έναν άλλο πομπό ακτινών-γ όπως το εξακυανοκοβαλτικό με ετικέτα Co-60 ως υδάτινος ιχνηθέτης. Η διαφορά των ενεργειών των ακτινών-γ θα χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει τη δραστικότητα από τους δύο ιχνηθέτες με ενεργειακή διάκριση.

Οι βραχύβιοι ιχνηθέτες που εκπέμπουν ακτίνες-γ, όπως ο οκτα-ήμερος χρόνος ημιζωής της ιωδοαιθανόλης, δεν χρησιμοποιούνται κανονικά για την καταγραφή φρεάτων παρατήρησης. Ωστόσο, εάν ο χρόνος παραμονής του ιχνηθέτη είναι αρκετά μικρός, εντός περίπου έξι ημερών ημιζωής, μπορεί να αποδειχθεί τελικά ένας χρήσιμος ιχνηθέτης για το σκοπό αυτό. Ένα πλεονέκτημα στη χρήση του I-131 είναι ότι είναι ένας φθηνός και καθολικά διαθέσιμος ιχνηθέτης που χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της βίο-ιατρικής. Αυτό είναι σημαντικό επειδή οι οργανικές ενώσεις με ιωδιωμένη σήμανση είναι επίσης ευρέως διαθέσιμες και μπορούν να προσαρμοστούν για να ταιριάζουν σε υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις με κατάλληλους συντελεστές κατανομής στο πετρέλαιο. Χρησιμοποιώντας είτε δύο ενώσεις διαχωρισμού με σήμανση ιωδίου ή μία ένωση διαχωρισμού και μία ένωση μη διαχωρισμού με σήμανση Co-60 ή Co-58, το υπολειμματικό πετρέλαιο σε κάθε στρώμα μπορεί να παρακολουθηθεί από τους χρόνους παραμονής κάθε ζεύγους.

Αυτή είναι μια επί τόπου μέθοδος για την παρακολούθηση του υπολειμματικού πετρελαίου σε κάθε ξεχωριστό στρώμα του σχηματισμού χωρίς εξωτερική παρέμβαση. Μπορεί να είναι μια χρήσιμη και σχετικά φτηνή μέθοδος δοκιμής πιλοτικού EOR, επειδή με τη χρήση συσκευαστών μπορεί να γίνει απομόνωση μιας ζώνης για έγχυση. Η δοκιμή μπορεί επίσης να περιοριστεί σε ένα μικρό οριζόντιο τμήμα.

2.7.4 Φρεάτια καταγραφής δειγματοληψίας

Όπως ένα φρεάτιο παρατήρησης καταγραφής, έτσι και ένα φρεάτιο παρατήρησης δειγματοληψίας διαφέρει καλά από ένα φρεάτιο παραγωγής στο ότι δεν επηρεάζεται η ροή μέσα στον ταμιευτήρα: δηλ. να παραμορφώνονται οι γραμμές ροής των ρευστών. Ο μόνος τρόπος για να συμβεί αυτό είναι να δοκιμαστεί σε τόσο χαμηλό επίπεδο ποσοστό ή / και συχ-

¹⁶ Casad, B.M., and Gant, P.L., "Reservoir Evaluation Using Partitioning Tracers", 1989

νότητα που οι γραμμές ροής μεταξύ του εγχυτήρα και των πλησίον παραγωγών να μην διαταράσσονται σημαντικά από τη δειγματοληψία.

Η ακτινική κίνηση και η διασπορά ενός παλμού ιχνηθέτη από τον εγχυτήρα είναι η ίδια για κάθε φρεάτιο παρατήρησης. Ένα φρεάτιο δειγματοληψίας διαφέρει από ένα φρεάτιο καταγραφής διότι σε αυτό η ανίχνευση γίνεται στην επιφάνεια. Η ανησυχία εδώ είναι το πώς να μεταφερθεί το δείγμα στην επιφάνεια χωρίς απώλεια ή μόλυνση, παρά τα προβλήματα ανίχνευσης στο πυθμένα του φρεατίου. Κατ'αρχήν, φαίνεται ότι τα δείγματα θα μπορούσαν να αναλυθούν στο πυθμένα του φρεατίου αντί να λαμβάνονται στην επιφάνεια, αλλά στην πράξη, ο πυθμένας του φρεατίου είναι ένα "εχθρικό" περιβάλλον για τις περισσότερες αναλυτικές διαδικασίες και η ανάλυση σε αυτό το σημείο της γεώτρησης δεν είναι εφικτή έτσι όπως έχουν τα πράγματα. Με ένα σημαντικό αναπτυξιακό πρόγραμμα, οι τρέχουσες αναλυτικές τεχνικές θα μπορούσαν να εφαρμοστούν προκειμένου να δουλέψουν στο συγκεκριμένο σημείο της γεώτρησης. Η διανομή χρόνου παραμονής της απόκρισης του ιχνηθέτη στο πυθμένα του φρεατίου είναι αρκετά ευρεία έτσι ώστε μια υψηλή αναλυτική συχνότητα να μην είναι συνήθως απαραίτητη.

Ένα φρεάτιο δειγματοληψίας έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι ενός φρέατος καταγραφής και αυτό είναι το ότι δεν περιορίζεται σε ιχνηθέτες που εκπέμπουν ακτίνες-γ ή είναι ραδιενεργοί. Ως εκ τούτου, ο C-14 και οι ιχνηθέτες με σήμανση με τριτίλιο ή μια ποικιλία μη ραδιενεργών χημικών ιχνηθετών μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Αυτό μπορεί να έχει μεγάλη σημασία στην παρακολούθηση του χημικού μετώπου με μια μέθοδο ανάκτησης πετρελαίου, σε αντίθεση με το μέτωπο του νερού. Από τη στιγμή που ο όγκος του δείγματος, καθώς και η αποδοτικότητα των μετρήσεων αλλά και η γεωμετρία στην επιφάνεια, μπορούν να είναι όλα πολύ καλύτερα από ότι είναι εφικτό με μια καταγραφή στο πυθμένα του φρεατίου, το δυναμικό εύρος των ιχνηθετών που χρησιμοποιούνται μπορεί επίσης να είναι αρκετά υψηλότερο. Επίσης, οποιαδήποτε παραγωγή πεδίου ή φρεατίου έγχυσης μπορεί να μετατραπεί σε δειγματοληπτικό φρεάτιο παρατήρησης, με σχετικά χαμηλό κόστος. Οι μόνες απαιτήσεις είναι: 1) οι όγκοι δειγματοληψίας να είναι αρκετά χαμηλοί ώστε οι γραμμές ροής κοντά στο φρεάτιο να είναι ουσιαστικά άδιαταραχες και 2) όλες οι επιθυμητές ζώνες ροής να είναι προσβάσιμες.

Το μειονέκτημα μιας δειγματοληπτικής παρατήρησης είναι ότι πρέπει να έχει πρόσβαση στη ροή χωρίς σημαντικές διαταραχές και ότι είναι πολύ πιο δύσκολο να συγκεντρωθούν δείγματα από μια κάθετη πλατφόρμα σε σχέση με το να καταγραφεί ένα φρεάτιο πάνω από το ίδιο διάστημα. Υπάρχουν, ωστόσο, μηχανικές λύσεις στο πρόβλημα της δειγματοληψίας

που μπορούν να απλοποιήσουν τον κάθετο έλεγχο των δειγμάτων. Στην περίπτωση χημικών εισπιέσεων ή κάποιων άλλων διαδικασιών EOR, ένα φρεάτιο δειγματοληψίας μπορεί να είναι ο μόνος τρόπος για την παρακολούθηση της πραγματικής κίνησης του χημικού μετώπου. Η καλύτερη λύση στην περίπτωση αυτή είναι να συνδυαστεί η διαδικασία της καταγραφής και της δειγματοληψίας. Με αυτόν τον τρόπο σε ένα φρεάτιο μπορεί να καταγραφεί ξεχωριστά για εκπομπή ακτινοβολίας γάμμα για το υδάτινο μέτωπο και να ληφθεί δείγμα μόνο όταν και όπου υπάρχει απόκριση σε ακτίνες-γ.

Ένα φρεάτιο παρατήρησης μπορεί να ανοιχθεί για τον αποκλειστικό σκοπό της συλλογής δειγμάτων από το πυθμένα ενός φρεατίου. Η γεώτρηση μπορεί να είναι μικρή σε διάμετρο και χρειάζεται μόνο προστασία για τη δειγματοληψία. Ορισμένες από τις νέες διαδικασίες περιστρεφόμενων σωλήνων παρουσιάζονται ως υποκατάστατα για την καταγραφή και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στη περίπτωση αυτή. Η προετοιμασία του φρεατίου για παραγωγή μπορεί να περιλαμβάνει μια ειδική σωλήνωση, αν χρειαστεί, και έναν συσκευαστή μέσω του οποίου μπορούν να αφαιρεθούν τα δείγματα. Σε περιπτώσεις όπου το φρεάτιο παρατήρησης είναι αρκετά ρηχό, αυτό, μπορεί να δώσει την αφορμή προκειμένου να γίνει μια πιλοτική εισπίεση νερού στο πεδίο.

2.7.5 Έγχυση στο πυθμένα του φρεατίου και Δειγματοληψία

Ο μέσος ιχνηθέτης σε κατάσταση εισπίεσης νερού εγχέεται και λαμβάνεται ως δείγμα στην επιφάνεια. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι τρόποι διεξαγωγής μιας ή και των δύο αυτών διαδικασιών. Είναι δυνατό, για παράδειγμα, να γίνει δειγματοληψία ή έγχυση σε σημεία στο πυθμένα του φρεατίου, με το πλεονέκτημα του ότι μπορεί κανείς να παρακολουθεί τη ροή σε απομονωμένες ζώνες ενδιαφέροντος.

Η έγχυση στο πυθμένα του φρεατίου σε ένα επιλεγμένο διάστημα έχει αναφερθεί σε προηγούμενα μέρη του παρόντος κεφαλαίου. Αν και μπορεί να γίνει με μια ποικιλία μεθόδων, δεν είναι πολύ συνηθισμένο λόγω του επιπρόσθετου κόστους. Η συνήθης διαδικασία περιλαμβάνει τη χρήση συσκευαστών για την απομόνωση ενός τμήματος σχηματισμού. Οι ιχνηθέτες μπορούν να εισάγονται στο πυθμένα του φρεατίου με την διάλυση από απόσταση ενός φιαλιδίου ιχνηθέτη στη ζητούμενη θέση¹⁷ ή με ένα εργαλείο έγχυσης ιχνηθέτη στη συγκεκριμένη θέση.

¹⁷ Wood, K.N., Tang, J.S., and Luckasavich, R.L., "Interwell Residual Oil Saturation at Leduc Miscible Pilot", paper SPE 20546 presented at 65th SPE Tech. Conf., New Orleans, LA, Sept. 23-26 1990

Η δειγματοληψία στο πυθμένα του φρεατίου παραγωγής σπάνια γίνεται και δεν έχουν καταγραφεί αναφορές μέχρι στιγμής. Μπορεί να γίνει με μια ποικιλία μηχανικών μεθόδων όπως με κατέβασμα ενός "sample bomb" στο ηλεκτρικό καλώδιο για την δειγματοληψία υγρών στην περιοχή ενδιαφέροντος και προς το πυθμένα ή η συνεχής δειγματοληψία θα μπορούσε να γίνει μέσω σπειροειδούς σωλήνωσης χρησιμοποιώντας μια μέθοδο ανύψωσης όπως ανελκυστήρα αερίου ή μια αντλία. Το πλεονέκτημα της συλλογής δειγμάτων στο πυθμένα του φρεατίου είναι ότι η απόκριση του ιχνηθέτη (εάν υπάρχει) για κάθε ζώνη ροής μπορεί να προσδιοριστεί ως συνάρτηση του βάθους, επιτρέποντας μας να προσδιορίσουμε ένα προφίλ παραγωγής για το νερό που επισημαίνεται από κάθε ανταποκρινόμενο ιχνηθέτη.

2.7.6 Ιχνηθέτες

Ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης μετράται και αντιμετωπίζεται μαθηματικά. Οι συγκεκριμένες σταθερές της ταχύτητας αντίδρασης υπολογίζονται σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και από αυτές προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης.

Στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς των φυσικοχημικών συστημάτων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις συνθήκες ισορροπίας, αλλά είναι συχνά απαραίτητο να γνωρίζουμε επίσης την ταχύτητα με την οποία επιτυγχάνεται η ισορροπία. Στις περισσότερες αντιδράσεις της ισορροπίας της ανόργανης χημείας επιτυγχάνεται σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα ώστε η αντίδραση να φαίνεται στιγμιαία αλλά σε πολλές από τις αντιδράσεις της οργανικής χημείας η μεταβλητή χρόνου είναι εξαιρετικά σημαντική. Συχνά είναι πιο σημαντικό από τις σχέσεις ισορροπίας.

Μια αντίδραση πρώτης τάξης είναι εκείνη στην οποία ο ρυθμός αντίδρασης βρίσκεται από το πείραμα ώστε να είναι άμεσα ανάλογος προς τη συγκέντρωση της αντιδρώσας ουσίας. Πολλές αντιδράσεις ακολουθούν την πρωτοταγή εξίσωση 1, η οποία εκφράζει μαθηματικά το γεγονός ότι ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης c με το πέρασ χρόνου t είναι ανάλογος της συγκέντρωσης. Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 1 έχουμε την εξίσωση 2 και στη συνέχεια αν ολοκληρώσουμε ξανά μεταξύ των ορίων c_1 σε χρόνο t_1 και c_2 σε μεταγενέστερο χρόνο t_2 έχουμε την εξίσωση 3. Τροποποιώντας την εξίσωση 3 θα πάρουμε την εξίσωση 4.

$$-\frac{dc}{dt} = k * c \quad (1)$$

$$-2.303 * \log c = k * t + constant \quad (2)$$

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} * \log \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

$$k = \frac{2.303}{t} * \log \frac{c_0}{c} \quad (4)$$

με c_0 τη συγκέντρωση στην αρχή το πειράματος και c τη συγκέντρωση μετά το πέρασμα του χρόνου t .

Η σταθερά k ονομάζεται σταθερά αντίδρασης-ταχύτητας ή καλύτερα ρυθμός ειδικής αντίδρασης. Είναι ένας αριθμός που εκφράζει το κλάσμα του υλικού που αντιδρά σε μια μονάδα χρόνου. Μπορεί να εκφραστεί σε s^{-1} ή min^{-1} .

Πολλές αντιδράσεις ακολουθούν την πρωτοταγή εξίσωση, όμως στην πραγματικότητα υπάρχουν δύο μόρια που εμπλέκονται στην αντίδραση. Εάν σε μια διμερή εξίσωση, το ένα αντιδρών είναι σε περίσσεια και η συγκέντρωσή του δεν φαίνεται να αλλάζει, τότε η πρωτοταγή εξίσωση ισχύει. Ορισμένες φορές ένα ίχνος καταλύτη είναι παρών και η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή παρόλο που έχει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση.

Συχνά, γίνονται δύο ή και παραπάνω αντιδράσεις ταυτόχρονα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προς το τέλος της αντίδρασης, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η αντίστροφη αντίδραση.

Η πορεία μιας αντίδρασης πρέπει να ακολουθείται με τέτοιο τρόπο ώστε οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων να μην διαταράσσονται. Ο καλύτερος τρόπος για να διαπιστωθεί η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι μετρώντας μια φυσική ιδιότητα, όπως είναι ο όγκος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οπτική περιστροφή ή την ποσότητα του αερίου που παράχθηκε. Αν είναι απαραίτητο να γίνει χημική ανάλυση, τα δείγματα αποσύρονται και ογκομετρούνται. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο δείγμα μπορεί να σταματήσει, εάν είναι απαραίτητο, με ψύξη ή προσθέτοντας κατάλληλο αντιδραστήριο.

Το Ethyl Acetate υδρολύεται σε νερό και δίνει αιθανόλη και οξικό οξύ σύμφωνα με την αντίδραση $CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O + H^+ \rightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2OH + H^+$.

Η αντίδραση καταλύεται από ιόντα υδρογόνου και στην πραγματικότητα δεν προχωρά με μετρήσιμη ταχύτητα σε καθαρό, ουδέτερο νερό. Παρόλο που δύο μόρια εμπλέκονται σε αυτή την αντίδραση, το νερό είναι σε τέτοια περίσσεια έτσι ώστε μόνο το ethyl acetate εμφανίζεται με αλλαγή στη συγκέντρωση. Η μεγάλη περίσσεια νερού εμποδίζει την αντίστροφη αντίδραση.

Προσδιορισμός της σταθεράς αντίδρασης σε δύο ή περισσότερες θερμοκρασίες επιτρέπει και τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔH_a) όπως φαίνεται στην εξίσωση 5 με T την απόλυτη θερμοκρασία.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_a}{R \cdot T^2} \quad (5)$$

Αν ολοκληρώσουμε την εξίσωση 5 έχουμε την εξίσωση 6.

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H_a \cdot (T_2 - T_1)}{2.303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (6)$$

3. Διαδικασία Δειγματοληψίας

3.1 Headspace

Η δειγματοληψία Headspace είναι ιδανική για τα περισσότερα εργαστήρια. Αυτή η τεχνική (δειγματοληψία του αερίου πάνω από ένα δείγμα που διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία σε ένα σφραγισμένο φιαλίδιο) λειτουργεί για σχεδόν οποιοδήποτε τύπο matrix. Η προετοιμασία του δείγματος μπορεί να είναι τόσο απλή όσο η σφράγιση του προ-μετρηθέντος δείγματος σε ένα φιαλίδιο. Αυτό εξοικονομεί σημαντικό χρόνο και εξαλείφει ή μειώνει τη χρήση διαλυτών. Και επειδή η δειγματοληψία αερίων είναι καθαρότερη από τη δειγματοληψία υγρών, η θύρα έγχυσης απαιτεί λιγότερη συντήρηση και συνεπώς οι χρωματογραφικές στήλες διαρκούν περισσότερο.

Ο δειγματολήπτης Headspace παρέχει :

- Χαμηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας
- Συνεχής χρόνος θέρμανσης για εξασφαλισμένη επαναληψιμότητα
- Έναν αδρανή νικελιούχο διανομέα δείγματος που προστατεύει από τη μεταφορά, απώλεια ή υποβάθμιση του δείγματος
- Αυτοματοποίηση για επεξεργασία έως και 12 δειγμάτων χωρίς παρακολούθηση

Η δειγματοληψία στο Headspace είναι ιδιαίτερα αποδοτική στην εισαγωγή πτητικών ενώσεων από σχεδόν οποιαδήποτε matrix σε έναν αεριοχρωματογράφο. Αυτή η τεχνική κάνει εύκολη την εργασία με δείγματα: που έχουν μία στερεή ή εξαιρετικά ιξώδης matrix που

εμποδίζει την άμεση έγχυση, υγρά που απαιτούν προετοιμασία πριν από την έγχυση, μελέτη της αέριας φάσης.

Σε πολλές περιπτώσεις, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής : τοποθέτηση του προμετρημένου δείγματος σε ένα φιαλίδιο, σφράγιση του φιαλιδίου και τέλος θέρμανση του δείγματος. Αυτή είναι μια από τις ταχύτερες, καθαρότερες και ευκολότερες τεχνικές δειγματοληψίας.

3.1.1 Μεθοδολογία

Τα περισσότερα καταναλωτικά προϊόντα και τα βιολογικά δείγματα αποτελούνται από μεγάλη ποικιλία ενώσεων που διαφέρουν στο μοριακό βάρος, την πολικότητα και την μεταβλητότητα. Για περίπλοκα δείγματα όπως αυτά, η δειγματοληψία Headspace είναι η ταχύτερη και καθαρότερη μέθοδος για ανάλυση πτητικών οργανικών ενώσεων. Ένα δείγμα για ανάλυση με Headspace, κανονικά προετοιμάζεται σε ένα φιαλίδιο που περιέχει το δείγμα αυτό καθ' αυτό, τον διαλύτη αραιώσης, έναν τροποποιητή matrix και την αέρια φάση (headspace). Τα πτητικά συστατικά από σύνθετα μίγματα δειγμάτων μπορούν να εκχυλίζονται από τα μη πτητικά συστατικά του δείγματος και να απομονώνονται στην αέρια φάση (headspace) ενός φιαλιδίου που περιέχει το δείγμα. Ένα κλάσμα ατμού από την αέρια φάση (headspace) λαμβάνεται σε σύστημα αεριοχρωματογράφου για τον διαχωρισμό όλων των πτητικών συστατικών.

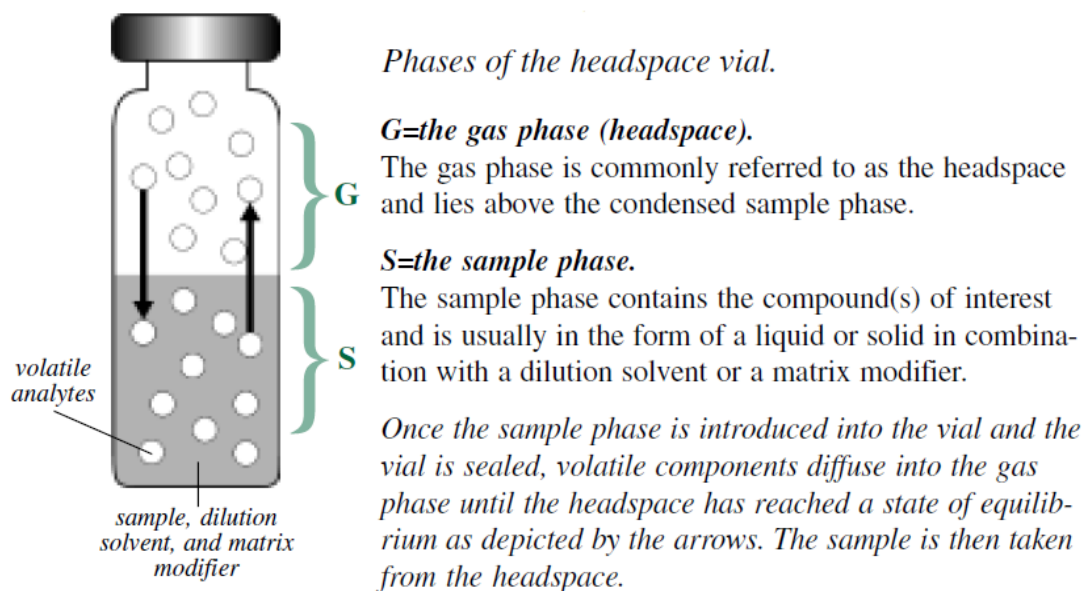
3.2 Πτητικά συστατικά σε σύνθετα δείγματα

Η δειγματοληψία Headspace είναι ουσιαστικά μια τεχνική διαχωρισμού στην οποία το πτητικό υλικό μπορεί να εξαχθεί από ένα βαρύτερο matrix δείγματος και να εγχυθεί σε αεριοχρωματογράφο για ανάλυση.

Οι πιο πτητικές ενώσεις τείνουν να κινούνται στην αέρια φάση (headspace) πάνω από το δείγμα. Όσο πιο ευμετάβλητη είναι η ένωση, τόσο πιο συγκεντρωμένη θα είναι στο headspace. Αντιστρόφως, τα λιγότερο πτητικά (και περισσότερα ανεπιθύμητα από το GC) συστατικά που αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος θα τείνουν να παραμείνουν στην υγρή φάση (εικόνα 8). Έτσι, θα έχει επιτευχθεί ένας αρκετά αργός διαχωρισμός.

Αν μπορούμε να εξαγάγουμε μερικούς από τους ατμούς του headspace και να τους εγχύσουμε σε αεριοχρωματογράφο, θα υπάρχει μικρότερη ποσότητα από το λιγότερο πτητικό

υλικό που εισέρχεται στη στήλη GC κάνοντας έτσι την χρωματογραφία πολύ καθαρότερη, πιο εύκολη και γρηγορότερη. Ένα σύστημα δειγματοληψίας Headspace αυτοματοποιεί αυτή τη διαδικασία, εξάγοντας έναν μικρό όγκο ατμών από το φιαλίδιο και μεταφέροντάς τον στη στήλη GC.



Εικόνα 8: Κίνηση των μορίων μέσα σε ένα σφραγισμένο και προζεσταμένο φιαλίδιο

3.3 Ειδικευμένες τεχνικές έγχυσης στο Headspace

3.3.1 Total Vaporization Technique

Για κάποιες εφαρμογές, η δειγματοληψία στο Headspace δεν είναι σε θέση να αποσπάσει επαρκή ποσότητα συστατικών για ανάλυση. Ένα παράδειγμα θα ήταν όταν ο συντελεστής κατανομής K , είναι τόσο υψηλός στο δείγμα έτσι ώστε πολύ λίγη από την αναλυόμενη ουσία να περνά μέσα στο headspace.

Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μειώσει την τιμή του K , αλλά θα αυξήσει επίσης την πίεση μέσα στο φιαλίδιο λόγω του αέρα στο εσωτερικό του όταν σφραγίστηκε και λόγω της αυξανόμενης τάσης ατμών του sample matrix. Μόλις η θερμοκρασία υπερβεί εκείνη του κανονικού σημείου βρασμού του δείγματος, πρέπει να έχουμε υπ' όψιν να μην υπερ-πιεστεί το φιαλίδιο και προκληθεί θραύση στο ίδιο ή στο καπάκι του. Γι αυτό το λόγο ελέγχονται οι προδιαγραφές της πίεσης για τα φιαλίδια πριν την οποιαδήποτε χρήση.

Μπορεί να υπάρχει ξεχωριστή ανάγκη για έλεγχο ή βαθμονόμηση του συστήματος κάνοντας απλές εγχύσεις προτύπων διαλυμάτων στο φιαλίδιο λόγω δυσκολιών στην αναπαραγωγή ενός συγκεκριμένου sample matrix (π.χ. στερεά δείγματα).

Μια λύση και στις δύο αυτές ανάγκες είναι η χρήση της Total Vaporization Technique (TVT). Μια μικρή ποσότητα δείγματος προστίθεται στο φιαλίδιο, που στη συνέχεια θερμαίνεται σε επαρκή θερμοκρασία για να εξατμιστεί ολόκληρο το δείγμα μέσα στο φιαλίδιο. Αυτός ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά χαμηλός ώστε να μην ωθήσει την πίεση στο εσωτερικό του φιαλιδίου να φτάσει σε σημείο που θα προκληθεί θραύση στο φιαλίδιο τη στιγμή της εξάτμισης. Στις περισσότερες εφαρμογές αυτό σημαίνει ότι ο όγκος πρέπει να περιορίζεται σε περίπου 13 έως 15 μL. Στην TVT, το φιαλίδιο χρησιμοποιείται αποτελεσματικά με τον ίδιο τρόπο όπως και ένα αναλώσιμο liner εγχυτήρα. Η εικόνα 9 απεικονίζει την συγκεκριμένη αρχή.

Η συνολική ποσότητα των συστατικών που προστέθηκε στο φιαλίδιο είναι αποτέλεσμα του όγκου σε συνδυασμό με τη συγκέντρωσή του, όπως φαίνεται στην εξίσωση 7.

$$M_S = C_0 * V_S \quad (7)$$

με M_S τη μάζα της ένωσης στην υγρή φάση (sample phase), V_S τον όγκο της υγρής φάσης (sample phase) και C_0 τη συγκέντρωση της ένωσης στο αρχικό δείγμα πριν την ανάλυση.

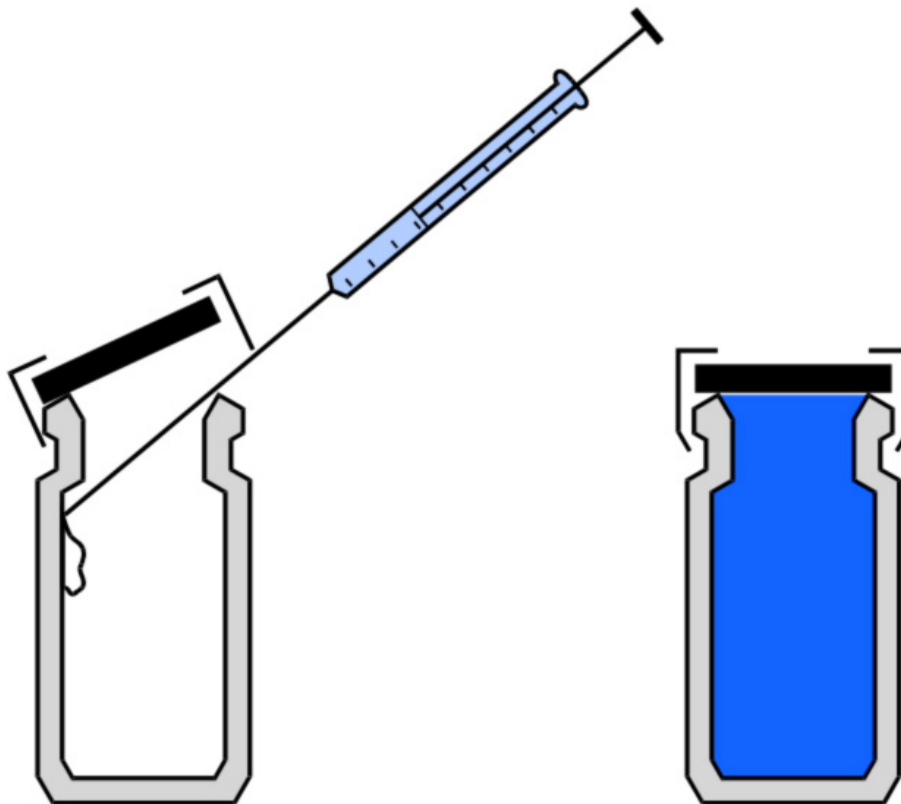
Επειδή όλο το δείγμα εξατμίζεται, ο όγκος του θα κατέχει την χωρητικότητα του φιαλιδίου του δείγματος και ως εκ τούτου οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση θα δίνονται από την εξίσωση 8.

$$C_G = \frac{C_0 * V_S}{V_V} \quad (8)$$

με V_V την χωρητικότητα του φιαλιδίου του δείγματος.

Πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε η αναλυόμενη ουσία να έχει επαρκή πίεση ατμού στην εφαρμοσμένη θερμοκρασία για να εξασφαλιστεί ότι όλη η ποσότητα θα εξατμιστεί. Εάν δεν συμβαίνει αυτό, τότε μέρος των συστατικών θα παραμείνουν σε συμπυκνωμένη μορφή και θα δημιουργήσουν συγκεντρώσεις ατμών που είναι χαμηλότερες από τις αναμενόμενες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αν και η εξάτμιση ενός μικρού όγκου δείγματος μπορεί να αναμένεται να είναι σχεδόν στιγμιαία, στην πράξη χρειάζεται αρκετός χρόνος για να φθάσουν οι συγκεντρώσεις των ατμών στα αναμενόμενα επίπεδα. Κάποιος χρόνος για εξάτμιση και εξισορρόπηση εξακολουθεί να απαιτείται και πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά.



Εικόνα 9: Τοποθέτηση υγρού δείγματος σε άδειο φιαλίδιο για διεξαγωγή της TVT

3.3.2 Full Evaporation Technique

Η Full Evaporation Technique (FET) είναι παρόμοια με την TVT με τη διαφορά του ότι εκείνη χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου δεν μπορεί να επιτευχθεί ολική εξάτμιση.

Στη συγκεκριμένη τεχνική, μια ποσότητα χαμηλού όγκου του δείγματος εγχύεται, έρχεται σε θερμική ισορροπία και εξατμίζεται μέσα σε ένα σφραγισμένο φιαλίδιο. Επειδή το δείγμα είναι σχετικά μικρό, η τιμή του λόγου φάσης θα είναι υψηλή, και έτσι από πρακτικής απόψεως, μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι όλη η ποσότητα των συστατικών θα έχει μεταβεί στην αέρια φάση. Η εξίσωση 4 εάν τροποποιηθεί μπορεί να περιγράψει αυτό το φαινόμενο (εξίσωση 9).

$$\frac{M_G}{M_S} = \frac{\beta}{K} \quad (9)$$

με M_S τη μάζα της ένωσης στην υγρή φάση (sample phase), M_G τη μάζα στο headspace (αέρια φάση), K τον συντελεστή κατανομής και β τον λόγο των όγκων μεταξύ των δύο φάσεων (V_G/V_S).

Η μελέτη της εξίσωσης 9 δείχνει ότι εάν το β είναι πολύ μεγάλο, τότε η αναλογία μεταξύ M_G και M_S θα είναι επίσης πολύ μεγάλη, κάτι που καθιστά την αξία του M_S ουσιαστικά ασήμαντη.

Επειδή το sample matrix δεν είναι πλέον σημαντικό, όσον αφορά τον τρόπο κατανομής της αναλυόμενης ουσίας εντός του φιαλιδίου, η συγκέντρωση των συστατικών θα περιγράφεται αποτελεσματικά από την εξίσωση 10.

$$C_G = \frac{C_0 * V_S}{(V_V - V_S^*)} \quad (10)$$

με V_S^* τον υπόλοιπο όγκο του δείγματος που δεν έχει εξατμιστεί. Σε πολλές περιπτώσεις ο όρος αυτός μπορεί να παραληφθεί.

3.3.3 Multiple Headspace Extraction

Τα υγρά είναι γενικά ομοιογενή και εύκολο να διανεμηθούν σε γνωστούς όγκους. Οι ενώσεις που περιέχονται σε αυτά γενικά εκφράζονται σε όρους συγκέντρωσης. Για την ανάλυση του headspace, είναι σχετικά εύκολο να διασφαλίσουμε ότι υπάρχει συνέπεια μεταξύ των δειγμάτων έτσι ώστε οι ενώσεις να κατανεμηθούν με τον ίδιο τρόπο.

Η δειγματοληψία Headspace μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε άλλους τύπους δειγμάτων όπως είναι τα εδάφη, τα πολυμερή, τα υφάσματα, τα γαλακτώματα, οι σκόνες κλπ. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις, η ανάλυση διεξάγεται για να διαπιστωθεί η συνολική ποσότητα μιας ένωσης σε ένα δεδομένο δείγμα. Αυτό γίνεται επειδή το δείγμα δεν είναι ομοιογενές ή γιατί υπάρχει μεγάλη διακύμανση του matrix μεταξύ δειγμάτων που επηρεάζουν τη διαχωριστική διαδικασία.

Μία τεχνική που έχει σχεδιαστεί για να καθορίσει τη συνολική ποσότητα μιας ένωσης σε δεδομένο δείγμα είναι μια διαδικασία ασυνεχούς εκχύλισης που ονομάζεται ΜΗΕ.

Στην ΜΗΕ, το δείγμα ζυγίζεται κανονικά σε ένα φιαλίδιο το οποίο σφραγίζεται και θερμικώς εξισορροπείται με τον ίδιο τρόπο όπως για μια κανονική ανάλυση ισορροπίας σε Headspace. Ο χρόνος εξισορρόπησης πρέπει να είναι επαρκής για να επιτρέψει στα συστατικά που απελευθερώνονται από το δείγμα να αποκτήσουν σταθερή συγκέντρωση εντός της αέριας φάσης. Οι ενώσεις στο δείγμα πρέπει να μεταναστεύσουν από το sample matrix πριν φτάσουν στο headspace (απαιτείται αρκετός χρόνος). Ο χρόνος εξισορρόπησης θα μειωθεί σημαντικά αν το δείγμα μετατραπεί σε κόκκους πριν από την προσθήκη του στο φιαλίδιο. Αν το δείγμα είναι ξηρό, οι ατμοί των συστατικών μπορεί να εξακολουθούν να

αλληλεπιδρούν με αυτό μέσω αντιδράσεων ρόφησης άρα είναι κρίσιμο το να επαρκεί ο χρόνος εξισορρόπησης.

Το ΜΗΕ λειτουργεί αναλύοντας εκ νέου το ίδιο δείγμα πολλές φορές. Ανάμεσα σε κάθε ανάλυση, το headspace εξαερίζεται έτσι ώστε να αποκατασταθεί εξισορρόπηση των ατμών. Για κάθε ανάλυση υπάρχει μικρότερη ποσότητα συστατικών στο φιαλίδιο και έτσι η χρωματογραφικές κορυφές μειώνονται σε μέγεθος προοδευτικά. Αν συνεχίσουμε να αναλύουμε το ίδιο δείγμα, θα έρθει ένα σημείο όπου το σύνολο των συστατικών θα έχει εκχυλιστεί αποτελεσματικά από το φιαλίδιο. Αν ήταν να αθροίσουμε τα αποτελέσματα από όλες αυτές τις επαναλαμβανόμενες αναλύσεις, θα έχουμε μια μέτρηση της συνολικής ποσότητας της αναλυόμενης ουσίας στο φιαλίδιο και ως εκ τούτου στο δείγμα.

Για να έχουμε την πλήρη εξαγωγή ενός συστατικού από ένα φιαλίδιο μπορεί να πάρει πολλές επαναλαμβανόμενες αναλύσεις (θεωρητικά, αυτό θα είναι άπειρο) κάτι που καθιστά την τεχνική ανέφικτη. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας μειώνεται μεταξύ επιτυχών αναλύσεων, κάτι που δείχνει ότι υπάρχει μια μαθηματική τάση στην οποία τα δεδομένα από μερικές αναλύσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των αποτελεσμάτων για περαιτέρω αναλύσεις. Έτσι, μπορούν να πραγματοποιηθούν κάποιες αναλύσεις και τα αποτελέσματά τους να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων από όλες τις αναλύσεις που απαιτούνται για την εξαγωγή του συνολικού ποσοστού συστατικών στο φιαλίδιο. Με αυτό τον τρόπο θα γίνει και η εκτίμηση της συνολικής ποσότητας των συστατικών που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτή είναι η βάση της τεχνικής ΜΗΕ.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή πίσω από την ΜΗΕ, θα εξετάσει πρώτα η κατάσταση κατά την οποία το συστατικό εξαγεται από το φιαλίδιο σε συνεχή διαδικασία. Εμφανίζεται μια εκθετική αποσύνθεση που παρουσιάζεται στην εξίσωση 11.

$$M_t = M_1 * e^{-q-t} \quad (11)$$

με M_t τη μάζα των ενώσεων στην αέρια φάση στο φιαλίδιο του δείγματος μετά από χρόνο t , M_1 τη μάζα των ενώσεων στην αέρια φάση στο φιαλίδιο πριν την έναρξη της εκχύλισης, t ο χρόνος που παρήλθε και q μία σταθερά που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένων του ρυθμού ροής της εκχύλισης και του μεγέθους του φιαλιδίου.

Εάν εφαρμοστεί η εξίσωση 26 σε μια ασυνεχή διαδικασία εκχύλισης όπως είναι η ΜΗΕ, αυτό μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση 12.

$$M_i = M_1 * e^{-q*(i-1)} \quad (12)$$

με M_i τη μάζα των συστατικών στην αέρια φάση από την ανάλυση των ατμών και i ο αριθμός των αναλύσεων που διεξήχθησαν.

Για να υπολογιστεί η συνολική μάζα των συστατικών στο δείγμα, θεωρείται ότι η ανάλυση γίνεται συνεχόμενα έως ότου δεν έχει παραμείνει καθόλου δείγμα στο φιαλίδιο και τότε αθροίζονται τα αποτελέσματα για το M_i που έχει συλλεχθεί. Αυτό εκφράζεται μαθηματικά με την εξίσωση 13.

$$M_{total} = \sum_{i=1}^{i=\infty} M_1 * e^{-q*(i-1)} \quad (13)$$

με M_{total} τη συνολική μάζα των συστατικών που έχουν εκχυθεί από το δείγμα. Συνήθως θεωρείται ότι η μάζα αυτή είναι ίδια με την αρχική μάζα του δείγματος.

Η εξίσωση 28 στη πραγματικότητα είναι μια συγκλίνων γεωμετρική πρόοδος η οποία μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση 14.

$$M_{total} = \frac{M_1}{(1-e^{-q})} \quad (14)$$

Έτσι, για να υπολογιστεί η συνολική μάζα της ένωσης, είναι απαραίτητο να είναι γνωστά, το M_1 δηλαδή τη μάζα της ένωσης στην αέρια φάση κατά την έναρξη της ανάλυσης και η τιμή της σταθεράς q .

Επειδή ο όγκος του ατμού δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της ακολουθίας των επαναληπτικών αναλύσεων, η συγκέντρωση της ένωσης στον ατμό θα είναι ανάλογη της υπάρχουσας μάζας. Η απόκριση του ανιχνευτή GC θα είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως της ένωσης και συνεπώς της μάζας της. Επομένως μπορούμε να υποκαταστήσουμε με το εμβαδό της κορυφής στην εξίσωση 27 όπως φαίνεται στην εξίσωση 15.

$$A_i = A_1 * e^{-q*(i-1)} \quad (15)$$

με A_i το εμβαδό της κορυφής από την ανάλυση του ατμού και A_1 το εμβαδό της κορυφής από την πρώτη ανάλυση.

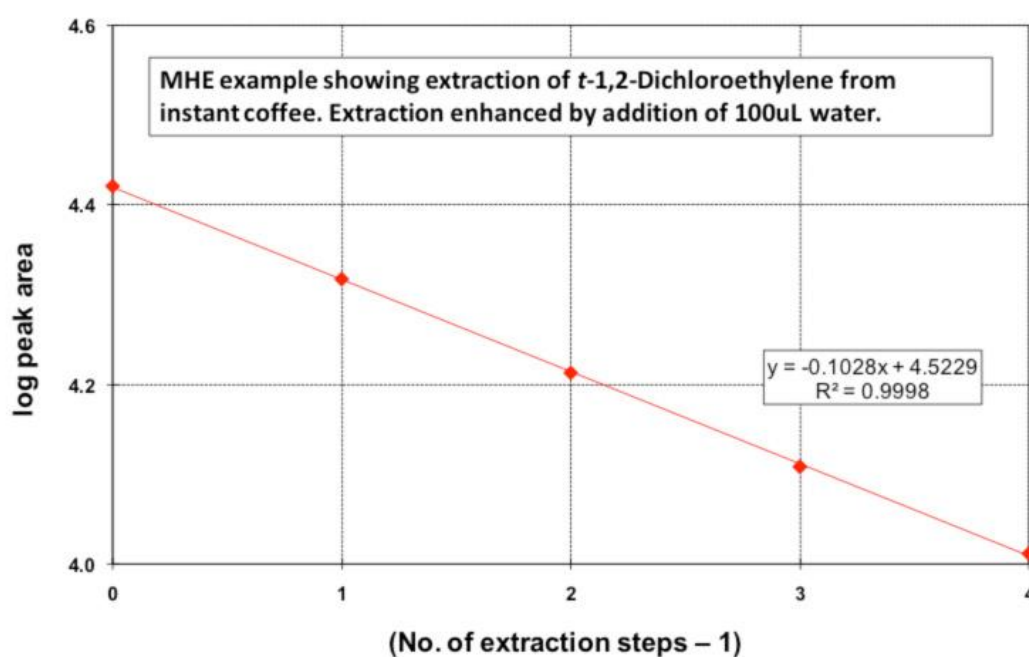
Υπολογίζοντας τον φυσικό λογάριθμο και στα δύο μέλη της εξίσωσης 15, έχουμε την εξίσωση 16.

$$\ln(A) = -q * (i - 1) + \ln(A_1) \quad (16)$$

Η τιμή του q μπορεί εύκολα να υπολογιστεί τρέχοντας ορισμένες ΜΗΕ αναλύσεις και υπολογίζοντας την κλίση της ευθείας $\ln(A_1)$ με το $-(i-1)$ από ένα γράφημα ή μια ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης.

Από τη στιγμή που το q είναι γνωστό αλλά και η μάζα των συστατικών στη πρώτη ανάλυση, τότε το M_1 υπολογίζεται από βαθμονόμηση και η συνολική μάζα της ένωσης στο δείγμα υπολογίζεται από την εξίσωση 14.

Η ανάλυση ΜΗΕ περιλαμβάνει πολλαπλές εκχυλίσεις από το ίδιο φιαλίδιο αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις περιορίζεται σε 3-5 αναλύσεις.



Εικόνα 10: Παράδειγμα ανάλυσης ΜΗΕ

3.4 Μεταφορά του ατμού Headspace στη στήλη CG

3.4.1 Όγκος και χρόνος έγχυσης

Μια τυπική μέθοδος δειγματοληψίας Headspace χρησιμοποιεί, από την αέρια φάση, ατμό, όγκου από 10 έως 20 mL. Οι σύγχρονες, υψηλής ανάλυσης, τριχοειδείς στήλες μπορεί να επιτρέπουν ταχύτητες ροής φέροντος αερίου μέσω αυτών από 1,0 ml / λεπτό ή ακόμα λιγότερο. Έγχυση ολόκληρου του ατμού της αέριας φάσης σε τέτοιες στήλες μπορεί συνεπώς να διαρκέσει 20 λεπτά (κάτι που δεν είναι ιδανικό για αέρια χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι πιθανό να βασιστούμε στη στήλη για να επανεστιάσουμε τα στοιχεία στην είσοδο και παρόλα αυτά να έχουμε ικανοποιητική χρωματογραφία, αλλά στις περισσότερες εφαρμογές, επειδή τα εκλυόμενα στοιχεία είναι συνήθως πολύ πτητικά, θα υπάρξει ελάχιστη εστίαση στη στήλη. Ως εκ τούτου, πρέπει να μειωθεί ο όγκος των ατμών της αέριας φάσης, που εκχύθηκε σε επίπεδο που θα μειωθεί το πλάτος της κορυφής για να αποδοθεί η χρωματογραφική στήλη.

Στην πράξη, το πλάτος του ρευματολήπτη πρέπει να ελέγχεται άμεσα ή ρυθμίζοντας τον όγκο έγχυσης έτσι ώστε να μην είναι μεγαλύτερος από το πλάτος της κορυφής του πρώτου εκλυόμενου συστατικού.

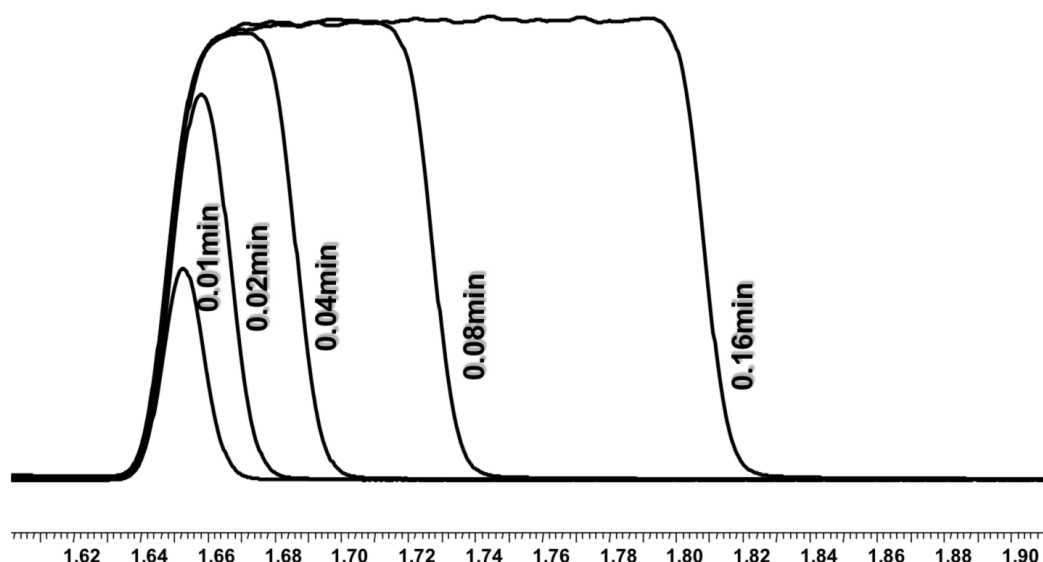
Αν και, στην αέρια χρωματογραφία, συνηθίζεται για την περιγραφή των ποσοτήτων έκχυσης, να γίνεται αναφορά για τον όγκο, σε αυτήν την περίπτωση μας απασχολεί το να διατηρηθούν τα πλάτη των κορυφών σε ένα αποδεκτό μέγιστο (στη δειγματοληψία Headspace πραγματοποιείται αυτό ελέγχοντας το πλάτος του κλάσματος των ατμών από το δείγμα κατά την εισαγωγή του στη στήλη).

Φυσικά, οι όροι πλάτος κλάσματος του ατμού που έχει εγχυθεί και ο όγκος αυτού συνδέονται εύκολα χρησιμοποιώντας την εξίσωση 17 εάν ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου στη στήλη είναι γνωστός.

$$V_{inj} = F_c * t_{inj} \quad (17)$$

με V_{inj} τον όγκο του εγχεόμενου ατμού (προσαρμοσμένος σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος), F_c είναι ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου μέσω της στήλης GC (ρυθμισμένη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση) και t_{inj} το πλάτος του κλάσματος του ατμού που έχει εγχυθεί.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τη λήψη ατμού headspace από ένα φιαλίδιο δείγματος και την έγχυση μόνο ενός μικρού μέρους αυτού σε στήλη GC. Ορισμένοι από αυτούς επιτρέπουν την άμεση έγχυση αδιάλυτων ατμών headspace στη στήλη, άλλοι θα χρησιμοποιούν ενδιάμεσα δοχεία που μπορεί να προκαλέσουν αραίωση και διαχωριστές για να παράγουν στενά πλάτη κλασμάτων αερίου. Κάθε ένα από αυτούς έχει το δικό του σύνολο πλεονεκτημάτων και συμβιβασμών.



Εικόνα 11: Επίδραση της αύξησης του όγκου του εγχυθέντος ατμού headspace σε στήλη GC

3.4.2 Χειροκίνητη έγχυση με σύριγγα

Ο απλούστερος τρόπος για τη λήψη μικρού όγκου ατμού headspace και έγχυσή του σε GC είναι η χρήση μιας χειροκίνητης αεροστεγούς σύριγγας. Το δείγμα σφραγίζεται σε ένα φιαλίδιο με τον συνήθη τρόπο και στη συνέχεια εξισορροπείται θερμικά σε φούρνο ή λουτρό νερού. Χρησιμοποιείται αεροστεγής σύριγγα για να αποσπαστεί ένας μικρός όγκος ατμού από το φιαλίδιο (π.χ. 1 mL) και στη συνέχεια, να γίνει έγχυσή του στον εισαγωγέα του GC. Ο διαχωρισμός χρειάζεται για την απόκτηση "αιχμηρών" κορυφών.

Ενώ αυτή η τεχνική φαίνεται φθηνή, απλή και ευθύς, έχει αρκετά μειονεκτήματα: α) το φιαλίδιο μπορεί να μην θερμανθεί ομοιόμορφα, β) ο έλεγχος θερμοκρασίας του φιαλιδίου μπορεί να μην είναι ακριβής, γ) για τη λήψη δείγματος απαιτείται χειροκίνητη πρόσβαση στο φιαλίδιο κάτι που μπορεί να αλλάξει τη θερμοκρασία του, δ) είναι δύσκολο να διατηρηθεί ένας ομοιόμορφος χρόνος εξισορρόπησης για πολλά φιαλίδια, ε) η χειροκίνητη λειτουργία της σύριγγας θα στερείται της ακρίβειας που επιτυγχάνεται με τον έλεγχο ενός οργάνου, στ) ο ατμός θα χαθεί από τη σύριγγα όταν αφαιρεθεί από το φιαλίδιο, ζ) η σύριγγα θα είναι συνήθως σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το φιαλίδιο και έτσι ο κίνδυνος της συμπύκνωσης του δείγματος είναι υψηλός και η) το φέρον αέριο θα εισέλθει στη σύριγγα όταν εισάγεται στον εγχυτήρα.

Στην καλύτερη περίπτωση, η χειροκίνητη έγχυση πρέπει να θεωρείται ως εργαλείο διαλογής. Δεν θα προσεγγίσει την αναλυτική ακρίβεια που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας σύγχρονα όργανα.

3.4.3 Αυτόματη έγχυση με αεροστεγή σύριγγα

Ορισμένα όργανα Headspace έχουν μια αεροστεγή σύριγγα ως βάση για τη μεταφορά ατμού headspace από θερμικά ισορροπημένο φιαλίδιο σε εισαγωγέα GC. Αυτό ξεπερνά πολλές από τις ανησυχίες που αναφέρονται για τη χειροκίνητη έγχυση αερίου.

Η χρήση ενός συστήματος αυτόματης δειγματοληψίας αεροστεγούς έγχυσης είναι μια από τις τρεις κοινές τεχνικές (gas-tight syringe, balanced pressure και pressure loop) που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά ενός δείγματος headspace. Οι περισσότερες από τις μονάδες αυτόματης δειγματοληψίας μπορούν να συνδεθούν με ένα τυπικό σύστημα GC μέσω μιας θύρας εισαγωγής split/splitless, καθιστώντας τις σχετικά απλές στη χρήση και στην κατανόηση. Αυτά τα συστήματα δεν απαιτούν τη χρήση ειδικών διαμορφώσεων ή ειδικών οργάνων εκτός από τον ίδιο τον αυτόματο δειγματολήπτη. Ο αυτόματος δειγματολήπτης αεροστεγούς έγχυσης ευνοεί τη χρήση διαφόρων δειγμάτων λόγω της ποικιλίας των διαμορφώσεων και των επιλογών για τις διαθέσιμες μεθόδους.

Γενικά, η τεχνική της αεροστεγούς έγχυσης λειτουργεί με θερμοστάθμιση του δείγματος σε ένα φούρνο επώασης σε δεδομένη θερμοκρασία και για δεδομένο χρόνο έως ότου φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Μόλις το δείγμα φθάσει σε ισορροπία, ένα κλάσμα λαμβάνεται από το headspace χρησιμοποιώντας αεροστεγή σύριγγα, και στη συνέχεια εγχέεται στο GC σαν να ήταν δειγματοληψία υγρού δείγματος.

Αρχικά, μια θερμαινόμενη σύριγγα αντλεί ένα καθορισμένο όγκο δείγματος (συνήθως 1 έως 5 ml). Επειδή η σύριγγα είναι κανονικά σε υψηλότερη θερμοκρασία από το φιαλίδιο του δείγματος και ο ατμός μέσα στο φιαλίδιο είναι σε υψηλότερη πίεση, υπάρχει διαστολή του ατμού και απώλεια μέσω της βελόνας, όταν η βελόνα της σύριγγας αποσύρεται από το φιαλίδιο. Έτσι, ο πραγματικός όγκος ατμού του headspace που εξάγεται και παραμένει στη σύριγγα είναι μικρότερος από τον όγκο της σύριγγας που έχει καθοριστεί στη μέθοδο, όπως φαίνεται στην εξίσωση 18.

$$V_{extract} = V_{syringe} * \frac{P_{ambient}}{P_{vial}} * \frac{T_{vial}}{T_{syringe}} \quad (18)$$

με $V_{extract}$ τον όγκο του ατμού της αέριας φάσης που συγκρατείται στη σύριγγα αφού αφαιρεθεί από το φιαλίδιο του δείγματος, $V_{syringe}$ τον όγκο δειγματοληψίας που έχει οριστεί στη μέθοδο, P_{vial} την απόλυτη πίεση του ατμού της αέριας φάσης στο φιαλίδιο, $P_{ambient}$ την απόλυτη πίεση περιβάλλοντος, T_{vial} την απόλυτη θερμοκρασία των ατμών της αέριας φάσης στο φιαλίδιο και $T_{syringe}$ την απόλυτη θερμοκρασία της σύριγγας.

Στη συνέχεια, η σύριγγα εγχύει τον εκχυλισμένο ατμό σε ένα εισαγωγέα split στον οποίο είναι συνδεδεμένη η στήλη. Ο πραγματικός όγκος του headspace που εισάγεται στη στήλη φαίνεται στην εξίσωση 19.

$$V_{sampled} = V_{extract} * \frac{F_{column}}{(F_{column} + F_{split})} \quad (19)$$

με $V_{sampled}$ τον ισοδύναμο όγκο των ατμών της αέριας φάσης που εγχύθηκε στη στήλη GC, F_{column} τον ρυθμό ροής του φέροντος αερίου δια μέσου του GC μετρούμενο σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και F_{split} το ρυθμό ροής του φέροντος αερίου από μια διεπαφή διαχωρισμού μετρούμενο σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

Η ρύθμιση του όγκου της σύριγγας στη συγκεκριμένη μέθοδο δεν είναι μια καλή ένδειξη ως προς το πόσο από την αρχική ποσότητα των ατμών της αέριας φάσης εγχύονται στη στήλη GC (υπάρχουν πολλοί άλλοι παράγοντες σε αυτήν την τεχνική έγχυσης δύο σταδίων που το επηρεάζουν αυτό).

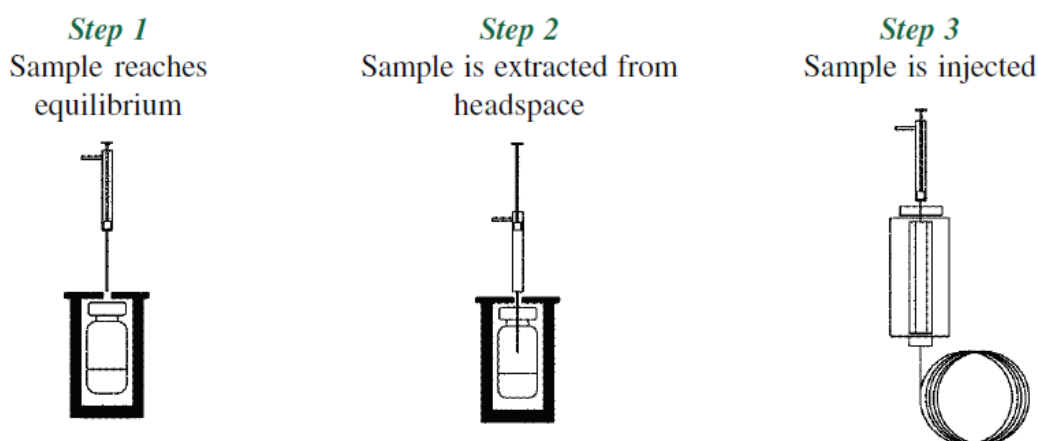
Μια άλλη σημαντική πτυχή της διαδικασίας έγχυσης είναι το πόσο πλατύ είναι το κλάσμα του εγχυόμενου ατμού που βρίσκεται στην είσοδο της στήλης (αυτό θα έχει άμεση επίδραση στο πλάτος της κορυφής και επομένως στη χρωματογραφική απόδοση).

Το εύρος του κλάσματος αερίου του δείγματος θα εξαρτάται από τον όγκο του ατμού του headspace που περιέχεται στη σύριγγα και τον συνολικό ρυθμό ροής του αερίου που συναντά την είσοδο της στήλης όπως φαίνεται στην εξίσωση 20.

$$t_{inject} = \frac{V_{syringe}}{(F_{column} + F_{split})} * \frac{P_{inject}}{P_{ambient}} \quad (20)$$

με t_{inject} το χρονικό πλάτος όπου το κλάσμα των ατμών διέρχεται από τον εισαγωγέα κατά την έγχυσή του στη στήλη GC, $V_{syringe}$ ο όγκος του ατμού μέσα στη σύριγγα, F_{column} ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου μέσω της στήλης μετρούμενη σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, F_{split} ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου από μια διεπαφή διαχωρισμού μετρούμενη σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, P_{inject} η απόλυτη πίεση στο εσωτερικό του εγχυτήρα GC και $P_{ambient}$ η απόλυτη πίεση περιβάλλοντος.

Υπάρχουν πολλές ανησυχίες σχετικά με αυτήν την τεχνική. Επειδή το δείγμα μεταφέρεται από ένα θερμαινόμενο φούρνο, η σύριγγα πρέπει επίσης να θερμανθεί για να διασφαλιστεί ότι το δείγμα δεν θα επανασυμπυκνωθεί μέσα στη σύριγγα. Πολλοί κατασκευαστές το έχουν λάβει αυτό υπ' όψιν και οι δειγματοληπτες τους έχουν ένα συγκρότημα θερμαινόμενης σύριγγας. Υπάρχουν επίσης θέματα διεξαγωγής λόγω πιθανής απώλειας δείγματος. Καθώς το δείγμα μεταφέρεται από το φιαλίδιο στη θύρα έγχυσης, ορισμένη ποσότητα μπορεί να χαθεί λόγω των διαφορών πίεσης μεταξύ του φιαλιδίου και των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Πέρα από αυτές τις ανησυχίες, η αεροστεγή έγχυση είναι μια τεχνική απλή στη χρήση, μπορεί να προσαρμοστεί σε ποικιλία συστημάτων GC και είναι η πλέον κατάλληλη για διάφορα δείγματα.



Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση της δειγματοληψίας με αεροστεγή σύριγγα

3.4.4 Έγχυση με βρόγχο πίεσης

Μια άλλη κοινή τεχνική είναι το σύστημα βρόγχου πίεσης. Σε αντίθεση με το σύστημα ισορροπημένης πίεσης που αναφέρεται παρακάτω, το σύστημα βρόγχου πίεσης χρησιμοποιεί μια γνωστή ποσότητα δείγματος. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί τυπικά μια βαλβίδα έξι θυρών, και αρχικά θερμοστατεί και πιέζει το φιαλίδιο όπως και στις προηγούμενες περιγραφείσες τεχνικές. Μετά τη συμπίεση, η βαλβίδα περιστρέφεται και ο βρόχος γεμίζεται με το δείγμα. Αφού γεμίσει ο βρόχος, η βαλβίδα περιστρέφεται ξανά προκειμένου να ανακατευθύνει τη ροή του αερίου και να οδηγήσει το δείγμα στη γραμμή μεταφοράς που στη συνέχεια, οδηγεί στην αναλυτική στήλη.

Με την έγχυση βρόγχου πίεσης, μόλις ολοκληρωθεί ο χρόνος εξισορρόπησης, εισάγεται μια βελόνα δειγματοληψίας μέσω του διαφράγματος του φιαλιδίου και υποβάλλεται σε συμπίεση για να αποδώσει μια τελική πίεση από 1,5 έως 2 ατμόσφαιρες. Ο υπό πίεση ατμός στη συνέχεια αφήνεται να διαφύγει μέσω ενός βρόχου δειγματοληψίας και εξαερώνεται. Από

πολλές απόψεις το βήμα αυτό είναι παρόμοιο με την τεχνική δειγματοληψίας ισορροπημένης πίεσης, που θα περιγραφεί παρακάτω, με τη διαφορά ότι αντί να εκτρέπεται απευθείας στη στήλη GC ή τη γραμμή μεταφοράς, ο ατμός κατακρατείται στον βρόγχο δειγματοληψίας.

Ο βρόγχος δειγματοληψίας έχει σταθερή χωρητικότητα η οποία κανονικά είναι 1 mL. Διατηρείται σε θερμοκρασία τυπικά 15°C πάνω από εκείνη του φιαλιδίου του δείγματος για την αποφυγή συμπίκνωσης του δείγματος. Η πίεση στον επιφορτισμένο βρόγχο θα είναι μικρότερη από εκείνη μέσα στο φιαλίδιο και κανονικά θα βρίσκεται σε πίεση περιβάλλοντος στο τέλος της διαδικασίας δειγματοληψίας. Στο βρόγχο εξαερισμού μπορεί να συνδεθεί μια σωλήνωση περιορισμού και να τερματιστεί η δειγματοληψία νωρίς προκειμένου να υπάρχει υψηλότερη υπολειπόμενη πίεση δείγματος μέσα στο βρόγχο και να αυξηθεί η ευαισθησία.

Είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να εκτιμηθεί πόσος από τον ατμό του δείγματος της αέριας φάσης στην πραγματικότητα κρατείται στον βρόγχο, κάτι που παρουσιάζεται στην εξίσωση 21.

$$V_{extract} = V_{loop} * \frac{P_{loop}}{P_{vial}} * \frac{T_{vial}}{T_{loop}} \quad (21)$$

με $V_{extract}$ τον όγκο των ατμών της αέριας φάσης που αφαιρούνται από το φιαλίδιο του δείγματος, V_{loop} τη χωρητικότητα του βρόγχου πίεσης στη δειγματοληψία, P_{vial} την απόλυτη πίεση του ατμού της αέριας φάσης στο φιαλίδιο, P_{loop} την απόλυτη πίεση εντός του βρόγχου πίεσης στο τέλος του σταδίου δειγματοληψίας, T_{vial} την απόλυτη θερμοκρασία των ατμών της αέριας φάσης στο φιαλίδιο και T_{loop} την απόλυτη θερμοκρασία εντός του βρόγχου πίεσης στο τέλος του σταδίου δειγματοληψίας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αν η περίοδος δειγματοληψίας τερματιστεί νωρίς για να επιφορτιστεί ο βρόγχος με την αέρια φάση σε υψηλότερη πίεση και να αυξηθεί η ποσότητα δειγματοληψίας, τότε η πραγματική ποσότητα ατμού του δείγματος στον βρόγχο θα ήταν υψηλότερη αλλά ουσιαστικά άγνωστη. Ένας μετρητής πίεσης μπορεί να βυθιστεί στο σύστημα για να καταστεί δυνατή η παρακολούθηση της πίεσης του βρόγχου και έτσι να υπολογιστεί η ποσότητα των ατμών από το δείγμα.

Μετά τη δειγματοληψία, η βαλβίδα περιστρέφεται και ένας χειροκίνητος ελεγκτής ροής παρέχει σταθερό ρυθμό ροής φέροντος αερίου μέσα στον βρόγχο και εν συνεχεία στη γραμμή μεταφοράς που συνδέεται με το GC.

Μια διεπαφή διαχωρισμού στο GC παρέχει περαιτέρω φέρον αέριο που αναμιγνύεται με τη ροή του δείγματος από το σύστημα της αέριας φάσης και ένα μεγάλο κλάσμα της συνολικής συνδυασμένης παροχής διαβιβάζεται σε ένα διαχωριστή αερίων. Η αραιώση είναι απαραίτητη για την επίτευξη αρκετά "αιχμηρών" κορυφών σε στενές τριχοειδείς στήλες. Προτείνεται αραιώση 1:1, αλλά πολλές μέθοδοι απαιτούν υψηλότερες αναλογίες διαχωρισμού, όπως 50:1.

Αυτή η περαιτέρω αραιώση μειώνει την ποσότητα του ατμού του δείγματος που φθάνει στη στήλη GC σύμφωνα με την εξίσωση 22.

$$V_{sampled} = V_{extract} * \frac{F_{column}}{(F_{GC} + F_{loop})} \quad (22)$$

με $V_{sampled}$ τον πραγματικό ισοδύναμο όγκο των ατμών της αέριας φάσης που εγχύθηκε στη στήλη GC, F_{column} τον ρυθμό ροής του φέροντος αερίου μέσω της στήλης GC μετρούμενο σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, F_{loop} τον ρυθμό ροής του φέροντος αερίου που ρυθμίζεται στον ελεγκτή ροής μάζας headspace για να παραδώσει τα περιεχόμενα του βρόχου στο GC και F_{GC} ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου που προστίθεται για τον διαχωρισμό στο GC και μετράται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Αυτή δεν είναι η ροή που μετράται στο διαχωριστή αερίων.

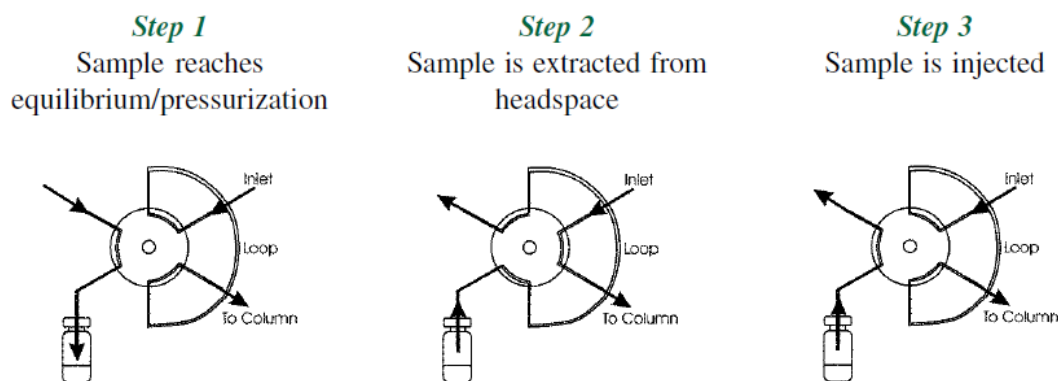
Η έγχυση στη τεχνική βρόγχου πίεσης είναι διαφορετική από την έγχυση σύριγγας διότι τα περιεχόμενα του βρόχου μεταφέρονται στον εγχυτήρα GC από μια ελεγχόμενη ροή φέροντος αερίου. Έτσι θα πάρει μετρήσιμο χρόνο για να εισέλθει ολόκληρος ο ατμός του δείγματος στο liner του εισαγωγέα.

Το πλάτος ατμού στην είσοδο της στήλης περιγράφεται από την εξίσωση 23.

$$t_{inject} = \frac{V_{loop}}{F_{loop}} * \frac{P_{injector}}{P_{ambient}} * \frac{T_{ambient}}{T_{injector}} \quad (23)$$

Η χωρητικότητα του ίδιου του βρόχου δεν είναι ενδεικτική του ποσού του δείγματος που πραγματικά θα εγχυθεί. Αλλαγές πίεσης, θερμοκρασίας και εφαρμοσμένα splits έχουν άμεση επίδραση στον όγκο των ατμών της αέριας φάσης που κατευθύνεται στη στήλη GC. Από τους τρεις τύπους συστημάτων Headspace, αυτό είναι το πιο δύσκολο να γίνει πρόβλεψη όσον αφορά πόση ποσότητα ατμού πραγματικά εκχέεται. Εκτός αν όλες οι παράμετροι είναι καλά κατανοητές και μετρήσιμες, είναι αδύνατο να προσδιοριστεί πόσο δείγμα εγχέεται στη πραγματικότητα με ένα σύστημα έγχυσης βρόγχου πίεσης.

Το σύστημα βρόγχου πίεσης έχει αρκετά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτού του συστήματος είναι ότι ο βρόγχος μπορεί να θερμοστατηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που βοηθά στη μείωση της προσρόφησης δειγμάτων υψηλότερου μοριακού βάρους ή άλλων ευαίσθητων ενώσεων. Ο σταθερός όγκος του δείγματος του βρόγχου συμβάλλει στη βελτίωση της συνεχούς εκτέλεσης δοκιμών. Ένα σημαντικό μειονέκτημα ενός συστήματος βρόγχου πίεσης είναι ότι μπορεί να εμφανίσει ανύπαρκτες κορυφές λόγω μεταφοράς δείγματος από προηγούμενη ανάλυση.



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση δειγματοληψίας με βρόγχο πίεσης

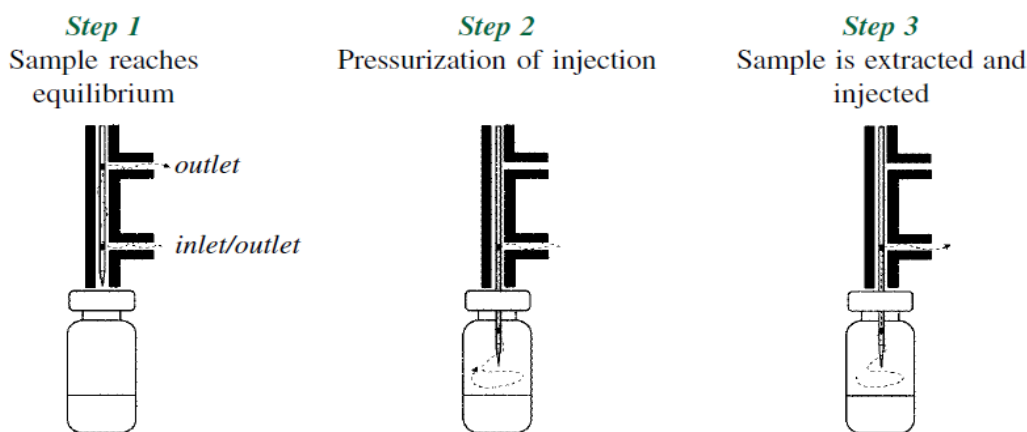
3.4.5 Δειγματοληψία με ισορροπημένη πίεση

Η τελευταία κοινή τεχνική έγχυσης που αξίζει να αναφερθεί είναι το σύστημα ισορροπημένης πίεσης, το οποίο είναι ικανό να δώσει αποτελέσματα με υψηλό βαθμό επαναληψιμότητας. Χρησιμοποιεί απευθείας έγχυση από το φιαλίδιο μέσω ροής φέροντος αερίου χωρίς άλλα κινούμενα μέρη πέρα από μια βαλβίδα και μια βελόνα. Το σύστημα ισορροπημένης πίεσης, όπως και άλλες τεχνικές, χρησιμοποιεί ένα φούρνο επώασης για να θερμοστατεί το φιαλίδιο έτσι ώστε το δείγμα να φτάσει σε ισορροπία. Κατά τη διάρκεια αυτών των αρχικών βημάτων, η βελόνα εισάγεται στο φιαλίδιο και στη συνέχεια τίθεται υπό πίεση μέσω ενός φέροντος αερίου. Αφού το φιαλίδιο βρίσκεται υπό πίεση και έχει επιτευχθεί ισορροπία, η βαλβίδα αλλάζει για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μέχρι να ανακατευθύνει το δείγμα στη γραμμή μεταφοράς και έπειτα στη στήλη.

Επειδή αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί ένα θεωρητικό χρονικό διάστημα για την έγχυση του δείγματος, ο απόλυτος όγκος του δείγματος είναι άγνωστος. Ωστόσο, αυτή η τεχνική είναι εξαιρετικά αναπαραγωγίσιμη επειδή ο αριθμός των κινούμενων εξαρτημάτων ελαχιστοποιείται, πράγμα που μειώνει τη πιθανότητα για προσρόφηση και απώλεια μέσω διαρροών.

Στην πράξη, η δειγματοληψία με ισορροπημένη πίεση παρέχει τα πιο απλά μέσα για τον προσδιορισμό της ποσότητας εγχέομένου ατμού από την αέρια φάση.

Η δειγματοληψία ισορροπημένης πίεσης έχει το πολύ μεγάλο πλεονέκτημα του ότι πρόκειται για μία τεχνική έγχυσης ενός σταδίου, στην οποία οι ατμοί του δείγματος από την αέρια φάση μέσα στο φιαλίδιο ρέουν απευθείας στη στήλη GC. Μπορούν να δημιουργηθούν μέθοδοι στις οποίες η ροή του δείγματος δεν υπόκειται σε αραιώσεις ή απώλειες στη διαδικασία μεταφοράς. Όλες οι κρίσιμες παράμετροι είναι απλές για τον προσδιορισμό του όγκου έγχυσης και είναι εύκολο να προσαρμοστεί αυτός ο όγκος δεδομένου ότι είναι ευθέως ανάλογος προς τον χρόνο δειγματοληψίας κατά την εισαγωγή σε μια συγκεκριμένη μέθοδο.



Εικόνα 14: Σχηματική απεικόνιση δειγματοληψίας με ισορροπημένη πίεση

3.5 Βελτιστοποίηση Συστήματος

Η χρωματογραφική απόδοση στο Headspace/GC επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το πώς το δείγμα εισάγεται στην αναλυτική στήλη. Μεταβλητές που επηρεάζουν την προετοιμασία και τη μεταφορά του δείγματος από τη μονάδα Headspace στην αναλυτική στήλη πρέπει να βελτιστοποιηθούν ώστε να επιτευχθούν σταθεροί και αποτελεσματικοί διαχωρισμοί. Τα ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά τη ρύθμιση των συστημάτων Headspace/GC περιλαμβάνουν την ελαχιστοποίηση του "νεκρού" όγκου του συστήματος, διατήρηση των διαδρομών ροής του δείγματος αλλά και αδρανής και αποτελεσματική μεταφορά δείγματος.

3.5.1 Προετοιμασία Δείγματος

Τα δείγματα για το Headspace/GC πρέπει να προετοιμάζονται κατά τρόπο τέτοιο ώστε να μεγιστοποιείται η συγκέντρωση των συστατικών του πτητικού δείγματος στο headspace ενώ ελαχιστοποιούνται ανεπιθύμητες μολύνσεις από άλλες ενώσεις στο sample matrix. Νερό από το sample matrix μπορεί επίσης να προκαλέσει προβλήματα με επανασυμπύκνωση στη γραμμή μεταφοράς. Ατελής ή ανεπαρκής μεταφορά ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους ή ένυδρου ατμού από το sample matrix, μπορούν να δημιουργούν προσροφητικές περι-

οχές στη γραμμή μεταφοράς ή στη θύρα έγχυσης κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε διακεκομμένες κορυφές, "ουρές", μη αποδεκτές αποκρίσεις ή χρόνους κατακράτησης. Για να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα των matrix αυτών και να αποφευχθεί η συμπύκνωση νερού από υδατικά δείγματα, χρησιμοποιείται υψηλότερη θερμοκρασία στη γραμμή μεταφοράς (~ 125°C - 150°C).

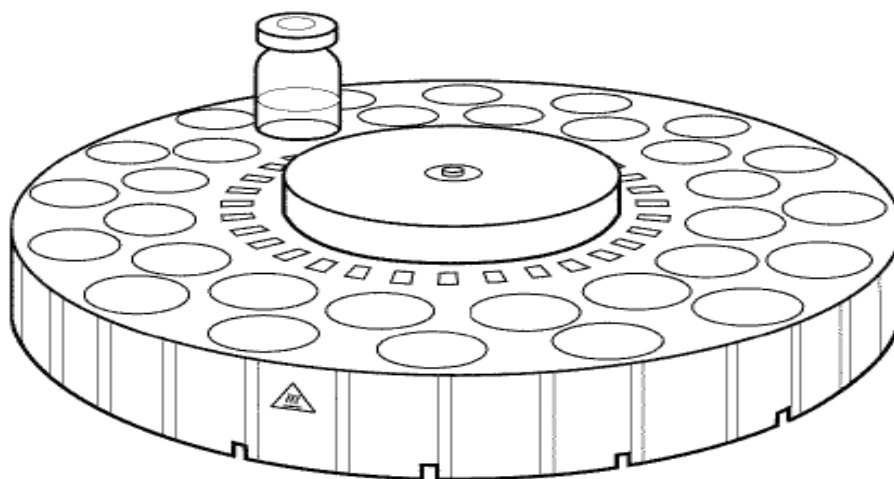
Τα δείγματα υψηλής συγκέντρωσης πρέπει να προετοιμαστούν κατάλληλα για να αποκτήσουν τη βέλτιστη χρωματογραφία. Τα δείγματα αυτά μπορούν να δημιουργήσουν κορυφές "φαντάσματα" σε επόμενες αναλύσεις λόγω μεταφοράς δείγματος από προηγούμενες εγχύσεις. Μεταφορά δείγματος μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών σε γραμμές μεταφοράς και θυρών έγχυσης, αλλά ορισμένα δείγματα ενδέχεται να χρειάζεται να αραιωθούν και να αναλυθούν εκ νέου για να ληφθούν αξιόπιστα αποτελέσματα. Επιπλέον, είναι προτιμότερο να γίνεται εισαγωγή πρότυπων διαλυμάτων και δειγμάτων προς ανάλυση από χαμηλές προς υψηλές συγκεντρώσεις για να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά υπολειμμάτων. Όταν η μεταφορά δείγματος ή κορυφές "φαντάσματα" είναι προφανείς, μπορεί να χρειαστεί να ξεπλυθεί η στήλη στη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας και να αυξηθεί η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς για να αφαιρεθεί όλο το υπολειπόμενο δείγμα. Αν δείγματα υψηλής συγκέντρωσης αναμένονται να αναλυθούν σε ακολουθία, η χρήση ενός κενού διαλύματος μετά το κάθε δείγμα, θα μειώσει τη μεταφερόμενη μόλυνση στα ακόλουθα. Η χρήση πρότυπων και κενών διαλυμάτων κάνει τη προετοιμασία οποιουδήποτε δείγματος ευκολότερη και εξαλείφει τα προβλήματα κατά πολύ.

3.5.2 Φιαλίδια του δείγματος

Τα φιαλίδια του δείγματος θα πρέπει να επιλέγονται ώστε να ταιριάζουν με τον τύπο και το μέγεθος του προς ανάλυση δείγματος. Χρησιμοποιούνται πάντα προ-καθαρισμένα φιαλίδια για προετοιμασία και αποθήκευση δείγματος. Φιαλίδια που δεν καθαρίζονται σωστά πριν από τη συσκευασία ή απορροφούν ρύπους κατά τη διάρκεια της παρασκευής μπορούν να εμφανίσουν άγνωστες χρωματογραφικές κορυφές ή κορυφές "φαντάσματα". Οι κορυφές "φαντάσματα" που έχουν προκύψει από τη μόλυνση του φιαλιδίου μπορούν να αναγνωριστούν με τη χρήση κενών ή μηδενικών προτύπων κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης του συστήματος.

Τα διαφράγματα που χρησιμοποιούνται για τη σφράγιση των φιαλιδίων του headspace μπορούν επίσης να αποτελέσουν πηγή ρύπων, οι οποίοι μπορεί να εκχέονται στο headspace του φιαλιδίου κατά την εξισορρόπηση. Αυτοί οι ρύποι μπορούν να εμφανιστούν ως

μοναδικές κορυφές ή ως μοτίβα πολλαπλών κορυφών. Σε ορισμένα διαφράγματα υπάρχει μια επιφάνεια PTFE για την εξάλειψη της έκχυσης σωματιδίων από το ελαστικό τμήμα των διαφραγμάτων. Αυτά τα διαφράγματα δεν πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται. Από τη στιγμή που η επιφάνεια PTFE έχει διανοιχθεί από τη σύριγγα, οι ρύποι από το ελαστικό τμήμα του διαφράγματος μπορούν να μεταβούν στο headspace και να εμφανιστούν ως άγνωστες κορυφές. Και πάλι, η χρήση κενών διαλυμάτων μπορεί να βοηθήσει να προσδιοριστεί η πηγή των ρύπων.



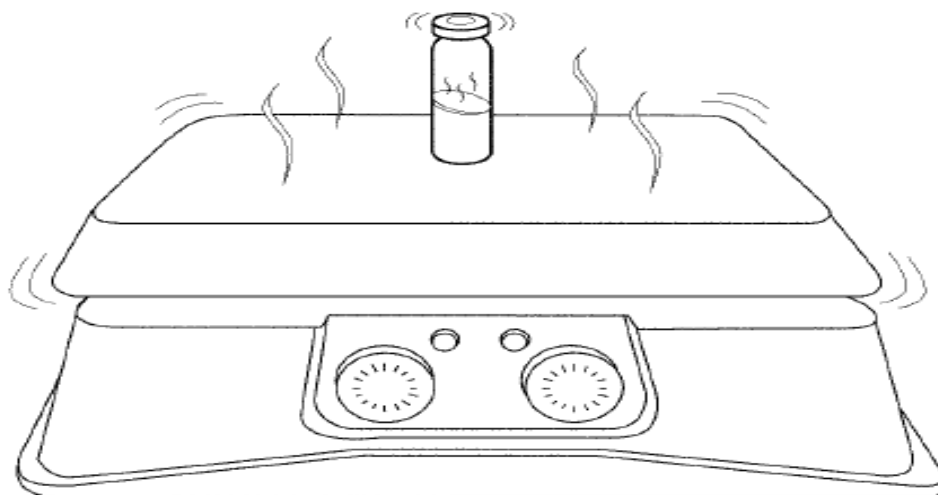
Εικόνα 15: Φιαλίδιο τοποθετημένο στη βάση δειγματοληψίας του Headspace

3.5.3 Θέρμανση και Ανάδευση φιαλιδίων του δείγματος

Μόλις το δείγμα τοποθετηθεί μέσα σε ένα καθαρό και σφραγισμένο φιαλίδιο, πτητικές ενώσεις από το δείγμα θα μεταβούν στο headspace μέχρι το σημείο όπου θα έχει επέλθει κατάσταση ισορροπίας. Ο ρυθμός με τον οποίο διανέμονται οι πτητικές ενώσεις από το matrix του δείγματος στο headspace, καθώς και τη συγκέντρωση στο σημείο ισορροπίας των πτητικών ενώσεων στο headspace, εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους.

Η θερμοκρασία, ο χρόνος και η ανάμιξη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της μεταφοράς των πτητικών συστατικών από το δείγμα στο headspace του φιαλιδίου. Με ρύθμιση της θερμοκρασίας του δείγματος θα αλλάξει η διαλυτότητα της αναλυόμενης ουσίας στο sample matrix, κάτι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οδηγήσει την ισορροπία στη πλευρά της αέριας φάσης. Είναι απαραίτητο να αποδοθεί επαρκής χρόνος στον κύκλο δειγματοληψίας προκειμένου να επιτευχθεί μια σταθερή κατάσταση ισορροπίας. Ορισμένα sample matrix απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους ισορροπίας λόγω φυσικών χαρακτηριστι-

κών όπως το υψηλό ιξώδες. Ανάδευση του φιαλιδίου κατά τη θέρμανση μπορεί να βοηθήσει στην επίτευξη ισορροπίας γρηγορότερα εκθέτοντας μεγαλύτερη επιφάνεια του δείγματος για μεταφορά των πτητικών συστατικών στο headspace.



Εικόνα 16: Φιαλίδιο τοποθετημένο στον αναδευτήρα

3.5.4 Δειγματοληψία

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά δειγμάτων από το φιαλίδιο στο GC. Όταν χρησιμοποιείται αεροστεγής σύριγγα για δειγματοληψία, θερμαίνεται η σύριγγα σε θερμοκρασία συγκρίσιμη με τη θερμοκρασία του φιαλιδίου του δείγματος. Αυτό ελαχιστοποιεί διαφορές στην πίεση και προβλήματα συμπύκνωσης. Για να αποφευχθεί η μεταφορά σωματιδίων μέσα στη σύριγγα, απαιτείται να ξεπλένετε η σύριγγα μετά από κάθε έγχυση. Επειδή οι δειγματολήπτες αεροστεγούς σύριγγας εισάγονται μέσω του διαφράγματος της θύρας έγχυσης του GC, πρέπει να ελεγχθεί ότι το διάφραγμα λειτουργεί καλά για να μειωθεί η πιθανότητα διαρροής.

Για όργανα δειγματοληψίας ισορροπημένης πίεσης, θα πρέπει να εξεταστεί η αδράνεια και η αποτελεσματικότητα των στοιχείων που ακολουθούν τη διαδρομή του δείγματος μέσα στο αυτόματο δειγματολήπτη. Εάν αναλύονται ευαίσθητες ενώσεις, ο δρόμος που ακολουθείται θα πρέπει να είναι αδρανής έτσι ώστε να μειωθεί η πιθανή απορρόφηση. Η διάμετρος της γραμμής μεταφοράς πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο στενή για να διατηρεί μικρά πλάτη στη ζώνη του δείγματος και συμμετρικά σχήματα κορυφών. Πρέπει επίσης να διασφαλιστεί ότι τα όργανα ισορροπημένης πίεσης είναι στεγανά και λειτουργούν με τη μικρότερη ποσότητα "νεκρού" όγκου στη διαδρομή ροής του δείγματος. Αυτό θα βοηθήσει στην επίτευξη του βέλτιστου σχήματος κορυφής και ευαισθησίας.

Όταν χρησιμοποιούνται όργανα δειγματοληψίας βρόγχου πίεσης, ισχύουν οι ίδιες ανησυχίες όπως και για την αεροστεγή σύριγγα και τα συστήματα ισορροπημένης πίεσης. Συστήματα με αδρανείς διαδρομές δείγματος και χαμηλές τιμές "νεκρού" όγκου θα έχουν την καλύτερη χρωματογραφική απόδοση. Σε συστήματα βρόγχου πίεσης, για τη μεταφορά του δείγματος από τη μονάδα Headspace έως το GC, χρησιμοποιείται μια βαλβίδα δειγματοληψίας αερίου και ένας βρόχος. Επαρκής καθαρισμός της βαλβίδας και του βρόχου θα αποτρέψει μεταφορά σωματιδίων. Αν παρατηρηθεί χαμηλή απόκριση ή ευρείες κορυφές, μπορεί να είναι απαραίτητο η αύξηση της πίεσης του φιαλιδίου του δείγματος για να διασφαλιστεί ότι ο βρόχος πληρούται πλήρως με δείγμα από το headspace. Αν υπάρχουν επιπλέον κορυφές λόγω της μεταφοράς των ρύπων από το matrix, είναι απαραίτητη η αύξηση της θερμοκρασίας της βαλβίδας για να αποφευχθεί μεταφορά σωματιδίων, συμπύκνωση και μόλυνση του δείγματος.



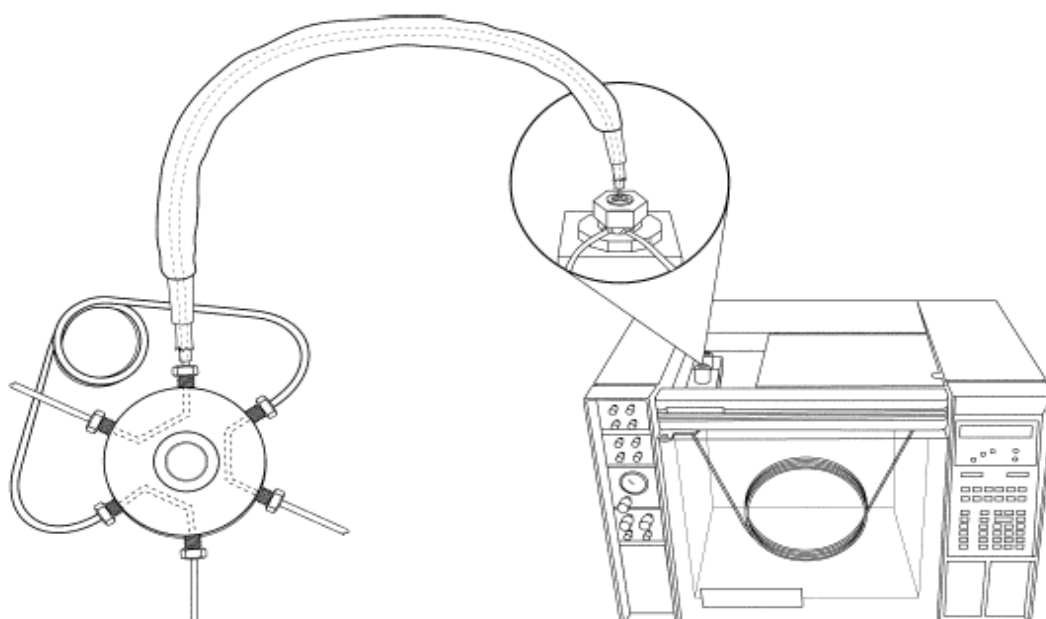
Εικόνα 17: Διαδικασία δειγματοληψίας

3.5.5 Γραμμή Μεταφοράς

Αφού αφαιρεθεί το δείγμα από το φιαλίδιο, είναι έτοιμο να μεταφερθεί στο GC. Στα συστήματα ισορροπημένης πίεσης και βρόχου πίεσης υπάρχει ένα μικρό κομμάτι σωλήνωσης που ονομάζεται γραμμή μεταφοράς και χρησιμοποιείται για τη μεταφορά του δείγματος από τον αυτόματο δειγματολήπτη στο GC. Πρέπει να επιλέγεται το κατάλληλο υλικό γραμμής μεταφοράς προκειμένου να ταιριάζει με τα αναλυόμενα δείγματα.

Η εσωτερική διάμετρος της γραμμής μεταφοράς πρέπει να επιλεγεί ανάλογα με την εσωτερική διάμετρο της αναλυτικής στήλης, όπως και ο ρυθμός ροής της στήλης αλλά και η παροχή ροής από τον αυτόματο δειγματολήπτη. Για την εξάλειψη του "νεκρού" όγκου του σωλήνα, χρησιμοποιείτε η σωλήνωση με τη μικρότερη διάμετρο. Μείωση του χρόνου παραμονής του δείγματος headspace στη γραμμή μεταφοράς βοηθάει στην ελαχιστοποίηση της ζώνης διεύρυνσης. Επομένως, ο ρυθμός ροής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερος ώστε να μετακινείται γρήγορα το δείγμα μέσω των σωληνώσεων με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούνται τυχόν φαινόμενα "νεκρού" όγκου.

Η θερμοκρασία της γραμμής μεταφοράς πρέπει να ρυθμιστεί ανάλογα με τους αναλύτες ενδιαφέροντος και το sample matrix. Οι τυπικές θερμοκρασίες γραμμής μεταφοράς κυμαίνονται από 80°C έως 125°C. Για να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα από το matrix και να αποτραπεί η συμπύκνωση νερού σε υδατικά δείγματα, χρησιμοποιείτε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς (~ 125°C έως 150°C).



Εικόνα 18: Μεταφορά δείγματος από Headspace σε GC μέσω της γραμμής μεταφοράς

3.5.6 Θύρα Έγχυσης

Η ποιότητα της σύνδεσης της γραμμής μεταφοράς στην αναλυτική στήλη σε μεγάλο βαθμό επηρεάζει το εύρος ζώνης των δειγμάτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η γραμμή μεταφοράς έχει μικρότερη εσωτερική διάμετρο από την επένδυση της θύρας έγχυσης και του εξατμισμένου δείγματος headspace με τις ενώσεις ενδιαφέροντος να αραιώνονται σε μεγαλύτερο όγκο φέροντος αερίου όταν το δείγμα εκλύεται από τη γραμμή μεταφοράς στην επένδυση εισόδου. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ευρύτερες κορυφές, "ουρές", χαμηλότερη ευαισθησία και απώλεια ανάλυσης. Επειδή το headspace βρίσκεται ήδη σε αέρια κατάσταση όταν εισέλθει στην θύρα έγχυσης, δεν χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί μεγάλος όγκος ρυθμιστικού στοιχείου στην επένδυση για να επιτραπεί η διόγκωση του δείγματος, όπως γίνεται στην ανάλυση υγρών δειγμάτων. Χρησιμοποιώντας επενδύσεις σε θύρες έγχυσης που έχουν μικρότερες εσωτερικές διαμέτρους και χαμηλότερους ρυθμιστικούς όγκους, θα συμβάλλουν στη διατήρηση ενός στενού εύρους ζώνης καθώς τα δείγματα θα μετακινούνται από το άκρο της γραμμής μεταφοράς προς την κεφαλή της αναλυτικής στήλης.

Εάν η διεύρυνση της ζώνης λόγω του πλεονάζοντος "νεκρού" όγκου στο σύστημα εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα, το σχήμα της κορυφής μπορεί να βελτιωθεί με την επανεστίαση των συστατικών στην κορυφή της αναλυτικής στήλης. Πολύ πτητικές ενώσεις μπορούν να παγιδευτούν στην κορυφή της στήλης και να επανασηματιστούν σε ένα στενό εύρος ζώνης μειώνοντας την αρχική θερμοκρασία του φούρνου κάτω από το σημείο βρασμού των ενώσεων ενδιαφέροντος. Αφού το δείγμα μεταφερθεί πλήρως στη στήλη, η θερμοκρασία του φούρνου μπορεί να αυξηθεί για να μετακινηθούν οι ενώσεις μέσω της στήλης.

4. Ζητούμενα Μεγέθη

4.1 Συντελεστής Κατανομής (K)

Στην πράξη, η μετανάστευση των ενώσεων στη φάση του headspace δεν εξαρτάται μόνο από την πτητικότητά τους αλλά περισσότερο από τη συγγένειά τους με την αρχική φάση του δείγματος. Επιπλέον, εάν τα περιεχόμενα μέσα στο φιαλίδιο αφεθούν για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, οι σχετικές συγκεντρώσεις μιας ένωσης μεταξύ των δύο φάσεων θα φθάσουν σε σταθερή τιμή (ή ισορροπία).

Τα δείγματα πρέπει να παρασκευάζονται με συγκεκριμένο τρόπο ώστε να μεγιστοποιηθεί η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στο headspace και να ελαχιστοποιηθούν ανεπιθύμητες μολύνσεις από άλλες ενώσεις στο sample matrix.

Για κάθε ένωση, υπάρχει μια θερμοδυναμική ενέργεια που σχετίζεται με την παρουσία της στην φάση του headspace και στην υγρή φάση. Αυτές οι θερμοδυναμικές ιδιότητες καθορίζουν πως τα μόρια τελικά θα διανεμηθούν μεταξύ των δύο φάσεων. Ο πιο βολικός τρόπος αντιπροσώπευσης αυτής της κατανομής είναι ο συντελεστής κατανομής (γνωστός και ως λόγος κατανομής), K .

Ο συντελεστής κατανομής είναι ανάλογος της σχέσης συγκέντρωσης των μορίων μεταξύ των δύο φάσεων όταν βρίσκονται σε ισορροπία. Δηλαδή,

$$K = \frac{C_S}{C_G} \quad (24)$$

με K τον συντελεστή κατανομής μιας δεδομένης ένωσης μεταξύ της υγρής φάσης (sample phase) και της αέριας φάσης (headspace), C_S τη συγκέντρωση της ένωσης στην υγρή φάση (sample phase) και C_G τη συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση (headspace).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις με υψηλή τιμή για το K θα ευνοήσουν την υγρή φάση, θα έχουν σχετικά χαμηλή απόκριση και υψηλά όρια ανίχνευσης ενώ οι ενώσεις με χαμηλή τιμή K θα ευνοήσουν τη φάση του headspace, θα έχουν σχετικά υψηλές αποκρίσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης. Καθώς θέλουμε να αναλύσουμε τη φάση του headspace, είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί ότι οι τιμές του K για τα επιθυμητά συστατικά είναι πολύ χαμηλότερες από εκείνες των ανεπιθύμητων στο sample matrix. Η τιμή του K εξαρτάται τόσο από την ένωση όσο και από το δείγμα και θα επηρεαστεί επίσης έντονα με τη θερμοκρασία.

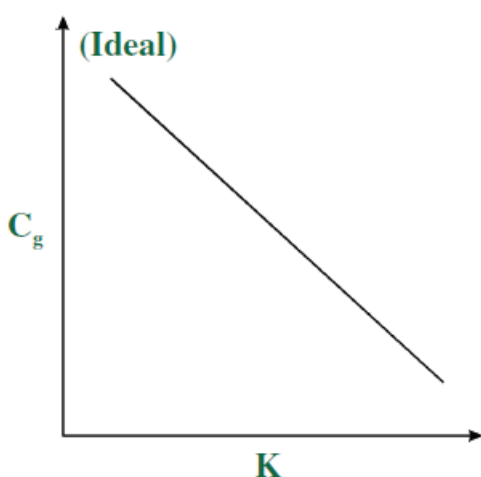
Επίσης, η σχέση ισχύει μόνο όταν τα περιεχόμενα στο φιαλίδιο του δείγματος βρίσκονται σε ισορροπία. Συνεπώς, αν επιτευχθεί αυτή η κατάσταση, τότε τα αναλυτικά αποτελέσματα πρέπει να είναι ακριβή και προβλέψιμα.

Η δειγματοληψία του συστήματος όταν δεν βρίσκεται σε ισορροπία είναι δυνατή (κάτι το οποίο μπορεί να είναι απαραίτητο για ορισμένα δείγματα), όμως, τα αναλυτικά όρια ακριβείας και ανίχνευσης μπορεί να διαφέρουν κατά πολύ.

Το K μπορεί να μειωθεί αλλάζοντας τη θερμοκρασία στην οποία το φιαλίδιο εξισορροπείται ή μεταβάλλοντας τη σύνθεση του sample matrix. Στην περίπτωση της αιθανόλης, το K μπορεί να μειωθεί, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του φιαλιδίου. Μπορεί να μειωθεί ακόμη πε-

ραιτέρω εισάγοντας ανόργανο αλάτι στο υδατικό matrix. Υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού σε υδατικά δείγματα μειώνουν τη διαλυτότητα των πολικών οργανικών πτητικών ουσιών σε αυτά τα matrix και βοηθούν τη μεταφορά τους στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται χαμηλότερες τιμές K . Ωστόσο, το μέγεθος της επίδρασης της προσθήκης αλατιού στο K δεν είναι το ίδιο για όλες τις ενώσεις. Ενώσεις με τιμές K που είναι ήδη σχετικά χαμηλά θα παρουσιάσουν πολύ μικρή αλλαγή στο συντελεστή κατανομής μετά την προσθήκη ενός άλατος στο υδατικό τους matrix. Γενικά, πτητικές πολικές ενώσεις σε δείγματα με πολικά matrix (υδατικά δείγματα) θα εμφανίσουν τις μεγαλύτερες μεταβολές στο K και θα έχουν υψηλότερες αποκρίσεις μετά την προσθήκη του άλατος.^{18 19}

Sensitivity is increased when K is minimized.



Εικόνα 19: Μεταβολή K σε σχέση με το C_g

4.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Ο συντελεστής κατανομής για τους περισσότερους ιχνηθέτες διαχωρισμού μεταξύ πετρελαίου και νερού είναι συνάρτηση της σύνθεσης του πετρελαίου, του νερού και της θερμοκρασίας. Για χαμηλές συγκεντρώσεις ιχνηθέτη όπως αυτές που χρησιμοποιούνται για ραδιενεργούς ιχνηθέτες, ο συντελεστής κατανομής είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις που απαιτούνται για ορισμένους χημικούς ιχνηθέτες, ο συντελεστής κατανομής πρέπει να είναι γνωστός και να αναφέρετε ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη. Ο συντελεστής κατανομής, K_d , πρέπει να προσδιορίζεται υπό συνθήκες ταμειυτήρα όσον αφορά τη σύνθεση και τη θερμοκρασία, εάν πρόκειται να χρησιμο-

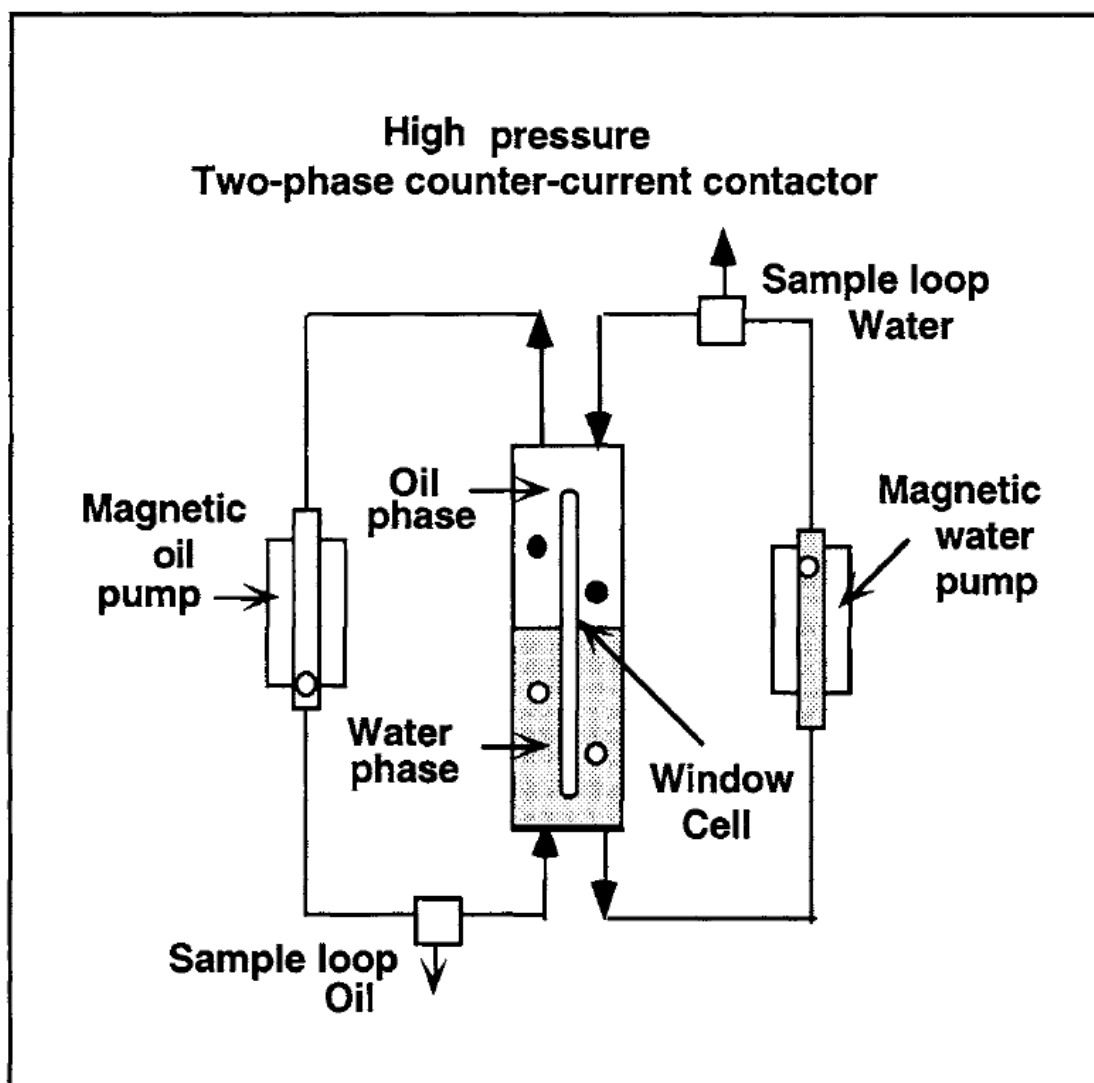
¹⁸ B. Kolb, C. Welter and C. Bichler, Chromatographia, 34, 235-240 (1992)

¹⁹ L. S. Ettre, C. Welter and B. Kolb, Chromatographia, 35, 73-85 (1993)

ποιηθεί για την παρακολούθηση υπολειμματικών πετρελαίων στον ταμιευτήρα. Αυτές οι συνθήκες είναι πιο γνωστές κοντά σε κατάσταση εισπίεσης νερού ή μετά την εξάλειψη ενός πεδίου.

4.3 Καθιερωμένες μετρήσεις εργαστηρίου συντελεστών κατανομής

Οι μέθοδοι με χρήση ιχνηθετών που περιγράφονται ανωτέρω απαιτούν εργαστηριακές μετρήσεις του συντελεστή κατανομής που γίνονται με ρευστά σύνθεσης πεδίου και τιμές εύρους πάνω από την πίεση και την θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται αποδίδουν τυπικές φυσικοχημικές μετρήσεις. Για όλα αυτά είναι σημαντικό να καθοριστεί ένα σύστημα εξισορρόπησης. Αυτό γενικά απαιτεί χρόνο και οι περισσότερες από αυτές τις μετρήσεις είναι χρονοβόρες. Για σύνθετα, πολυφασικά συστήματα, ακολουθείται η ίδια διαδικασία. Μια κλασσική μέθοδος που χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε συνθήκες ταμιευτήρα απεικονίζεται στην εικόνα 20. Αυτό αποτελείται από μια κυψέλη υψηλής πίεσης στην οποία ο ιχνηθέτης ισορροπεί μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων με ανάδευση ή με αντίστροφη ροή. Στην περίπτωση που απεικονίζεται παρακάτω, το πετρέλαιο και το νερό σχηματίζουν ένα ορατό σύστημα δύο τμημάτων στο κελί, ενώ το πετρέλαιο διέρχεται από το νερό και το νερό εισχωρεί μέσα στο πετρέλαιο. Η αντίστροφη κυκλοφορία συνεχίζεται μέχρι η συγκέντρωση του ιχνηθέτη να βρίσκεται σε ισορροπία και στις δύο φάσεις. Εκτελούνται μετρήσεις ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης και, εάν είναι απαραίτητο, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη. Οι αισθητήρες (που δεν απεικονίζονται) είναι συνήθως τοποθετημένοι στον εξοπλισμό για την παρακολούθηση των φυσικών ιδιοτήτων κάθε φάσης, όπως η θερμοκρασία, πίεση, πυκνότητα, ιξώδες κλπ. Η συνήθης προϋπόθεση για την ισορροπία είναι ότι οι ίδιες συγκεντρώσεις ιχνηθέτη επιτυγχάνονται αν προσεγγιστεί το σημείο δοκιμής και από τις δύο πλευρές της ισορροπίας, π.χ. αρχική εξισορρόπηση με τον ιχνηθέτη σε μία φάση ακολουθούμενη από μια δεύτερη εξισορρόπηση με τον ιχνηθέτη στην άλλη φάση ή με προσέγγιση μιας θερμοκρασίας ισορροπίας από υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές θερμοκρασιών. Οι συγκεντρώσεις παρακολουθούνται λαμβάνοντας δείγματα για ανάλυση από κάθε φάση.



Εικόνα 20: Κλασσικό Σύστημα Μέτρησης K_d

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές σε αυτό το θέμα αλλά ταυτόχρονα υπάρχουν και πολλές απλουστεύσεις. Μια εξαιρετική μέθοδος που σχεδιάστηκε για τη μέτρηση K_d 's για δοκιμές ιχνηθετών ενός φρεατίου σε ένα διφασικό σύστημα περιγράφεται λεπτομερώς σε ένα άρθρο των Carlisle και Karoor²⁰. Πιο πρόσφατα, μια νέα, πολύ πιο γρήγορη διαδικασία, χρησιμοποιώντας την Flow Injection Analysis (FIA) για τη μέτρηση του συντελεστή κατανομής των ιχνηθετών περιγράφηκε σε ένα άρθρο από τους Knaepen και al²¹. Η FIA έχει γίνει μια ση-

²⁰ Carlisle, C.T., and Karoor, S., "Development of a Rapid and Accurate Method for Determining Partition Coefficient of Chemical Tracers Between Oil and Brines (for Single-Well Tracer Tests)", U.S. DOE Rept. DE-AC19-79BC10100, Washington, DC, 1982

²¹ Knaepen, W.A.I., Tijssen, R., and Van den Bergen, E.A., "Experimental Aspects of the Partitioning Tracer Test for Residual Oil Saturation Determination Using FIA-Based Laboratory Equipment", paper SPE 18387 presented at SPE Eur. Petrol. Conf., London, Oct 16-18 1988

μαντική αναλυτική μέθοδος τις τελευταίες δύο δεκαετίες²², καθώς και μία από τις ταχύτερες μεθόδους για τη μέτρηση των συντελεστών κατανομής μεταξύ πετρελαίου και νερού²³.

4.3.1 Μέτρηση συντελεστών κατανομής με χρήση της μεθόδου FIA

Η μέθοδος FIA για τη μέτρηση K_d είναι μια γρήγορη διαδικασία ικανή να μετρήσει συντελεστές κατανομής με "ζωντανά" ακατέργαστα δείγματα υπό συνθήκες ταμιευτήρα, πίεση και θερμοκρασία. Σε αυτή τη διαδικασία, το πετρέλαιο και η άλμη περνούν μέσα από ένα μίγμα που χρησιμεύει ως διαχωριστής, παράγοντας ένα κανονικό μοτίβο ροής εναλλασσόμενων τμημάτων των δύο ρευστών. Στη συνέχεια τα υγρά εισέρχονται σε ένα τριχοειδή σωλήνα όπου υπάρχει ισορροπία λόγω της ισχυρής εσωτερικής κυκλοφορίας που δημιουργείται μεταξύ των δύο φάσεων. Όταν υπάρχει ένας ιχνηθέτης διαχωρισμού στην υδατική φάση, γρήγορα εξισορροπείται μεταξύ των δύο φάσεων. Μετά την εξισορρόπηση, οι δύο φάσεις διαχωρίζονται με διαχωρισμό βαρύτητας και αναλύονται χωριστά για να βρεθεί η συγκέντρωση του ιχνηθέτη. Η διάταξη της μεθόδου φαίνεται στην εικόνα 20. Η εναλλαγή των φάσεων στον τριχοειδή σωλήνα φαίνεται επίσης στο σχήμα. Σε κάθε φάση, η κυκλοφορία είναι ορατή στο μάτι μέσω ενός διαφανούς και τριχοειδούς σωλήνα (που δεν απεικονίζεται στο παρόν σχήμα). Οι ιχνηθέτες συνήθως αναλύονται με μια διαδικασία χρωματογραφίας.

4.3.2 Εφαρμογή της μεθόδου της χρωματογραφίας

Ο συντελεστής κατανομής μπορεί επίσης να μετρηθεί στο εργαστήριο με τη μέθοδο της χρωματογραφίας, στην οποία ένας παλμός που περιέχει τόσο μη διαχωριστικό όσο και ιχνηθέτη διαχωρισμού διέρχεται μέσω μίας χρωματογραφικής στήλης όπως ένας εργαστηριακός πυρήνας, μια συμπαγής στήλη, ένας λεπτός σωλήνας ή κάποιο άλλο σύστημα γραμμικής ροής που περιέχει πετρέλαιο σε υπολειμματικό κορεσμό και νερό. Οι ιχνηθέτες εγχύονται στην υδατική φάση, η οποία λειτουργεί επίσης ως το κινητήριο ρευστό. Εάν το πετρέλαιο σταθεροποιηθεί σε υπολειμματικό κορεσμό, S_{or} , ο συντελεστής κατανομής μπορεί να ληφθεί από τον μετρούμενο χρόνο κατακράτησης του καθενός από τους ιχνηθέτες στον εγχεόμενο παλμό, όπως φαίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

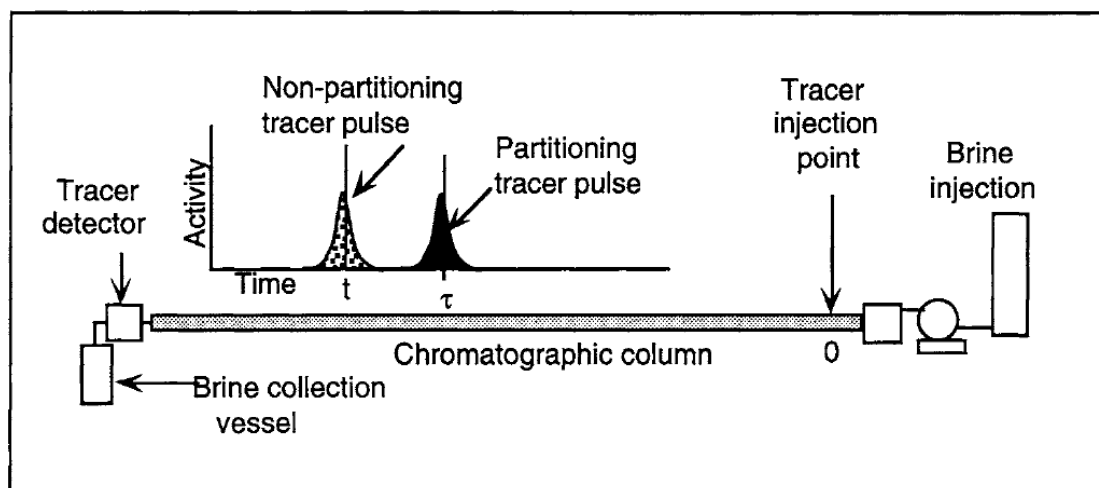
$$K_d = (t_i - t_w) * (1 - S_{or}) / t_w * S_{or}$$

²² Karlberg, B., and Pacey, G.E., "Flow Injection Analysis: A Practical Guide", Elsevier Sci. Pub., New York, 1989

²³ Carlisle, personal communication, 1991

Αυτό είναι το αντίστροφο της μεθόδου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του υπολειμματικού πετρελαίου στο πεδίο. Δεδομένου ότι ο υπολειμματικός κορεσμός του πετρελαίου είναι γνωστός για έναν εργαστηριακό πυρήνα, πρέπει να βρεθεί και ο συντελεστής κατανομής του. Οι συνήθεις συνθήκες ισορροπίας για θερμοκρασία και σύνθεση πρέπει να είναι γνωστές και ο ρυθμός ροής πρέπει να είναι αρκετά χαμηλός για να επικρατήσει τοπική ισορροπία. Το πρακτικό ζήτημα που εμφανίζεται, είναι η διαφορά στους χρόνους κατακράτησης, να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε να επιτραπεί η καλή στατιστική ανάλυση της μέτρησης.

Αυτή η μέθοδος, που απεικονίζεται στην εικόνα 21, είναι η απλούστερη από τις τρεις και τοποθετεί την ελάχιστη επιβάρυνση στην αναλυτική διαδικασία. Οι ιχνηθέτες εγχύονται ως ζεύγος στη θέση 0 στο σχήμα και μεταφέρονται διαμέσου της στήλης με την εγχέομενη άλμη. Η απόκριση του υδάτινου ιχνηθέτη και του ιχνηθέτη διαχωρισμού στον ανιχνευτή, ως συνάρτηση του χρόνου, παρουσιάζεται στο γράφημα πάνω από τον λεπτό σωλήνα. Εδώ, t και τ αναφέρονται στους δύο χρόνους μέσης παραμονής. Μόνο το σχήμα της καμπύλης είναι σημαντικό κατά τον υπολογισμό του χρόνου άφιξης. Μια κοινή διαδικασία για ιχνηθέτες που χαρακτηρίζονται ραδιενεργοί είναι η χρησιμοποίηση ενός ιχνηθέτη διαχωρισμού με ετικέτα C-14, τριτιωμένο νερό ως υδάτινο ιχνηθέτη και έναν απευθείας συνδεδεμένο ανιχνευτή ιονισμού φλόγας για αμφότερους τους ιχνηθέτες. Χημικοί ιχνηθέτες μπορούν να παρακολουθούνται εξίσου καλά χρησιμοποιώντας έναν κοινό ανιχνευτή και για τους δύο ιχνηθέτες, ή δύο απλοί, χωρικά ισοδύναμοι ανιχνευτές. Συγκεκριμένος αριθμός χρωματογραφικών ανιχνευτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα.



Εικόνα 21: Χρωματογραφική Μέθοδος Μέτρησης K_d

4.3.3 Επίδραση της σύστασης

Κατά τη μέτρηση των συντελεστών κατανομής με τη μέθοδο FIA που περιγράφεται ανωτέρω, οι Knaeren και al. πραγματοποίησαν μια σειρά μετρήσεων χρησιμοποιώντας πεντανόλη και οξικό αιθυλεστέρα ως ιχνηθέτες διαχωρισμού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ακατέργαστο πετρέλαιο και ισοοκτάνιο από τη Βόρειο Θάλασσα ως τη φάση υδρογονάνθρακα έναντι άλμης διαφορετικής σύνθεσης. Αυτό έγινε με την παρουσία αλλά και χωρίς αερίου και σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η τιμή K_d των ιχνηθετών βρέθηκε να είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως αναμενόταν. Τα K_d αυξήθηκαν με την αλατότητα της άλμης και με την πυκνότητα (σύνθεση) του πετρελαίου. Η επίδραση του διαλυμένου αερίου στο K_d ήταν μικρή σε θερμοκρασία δωματίου αλλά έγινε αρκετά μεγάλη σε υψηλές θερμοκρασίες. Το αναμενόμενο σφάλμα της μέτρησης υπολογίστηκε και συγκρίθηκε με την πειραματική τιμή. Για ένα λόγο φάσης (β) με τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 0,6 και για τιμές K_d που κυμαίνονται από 3 έως 8, οι συγγραφείς έδειξαν ότι το σφάλμα στη μέτρηση του K_d με τη μέθοδο αυτή οδήγησε σε απόλυτο σφάλμα στον υπολογιζόμενο υπολειμματικό βαθμό (S_{or}) μικρότερο από 1 τοις εκατό του όγκου των πόρων.

4.3.4 Αλλαγές στην σύσταση λόγω εισπίεσης νερού

Όταν το νερό εγχέεται μέσα στον ταμειυτήρα, η σύνθεση τόσο του πετρελαίου όσο και του νερού αλλάζει. Η σύνθεση του πετρελαίου αλλάζει επειδή το νερό διαλύει κάποιους από τους υδρογονάνθρακες, ιδιαίτερα τους αέριους, καθώς προχωρά. Το νερό στο μέτωπο είναι σύντομα κορεσμένο με υδρογονάνθρακες και κινείται με σταθερή σύσταση σε ισορροπία με το πετρέλαιο που βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση. Η σύσταση του νερού αλλάζει καθώς αυτό αναμιγνύεται με νερό σχηματισμού διαφορετικής σύστασης. Το νερό πίσω από αυτό που έχει βρεθεί σε ισορροπία με το υπολειμματικό πετρέλαιο, τώρα κινείται σε ισορροπία με το αρχικό πετρέλαιο, με αποτέλεσμα να έχει δημιουργηθεί μια αυξανόμενη ζώνη εξισορροπημένου νερού πίσω από το μετατοπισμένο μέτωπο. Πίσω από αυτή την εξισορροπημένη ζώνη είναι μια περιοχή υπολειμματικού πετρελαίου που έχει εκχυλιστεί με μεταβλητές ποσότητες εγχέομένου νερού. Αυτή είναι η περιοχή όπου η σύσταση του πετρελαίου, και επομένως το K_d για τον ιχνηθέτη, θα ποικίλλουν ανάλογα με τη θέση.

Αυτή η εξαιρετικά ποιοτική εικόνα περιπλέκεται από την έλλειψη γνώσης για το πώς οι μεταβολές της σύνθεσης προκαλούνται από εισπίεσεις νερού και από τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν τους συντελεστές κατανομής των ιχνηθετών. Ένας τρόπος για να βρεθεί αυτό θα είναι τα εργαστηριακά πειράματα στα οποία ένα πετρέλαιο πεδίου συνεχώς θα σαρώνεται με άλμη, ενώ η σύσταση και το K_d ενός ιχνηθέτη θα προσδιορίζονται σε συνθήκες ισορ-

ροπίας. Αξίζει να σημειωθεί, ότι δεν έχουν αναφερθεί τέτοια δεδομένα στη βιβλιογραφία. Προσπάθειες για τον υπολογισμό των K_d για αυτούς τους ιχνηθέτες σε θεωρητικό βαθμό δεν ήταν πολύ επιτυχημένες. Πολύ μικρή ενασχόληση υπήρξε σχετικά με το πώς η σύνθεση επηρεάζει τους συντελεστές κατανομής των ιχνηθετών. Οι μετρήσεις που έχουν αναφερθεί²⁴ δείχνουν ότι η "απαέρωση" έχει σημαντικό αντίκτυπο στο K_d αρκετών κοινών ιχνηθετών. Θα ήταν εξαιρετικά χρήσιμο να γνωρίζουμε πώς η σύσταση αλλάζει καθώς συνεχίζεται η εισπίεση νερού και πώς επηρεάζεται το K_d .

Οι περισσότερες από τις αλλαγές στη σύσταση του νερού εμφανίζονται λόγω της ανάμειξης του με νερό σχηματισμού διαφορετικής σύστασης, αν και η διάλυση (και η καθίζηση) των υλικών μέσα στον ταμιευτήρα μπορούν επίσης να προκαλέσουν αλλαγές στη σύσταση. Ενώ η ιοντική δύναμη της άλμης είναι γνωστό ότι είναι σημαντική, οι επιδράσεις άλλων συστατικών δεν διευκολύνουν την κατάσταση.

4.4 Λόγος Φάσης (β)

Ο λόγος φάσης (β) ορίζεται ως ο σχετικός όγκος του headspace σε σύγκριση με τον όγκο του δείγματος στο φιαλίδιο του δείγματος. Χαμηλότερες τιμές για β (μεγαλύτερο μέγεθος δείγματος) θα δώσει υψηλότερες αποκρίσεις για πτητικές ενώσεις. Ωστόσο, η μείωση της τιμής του β δεν θα αποδώσει πάντα την αύξηση της απόκρισης που απαιτείται προκειμένου να βελτιωθεί η ευαισθησία. Όταν το β μειώνεται με αύξηση του μεγέθους του δείγματος, ενώσεις με υψηλές τιμές K μεταβαίνουν πιο δύσκολα στην αέρια φάση σε σύγκριση με τις ενώσεις με χαμηλές τιμές K και αποδίδουν αντιστοίχως μικρότερες μεταβολές στο C_g . Δείγματα που περιέχουν ενώσεις με υψηλές τιμές K πρέπει να βελτιστοποιηθούν ώστε να παρέχουν την χαμηλότερη τιμή K πριν γίνουν αλλαγές στον λόγο φάσης.

Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη συγκέντρωση ενός συστατικού στην φάση του headspace είναι οι αντίστοιχοι όγκοι του δείγματος και το headspace στο σφραγισμένο φιαλίδιο.

Η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας στο δείγμα και στο headspace μπορεί να εκφραστεί αντίστοιχα ως

$$C_S = \frac{M_S}{V_S} \text{ (25) και } C_G = \frac{M_G}{V_G} \text{ (26)}$$

²⁴ Knaepen, W.A.I., Tijssen, R., and Van den Bergen, E.A., "Experimental Aspects of the Partitioning Tracer Test for Residual Oil Saturation Determination Using FIA-Based Laboratory Equipment", paper SPE 18387 presented at SPE Eur. Petrol. Conf., London, Oct 16-18 1988

με C_S τη συγκέντρωση της ένωσης στην υγρή φάση (sample phase), C_G τη συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση (headspace), M_S τη μάζα της ένωσης στην υγρή φάση (sample phase), M_G τη μάζα της ένωσης στην αέρια φάση (headspace), V_S τον όγκο της φάσης της υγρής φάσης (sample phase) και V_G τον όγκο της αέριας φάσης (headspace).

Όταν τα περιεχόμενα του φιαλιδίου βρίσκονται σε ισορροπία, οι εξισώσεις 25 και 26 μπορούν να αντικατασταθούν στην εξίσωση 24 και να δώσουν την εξίσωση 27.

$$K = \frac{M_S \cdot V_G}{M_G \cdot V_S} \quad (27)$$

Η αναλογία των όγκων των δύο φάσεων μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος φάσης (β) όπως φαίνεται στην εξίσωση 28.

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \quad (28)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 28 στην εξίσωση 27 έχουμε ως αποτέλεσμα την εξίσωση 29. Αυτή η εξίσωση μας δείχνει πως η μάζα μιας ένωσης θα διανεμηθεί μέσω των δύο φάσεων αν γνωρίζουμε την αναλογία φάσης και τον συντελεστή κατανομής.

$$K = \frac{M_S}{M_G} * \beta \quad (29)$$

Η εξίσωση 29 δείχνει τον τρόπο κατανομής των μαζών, όμως, για μια χρωματογραφική ανάλυση πρέπει να έχουμε μια σχέση που θα μας επιτρέψει να συσχετίσουμε την απόκριση του ανιχνευτή GC με τη συγκέντρωση μιας ένωσης στο αρχικό δείγμα.

Η μάζα της ένωσης στο αρχικό δείγμα θα είναι το άθροισμα των μαζών στις δύο φάσεις σε ισορροπία όπως φαίνεται στην εξίσωση 30.

$$M_0 = M_S + M_G \quad (30)$$

με M_0 τη συνολική μάζα της ένωσης στο αρχικό δείγμα πριν από την ανάλυση.

Οι τρεις μάζες που αναφέρονται στην εξίσωση 30 μπορεί να σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις της κάθε φάσης και τους αντίστοιχους όγκους (εξισώσεις 31 έως 33).

$$M_0 = C_0 * V_S \quad (31)$$

$$M_S = C_S * V_S \quad (32)$$

$$M_G = C_G * V_G \quad (33)$$

με C_0 τη συγκέντρωση της ένωσης στο αρχικό δείγμα πριν την ανάλυση.

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις 31 έως 33 στην εξίσωση 30 έχουμε την εξίσωση 34.

$$C_0 * V_S = C_S * V_S + C_G * V_G \quad (34)$$

Οι συγκεντρώσεις της ένωσης σε κάθε φάση μπορεί να σχετίζονται με τον συντελεστή κατανομής (εξίσωση 35), η οποία είναι μια εκ νέου διευθέτηση της εξίσωσης 24.

$$C_S = K * C_G \quad (35)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 35 στην εξίσωση 34 έχουμε την εξίσωση 36.

$$C_0 * V_S = K * C_G * V_S + C_G * V_G \quad (36)$$

Αναδιατάσσοντας την εξίσωση 36 έχουμε την εξίσωση 37.

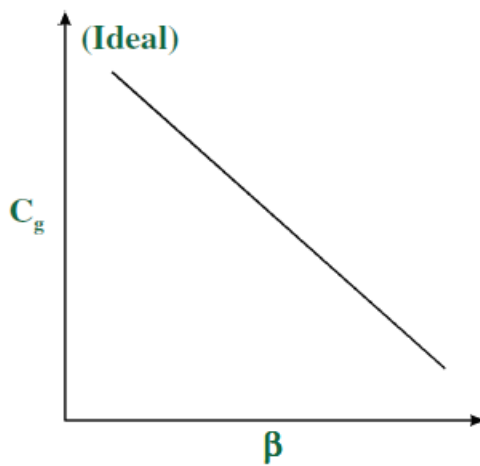
$$C_0 = C_G * \left[K + \frac{V_G}{V_S} \right] \quad (37)$$

Η εξίσωση 37 μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω για να δώσει την εξίσωση 38.

$$C_G = \frac{C_0}{(K + \beta)} \quad (38)$$

Η εξίσωση 38 είναι μια από τις βασικές σχέσεις στη δειγματοληψία ισορροπίας στο Headspace. Έχουμε τα εξής συμπεράσματα: α) αν αυξηθεί ο όγκος του δείγματος (V_S), θα μειωθεί ο όγκος του headspace στο ίδιο φιαλίδιο (V_G) και έτσι, ως αποτέλεσμα, το β θα μειωθεί. Η μείωση του β θα αυξήσει τη συγκέντρωση όλων των στοιχείων στη φάση του headspace, β) αν μειωθεί το K , για παράδειγμα αυξάνοντας τη θερμοκρασία του φιαλιδίου, τότε αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να μεταβιβαστεί μεγαλύτερη ποσότητα συστατικών στο headspace. Φυσικά μεγαλύτερη ποσότητα θα περάσει και από το sample matrix στο headspace αλλά υπάρχει και ο κίνδυνος να αυξηθεί η πίεση μέσα στο φιαλίδιο κάτι που θα επηρεάσει τη διαδικασία δειγματοληψίας ή ακόμη μπορεί, σε ακραίες περιπτώσεις, να προκαλέσει διαρροή ή θραύση, γ) εάν διατηρήσουμε τα K και β σταθερά μεταξύ των δειγμάτων και των μιγμάτων βαθμονόμησης, τότε η συγκέντρωση της ένωσης στο headspace (και συνεπώς η περιουσία της χρωματογραφικής κορυφής) θα είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή της στο δείγμα πριν από την ανάλυση και δ) είναι ευκολότερο να προβλέψουμε τον αντίκτυπο της αλλαγής του K και/ή του β παρατηρώντας το μέγεθος της χρωματογραφικής κορυφής.

Sensitivity is increased when β is minimized.

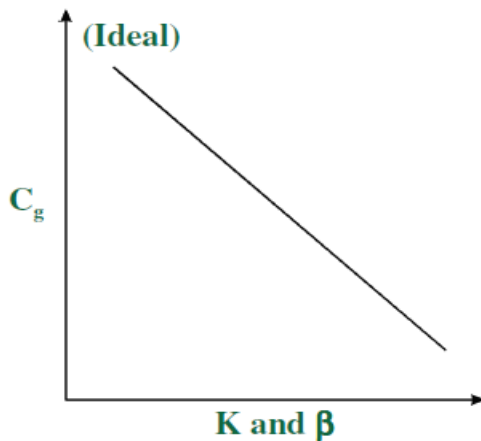


Εικόνα 22: Μεταβολή β σε σχέση με το C_g

4.4.1 Σχέση K και β

Συντελεστές κατανομής (K) και λόγοι φάσης (β) προσδιορίζουν την τελική συγκέντρωση πτητικών ενώσεων στην αέρια φάση των δειγμάτων. Η συγκέντρωση πτητικών ενώσεων στην αέρια φάση μπορεί να εκφραστεί ως $C_g = C_o / (K + \beta)$ (όπου το C_g είναι η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και C_o είναι η αρχική συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στο δείγμα). Με τις χαμηλότερες τιμές και για τις δύο παραμέτρους, θα έχουμε ως αποτέλεσμα υψηλότερες συγκεντρώσεις των πτητικών συστατικών στην αέρια φάση και, ως εκ τούτου, καλύτερη ευαισθησία.

Lower K and β result in higher C_g and better sensitivity.



Εικόνα 23: Μεταβολή K και β σε σχέση με το C_g

4.4.2 Μέγεθος δείγματος Headspace

Εκτός από τα K και β , η ευαισθησία μπορεί να βελτιωθεί απλώς αυξάνοντας τον όγκο του headspace που αποσύρεται από το φιαλίδιο του δείγματος και μεταφέρεται στο GC. Επίσης, αύξηση του μεγέθους του δείγματος σημαίνει ότι ο χρόνος που χρειάζεται για τη μεταφορά του δείγματος στη στήλη θα αυξηθεί σε σχέση με την ογκομετρική παροχή της στήλης. Το μέγεθος του δείγματος μπορεί να αυξηθεί έως ότου το σημείο που αυξάνει το πλάτος μιας κορυφής και ως αποτέλεσμα των μεγαλύτερων χρόνων μεταφοράς του δείγματος, δεν θα επηρεαστούν οι χρωματογραφικοί διαχωρισμοί. Μεγαλύτερα μεγέθη δείγματος και μεγαλύτεροι χρόνοι μεταφοράς μπορούν να αντισταθμιστούν χρησιμοποιώντας κρυογονική ψύξη και επανεστίαση του δείγματος στην κεφαλή της στήλης.

4.5 Πίεση ατμών και Νόμος του Dalton

Μέχρι στιγμής, έχει γίνει υπόθεση ότι η τιμή του K είναι σταθερή για μια συγκεκριμένη ένωση. Αυτό πρέπει να συμβαίνει εάν η θερμοκρασία και το sample matrix είναι σταθερά. Ενώ αυτό ισχύει για αραιά διαλύματα, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορεί να προκαλούν αποκλίσεις σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η παραπάνω πρόταση γίνεται απλούστερη εάν έχει μελετηθεί η σχέση μεταξύ K και τάσης ατμών.

Αν εξεταστεί η σύνθεση του ατμού του headspace από ένα πολύπλοκο υγρό δείγμα που έχει σφραγιστεί και θερμικώς εξισορροπηθεί μέσα σε ένα κατάλληλο φιαλίδιο, θα βρεθεί ποικιλία ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό. Κάθε σύνθετος ατμός θα συμβάλλει στη συνολική πίεση που παρατηρείται μέσα στο φιαλίδιο. Ο νόμος μερικών πιέσεων του Dalton δηλώνει ότι η ολική πίεση που ασκείται από ένα αέριο μίγμα είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων κάθε μεμονωμένου συστατικού σε ένα μείγμα αερίων. Σε ισορροπία, η μερική πίεση μιας ένωσης θα είναι ισοδύναμη με την τάση ατμών αυτής της ένωσης. Αυτή η σχέση μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης 39.

$$p_{total} = \sum p_i \quad (39)$$

με p_{total} την ολική πίεση των ατμών του headspace και p_i τη μερική πίεση του συστατικού i

Η μερική πίεση κάθε συστατικού στο headspace είναι ανάλογη του κλάσματος των μορίων αυτού προς στα συνολικά μόρια που υπάρχουν όπως φαίνεται στην εξίσωση 40.

$$p_i = p_{total} * x_{G(i)} \quad (40)$$

με $x_{G(i)}$ το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης i στο headspace

Επειδή η συγκέντρωση μίας ένωσης στο headspace είναι άμεσα ανάλογη με τον αριθμό των μορίων που υπάρχουν, μπορούμε να πούμε ότι η συγκέντρωσή της είναι ανάλογη της μερικής πίεσης.

4.6 Νόμος του Raoult

Ο νόμος του Raoult αναφέρει ότι η τάση ατμών μιας ένωσης πάνω από ένα διάλυμα είναι ευθέως ανάλογη προς το κλάσμα των mole σε αυτή την ένωση όπως φαίνεται στην εξίσωση 41.

$$p_i = p_i^0 * x_{S(i)} \quad (41)$$

με p_i^0 τη τάση ατμών της αμιγής ένωσης i στο headspace και $x_{S(i)}$ το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης i στην υγρή φάση.

Στην ουσία, η εξίσωση 41 μας λέει ότι η συγκέντρωση μιας ένωσης στην αέρια φάση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης στην υγρή φάση.

Αυτή η σχέση μπορεί να απεικονιστεί γραφικά όπως φαίνεται στην εικόνα 24. Η συγκέντρωση της ουσίας και η επακόλουθη περιοχή της κορυφής του GC θα είναι ανάλογα με την τάση των ατμών.

4.7 Συντελεστής Δραστικότητας

Η εξίσωση 41, ωστόσο, υποθέτει ότι τα συστατικά στο μείγμα συμπεριφέρονται με ιδανικό τρόπο. Στην πράξη αυτό συμβαίνει σπάνια επειδή τα μόρια μπορούν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και να έχουν επακόλουθη επίδραση στην πίεση ατμών. Για να παραστήσει αυτές οι αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση, ο νόμος του Raoult τροποποιείται περιλαμβάνοντας τους συντελεστές δραστικότητας όπως φαίνεται στην εξίσωση 42.

$$p_i = p_i^0 * \gamma_i * x_{S(i)} \quad (42)$$

με γ_i το συντελεστής δραστικότητας της ένωσης i στο μείγμα

Σε ένα διφασικό μίγμα, υπάρχουν τύποι 3 μοριακών αλληλεπιδράσεων: α) μεταξύ μορίου A και μορίου A, β) μεταξύ μορίου B και μορίου B, γ) μεταξύ του μορίου A και του μορίου B.

Εάν η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι παρόμοια και στις τρεις περιπτώσεις, τότε η τιμή του γ_i θα είναι κοντά στο 1 και θα ισχύει η εξίσωση 41 (εικόνα 24). Ένα παράδειγμα θα ήταν ένα μείγμα με ενώσεις με την ίδια μοριακή δομή αλλά με διαφορετικά ισότοπα.

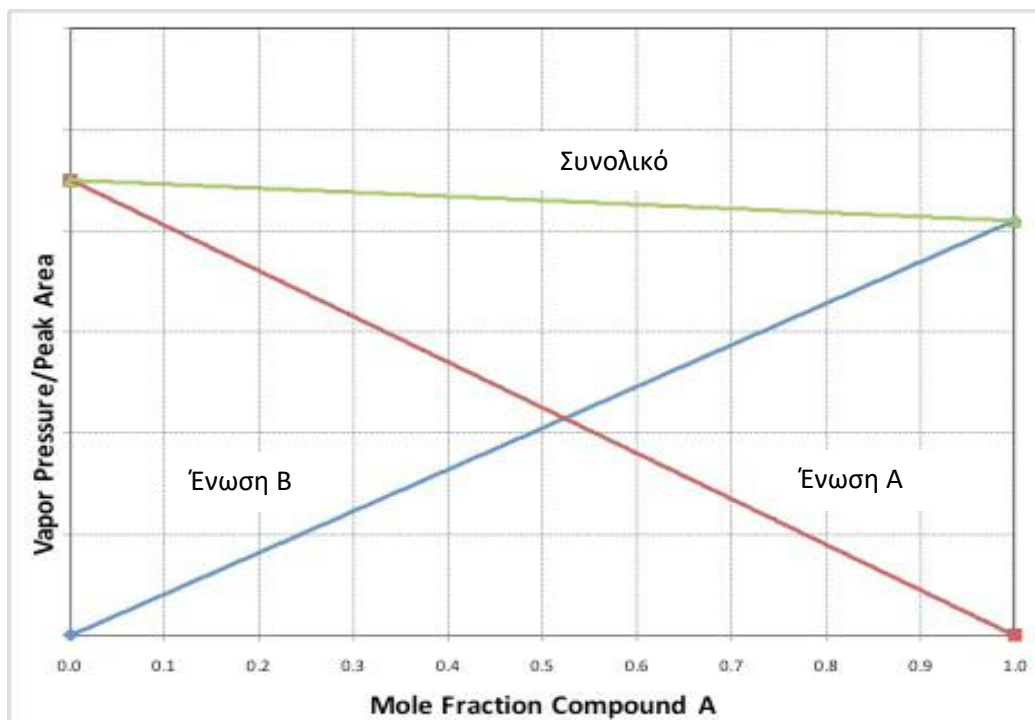
Εάν οι μοριακές αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες μεταξύ διαφορετικών μορίων από ότι εντός των καθαρών ενώσεων, τότε η τιμή της ένωσης A θα γίνει και θα προκαλέσει μια αύξηση στη σχέση της μερικής πίεσης όπως φαίνεται στην εικόνα 25 στην οποία ο δεσμός υδρογόνου είναι μεγαλύτερος μεταξύ των ανόμοιων μορίων σε ένα μείγμα χλωροφορμίου και ακετόνης.

Συνδυάζοντας την εξίσωση 40 με την εξίσωση 42, έχουμε την εξίσωση 43, στην οποία συμπεριλαμβάνεται και ο συντελεστής κατανομής (K).

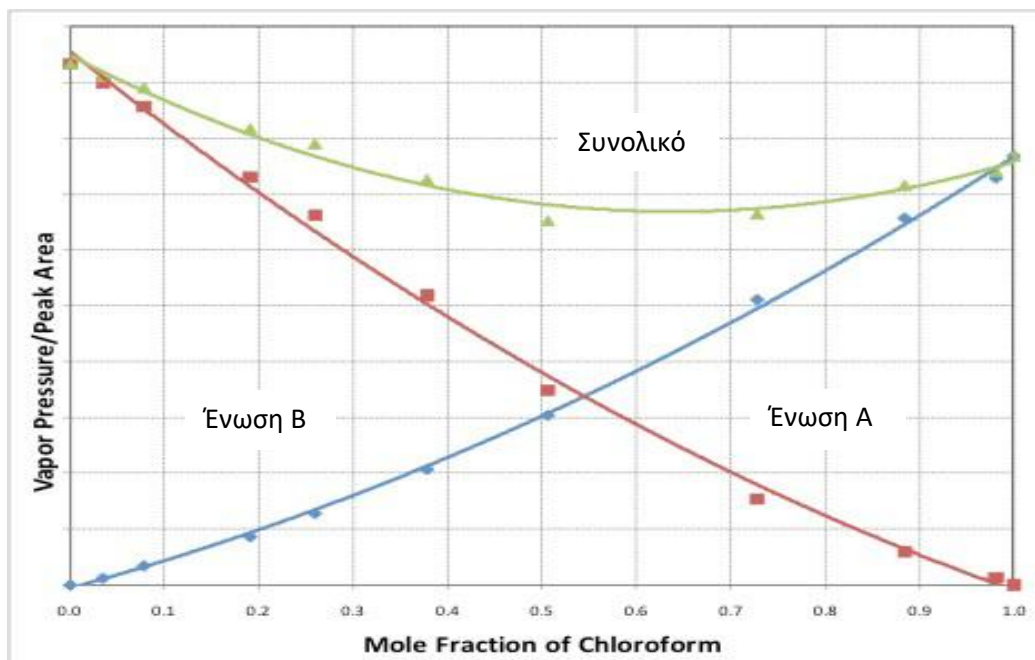
$$K = \frac{p_{total}}{p_i^0 \gamma_i} \quad (43)$$

Εάν η μοριακή έλξη είναι αδύναμη μεταξύ των διαφορετικών μορίων από ότι μεταξύ των αμιγών ενώσεων, τότε η τιμή του γ_i θα είναι θετική και θα παρουσιαστεί μια ανοδική τάση στη τιμή της μερικής πίεσης όπως φαίνεται στην εικόνα 26 για ένα μίγμα n-εξανίου και αιθανόλης.²⁵

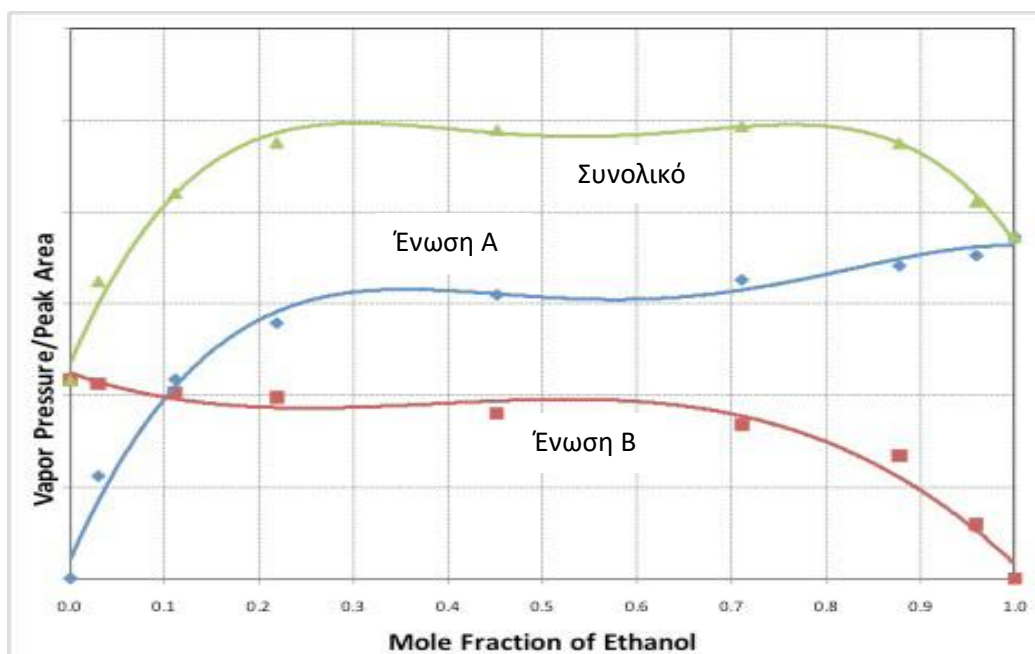
²⁵ B. Kolb, J. Chromatographia, 112, 287-295, (1975)



Εικόνα 24: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων και μοριακών κλασμάτων σε ένα ιδανικό διφασικό μίγμα



Εικόνα 25: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων ατμών και μοριακών κλασμάτων σε μίγμα χλωροφორμίου και ακετόνης με αρνητικούς συντελεστές δραστηριότητας



Εικόνα 26: Σχέση μεταξύ μερικών πιέσεων και μοριακών κλασμάτων σε ένα μίγμα n-εξανίου και αιθανόλης με θετικούς συντελεστές δραστηριότητας

4.8 Νόμος του Henry

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή του γ_i μπορεί να αλλάξει με μεταβολή της συγκέντρωσης. Σε ένα αραιό διάλυμα με συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,1%, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μιας ένωσης θα είναι σχεδόν αποκλειστικές με άλλα μόρια στο sample matrix και όχι με αυτά καθ' αυτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να καταστήσει το γ_i και συνεπώς το K σταθερά σε μια σειρά εφαρμοζόμενων συνθηκών. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, θα ισχύσει ο νόμος του Henry. Αυτό δηλώνει ότι, σε σταθερή θερμοκρασία, η ποσότητα ενός αερίου που διαλύεται σε ένα υγρό είναι άμεσα ανάλογη της μερικής πίεσης αυτού του αερίου σε ισορροπία με το υγρό. Αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά με την εξίσωση 44.

$$p_i = H_i * x_{S(i)} \quad (44)$$

με p_i τη σταθερά νόμου του Henry για την ένωση i στο sample matrix.

Σημειώστε ότι παρόλο που η εξίσωση 44 μοιάζει πολύ με την εξίσωση 41 και την εξίσωση 42, θα είναι ισοδύναμη μόνο στην περίπτωση που ο συντελεστής δραστηριότητας είναι ίσος με τη μονάδα.

Επειδή η ανάλυση που αφορά τη δειγματοληψία Headspace και την αέρια χρωματογραφία εξετάζει συνήθως τις συγκεντρώσεις των συστατικών αρκετά κάτω από το 0,1%, στις περισσότερες εφαρμογές, ο νόμος του Henry θα μπορεί να εφαρμοστεί και μπορεί να γίνει η υ-

πόθεση ότι το K θα είναι σταθερό σε όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων που αφορούν την εκάστοτε μελέτη. Συνεπώς, η συγκέντρωση στο headspace θα είναι ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση στο δείγμα.

Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αναμένεται μη γραμμικότητα στην καμπύλη απόκρισης επειδή οι συντελεστές δραστηριότητας θα ποικίλουν και έτσι η ανάλυση θα απαιτήσει μια βαθμονόμηση πολλαπλών επιπέδων με προσαρμογή της καμπύλης για ακριβή ποσοτικοποίηση.

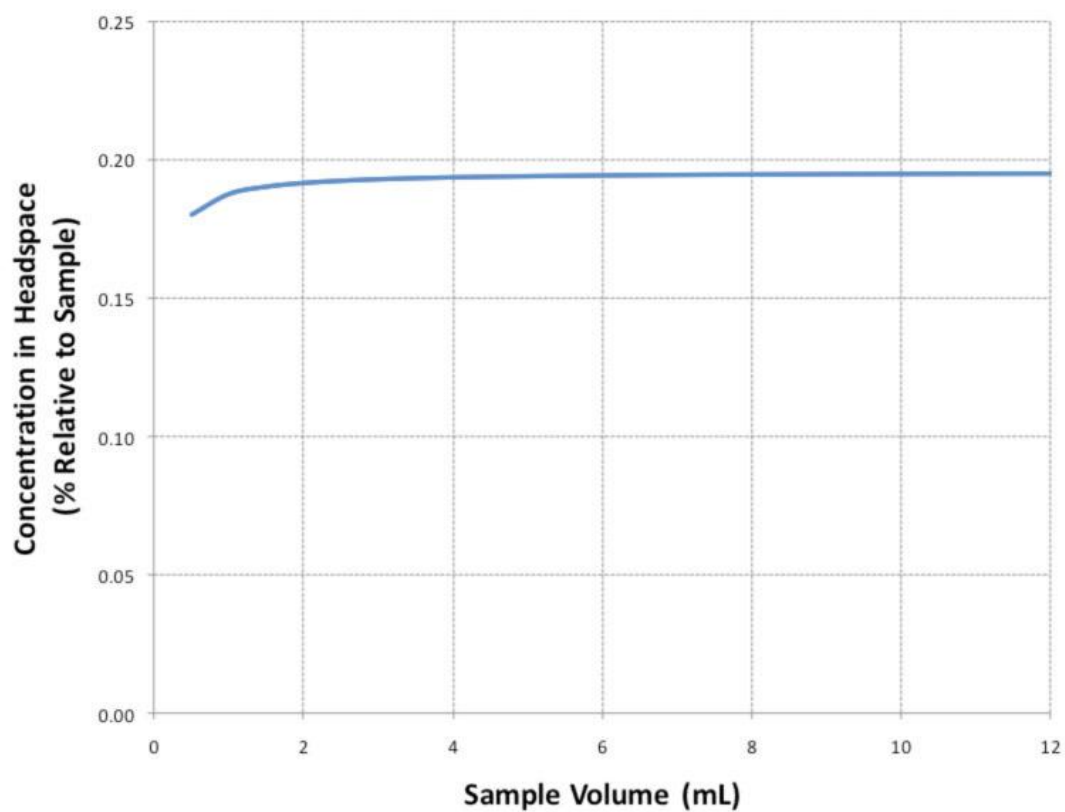
4.9 Επίδραση του Όγκου του Δείγματος

Η εξίσωση 38 μας δείχνει ότι η συγκέντρωση μιας ένωσης στο headspace είναι ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση στο δείγμα αλλά και τον αντίκτυπο του συντελεστή κατανομής K που προστίθεται στον λόγο φάσης β . Εάν το K είναι χαμηλό (η ένωση προτιμά τη φάση του headspace), τότε η τιμή του β (και ως εκ τούτου ο όγκος του δείγματος), επηρεάζει σημαντικά τη συγκέντρωση στη φάση του headspace. Αντίθετα αν το K είναι υψηλό (η ένωση ευνοεί την υγρή φάση), τότε η προσαρμογή του β θα έχει μικρή επίδραση στη συγκέντρωση στη φάση του headspace.

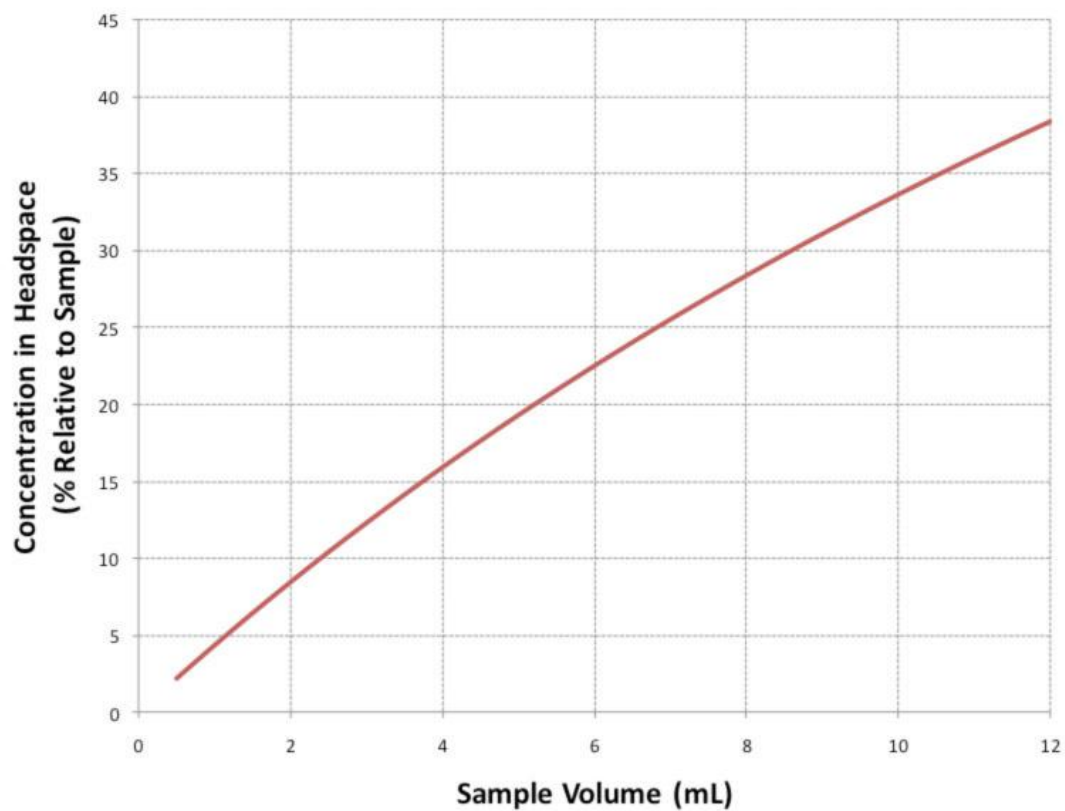
Στην περίπτωση μίας ένωσης με υψηλό συντελεστή κατανομής όπως η αιθανόλη σε νερό (εικόνα 27), το αποτέλεσμα της αλλαγής του όγκου του δείγματος, έχει μικρή επίδραση στη συγκέντρωση στο headspace. Σε περιπτώσεις όπου το δείγμα είναι σε μικρή ποσότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί χαμηλότερος όγκος χωρίς να υπάρχει σημαντική απώλεια απόδοσης στη ανάλυση. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που η συγκέντρωση και η απόκριση του GC, είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητες του όγκου του δείγματος, εξακολουθεί να υπάρχει αναλογικότητα μεταξύ της συγκέντρωσης του δείγματος και της συγκέντρωσης στο headspace.

Σε καταστάσεις με μέσες τιμές για το K (π.χ. τολουόλιο σε νερό) (εικόνα 28), υπάρχει περίπου αναλογική σχέση μεταξύ όγκου δείγματος και συγκέντρωσης headspace.

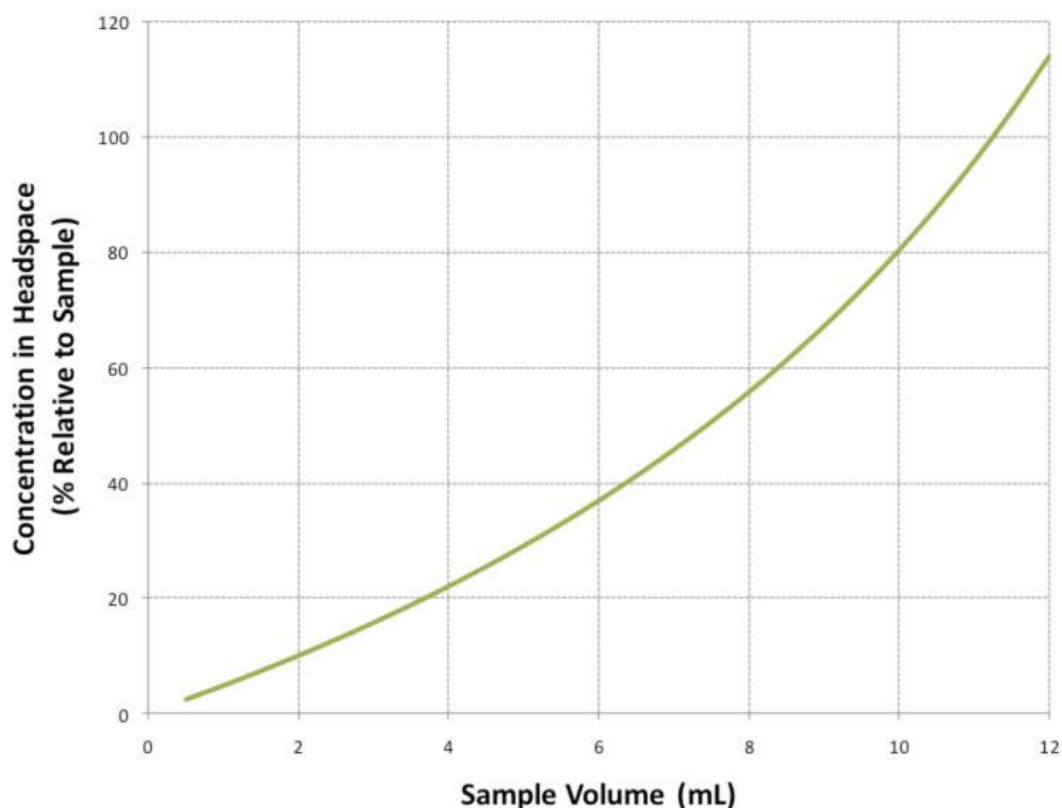
Σε περιπτώσεις με χαμηλή τιμή για το K (π.χ. n-εξάνιο σε νερό) (εικόνα 29), μια μικρή αλλαγή στον όγκο του δείγματος έχει μεγάλη επίδραση στη συγκέντρωση του headspace. Ως αποτέλεσμα, τα αναλυτικά όρια ανίχνευσης ενισχύονται σημαντικά από την όποια αύξηση του όγκου του δείγματος. Ακόμη, είναι δυνατό να δημιουργηθεί ένα headspace με ένα υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης από ότι αρχικά είχε το δείγμα.



Εικόνα 27: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος αιθανόλης σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml



Εικόνα 28: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος τολουολίου σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml



Εικόνα 29: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει όγκου δείγματος n-εξανίου σε νερό στους 60°C σε φιαλίδιο 22 ml

4.10 Επίδραση της Θερμοκρασίας

Ο συντελεστής κατανομής μιας ένωσης στο δείγμα, όταν αυτό είναι αμιγές, σχετίζεται με το αντίστροφο της πίεσης ατμών, όπως φαίνεται στην εξίσωση 43. Η πίεση των ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία, η τιμή του K θα μειώνεται και ως αποτέλεσμα, μεγαλύτερη ποσότητα από την ένωση θα μεταβαίνει στο headspace. Έτσι, είναι ασφαλές να γίνει η θεώρηση ότι τα υγρά σε υψηλή θερμοκρασία, θα απελευθερώσουν γρηγορότερα τις διαλυμένες πτητικές ενώσεις.

Είναι γεγονός ότι η συγκέντρωση του headspace επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από μια αλλαγή θερμοκρασίας για μια ένωση όπως η αιθανόλη με υψηλές τιμές του K όταν είναι σε νερό (εικόνα 30). Είναι αναγκαίο να γίνει προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας του φιαλιδίου κατά τη διάρκεια του σταδίου εξισορρόπησης. Για παράδειγμα, εάν η θερμοκρασία του φιαλιδίου μεταβάλλεται μόνο κατά 1°C από μια καθορισμένη θερμοκρασία π.χ. των 60°C, η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο headspace θα μεταβληθεί κατά σχεδόν 5%. Για να επιτευχθεί ποσοτική ακρίβεια 0,5% (η οποία είναι χαρακτηριστική για ένα καλό σύστημα δειγματοληψίας Headspace), η θερμοκρασία του φιαλιδίου πρέπει να αλλάζει με ακρίβεια 0,1°C.

Για μεσαίες τιμές του K , η σχέση είναι σχεδόν ανάλογη όπως φαίνεται και από την εικόνα 31.

Για χαμηλές τιμές του K , υπάρχει μικρή αλλαγή στη συγκέντρωση του headspace καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (εικόνα 32).

Μια σημαντική περίπτωση που πρέπει να εξεταστεί κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας είναι η επίδραση της στην πίεση των ατμών του sample matrix. Στην περίπτωση του νερού, το οποίο υπάρχει στην πλειοψηφία των sample matrix, η πίεση των ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία (εικόνα 33).²⁶

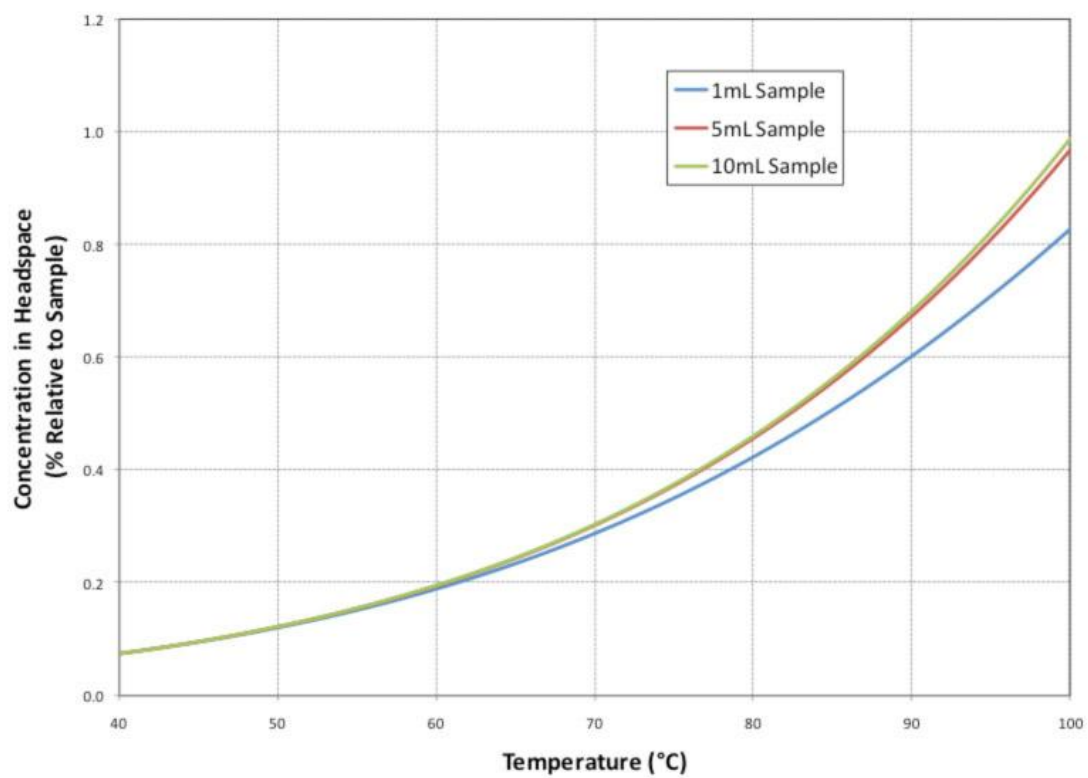
Για σχεδόν όλες τις ενώσεις, ο λόγος συγκέντρωσης μιας ένωσης σε νερό, θα αυξηθεί αναλογικά, σε σχέση με εκείνο στο headspace, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται. Αυτή η σχετική αύξηση είναι πιο έντονη σε ενώσεις με χαμηλές τιμές K .

Αν και η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος αύξησης της συγκέντρωσης ενός συστατικού στο headspace, ειδικά για ενώσεις με υψηλή τιμή K , θα εξακολουθεί να υπάρχει μια σημαντική αύξηση στην ποσότητα υδρατμών στο headspace. Από τη στιγμή που μια στήλη ή ένας ανιχνευτής είναι ιδιαίτερα επιρρεπής στην παρουσία νερού, τότε πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή πριν αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασία.

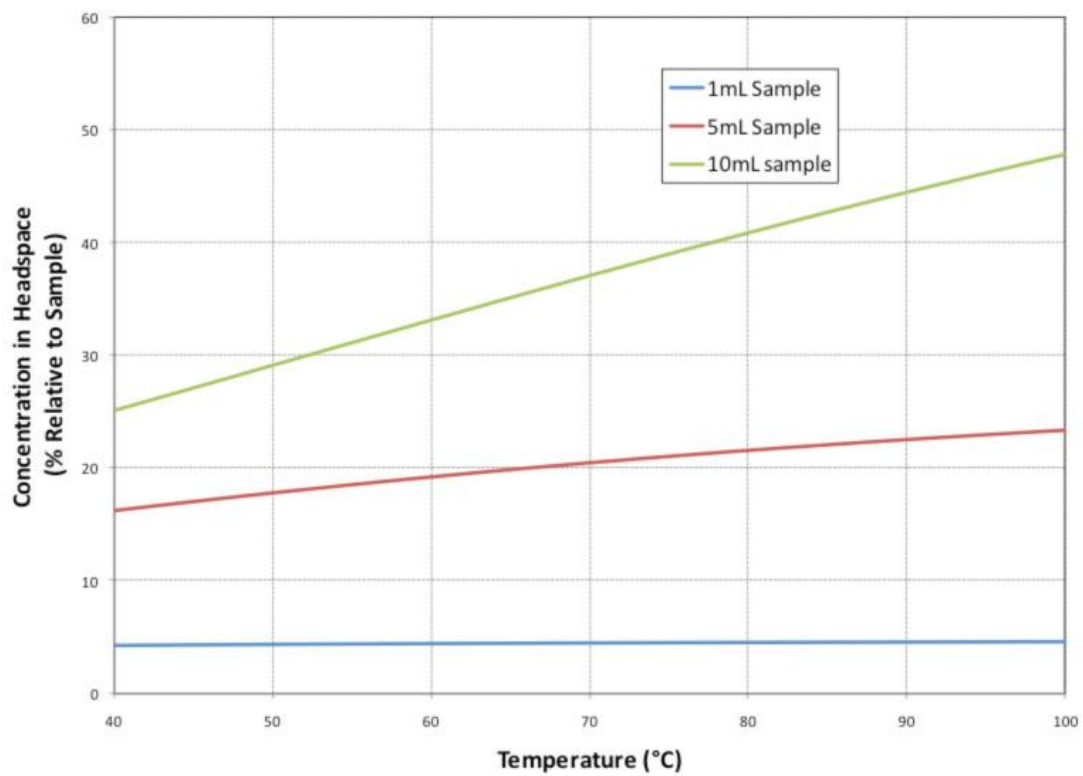
Επίσης, να σημειωθεί ότι ένα θερμαινόμενο υγρό μέσα σε ένα σφραγισμένο φιαλίδιο μπορεί να δημιουργήσει σημαντική πίεση ατμών που θα οδηγούσε εύκολα στην υπέρβαση της πίεσης βαθμονόμησης ενός φιαλιδίου, οπότε είναι απαραίτητο να ελεγχθούν προσεκτικά οι προδιαγραφές των φιαλιδίων πριν χρησιμοποιηθούν για ανάλυση.

Η υπερπίεση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε πρόωρη έγχυση του headspace, εμφανίζοντάς το με διπλή κορυφή στην χρωματογραφία.

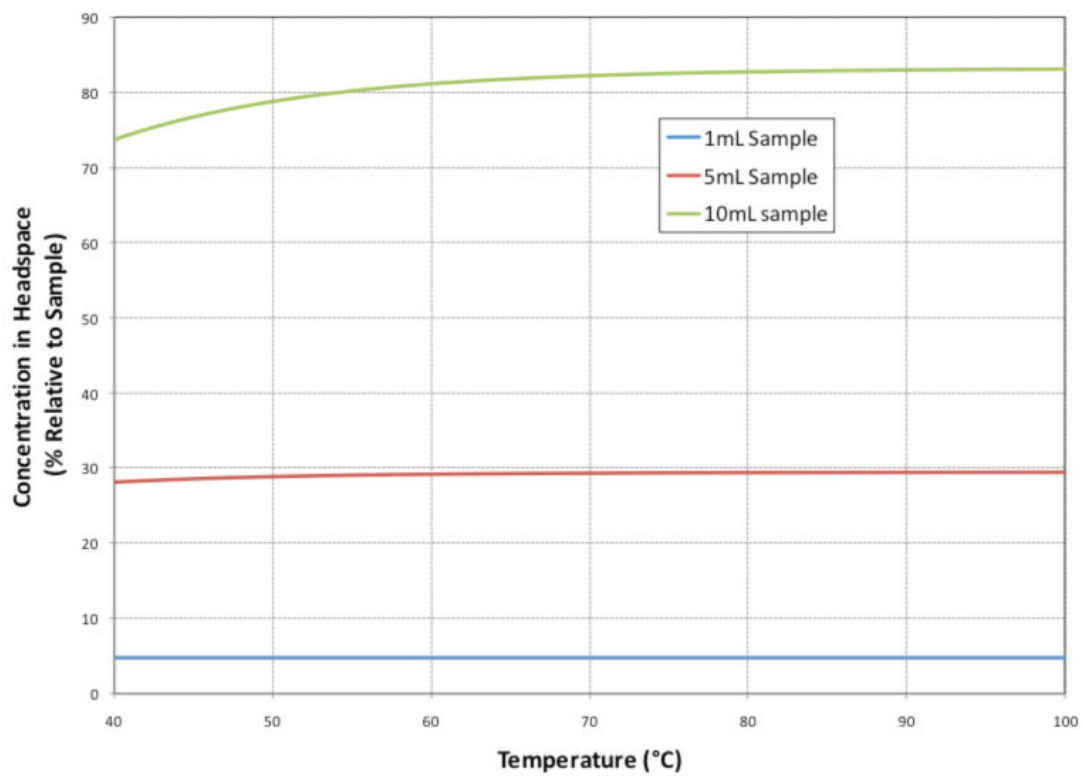
²⁶ Haar, L., Gallagher, J.S., and Kell, G.S., NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1984)



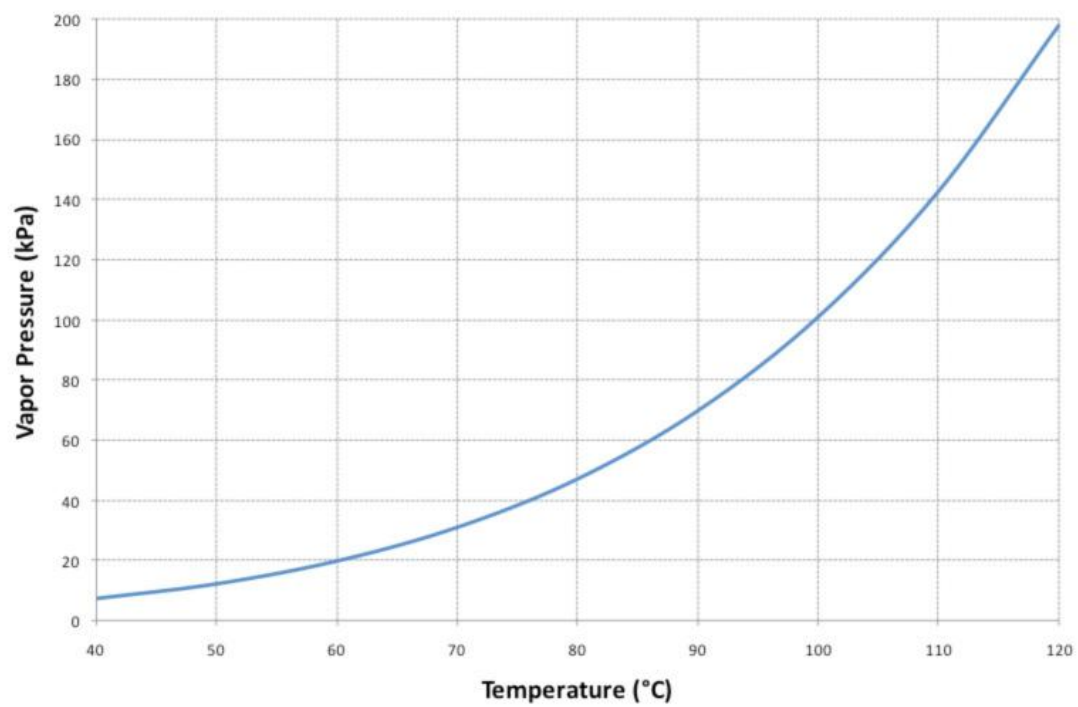
Εικόνα 30: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για αιθανόλη σε νερό



Εικόνα 31: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για τουλουόλιο σε νερό



Εικόνα 32: Συγκέντρωση Headspace συναρτήσει θερμοκρασίας για n-εξάνιο σε νερό



Εικόνα 33: Πίεση ατμών του νερού συναρτήσει θερμοκρασίας

4.11 Επίδραση της Πίεσης

Η εξίσωση 40 μας δείχνει ότι η συγκέντρωση μιας ένωσης στο headspace είναι ανάλογη της μερικής της πίεσης στην ίδια φάση.

Για να καθοριστεί η μερική πίεση, πρέπει πρώτα να καθοριστεί ποιά θα είναι η συνολική πίεση των ατμών του headspace.

Η πίεση μέσα σε ένα σφραγισμένο φιαλίδιο θα αυξηθεί για έναν από τους δύο λόγους: α) αύξηση θερμοκρασίας. Αυτό θα αυξήσει την πίεση των ατμών από το οποιοδήποτε υγρό στο δείγμα αλλά και την πίεση του αέρα μέσα στο φιαλίδιο όταν αυτό σφραγίστηκε, β) για σκοπούς δειγματοληψίας προστίθεται φέρον αέριο. Σε ορισμένα συστήματα, το φέρον αέριο χρησιμοποιείται για να πιέσει το φιαλίδιο σε υψηλή πίεση αμέσως πριν από τη δειγματοληψία. Επομένως, ο ατμός του headspace περιέχει ατμούς από το δείγμα, αέρα που ήταν παρόν στο φιαλίδιο όταν αυτό σφραγίστηκε και μία ποσότητα φέροντος αερίου που είναι αναγκαία για την επίτευξη πίεσης μέσα στο φιαλίδιο που απαιτείται για να γίνει ανάλυση.

Όταν το φέρον αέριο εγχύεται στο φιαλίδιο για να ανυψωθεί πίεση, η μερική πίεση των σύνθετων ατμών δεν αλλάζει, ούτε ο όγκος των ατμών του headspace. Αν και η συγκέντρωση της ένωσης μειώνεται όταν είναι εκφρασμένη σε γραμμομοριακό κλάσμα, αντιθέτως, όταν είναι εκφρασμένη ως βάρος/όγκος παραμένει το ίδιο. Συνήθως εκφράζονται οι συγκεντρώσεις στη δειγματοληψία του headspace ως ppm (w/v) ή ppb (w/v) και έτσι, αν σκεφτούμε με αυτούς τους όρους, την πράξη της έγχυσης το φέρον αέριο στο φιαλίδιο δεν έχει καμία επίδραση στη συγκέντρωση των ατμών του συστατικού στη φάση του headspace.

Μόλις αφαιρεθεί ο ατμός του headspace από το φιαλίδιο, θα μειωθεί η πίεση καθώς περνάει από τη γραμμή μεταφοράς και τη στήλη. Αυτή η διόγκωση θα προκαλέσει αραίωση στη συγκέντρωση (εκφρασμένη σε βάρος/όγκο) και, ανάλογα με την τεχνική της έγχυσης, μπορεί να επηρεάσει την ποσότητα της προς ανάλυση ένωσης που εγχέεται στη στήλη και στον ανιχνευτή. Αυτό το φαινόμενο θα είναι πιο εμφανές με υψηλότερες πιέσεις φιαλιδίου.

4.12 Επίδραση τροποποιητών στο sample matrix

Οι συντελεστές δραστηριότητας που συζητούνται στην εξίσωση 42 μπορούν να ρυθμιστούν σε πολλές περιπτώσεις με την προσθήκη αλάτων ή διαλυτών στο sample matrix. Αυτοί οι τροποποιητές επιλέγονται για να αυξήσουν τους συντελεστές δραστηριότητας και έτσι να μειώσουν τους συντελεστές κατανομής και συνεπώς να προκαλέσουν την είσοδο περισσότερων στοιχείων στη φάση του headspace.

Η παρουσία ύδατος έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διαμοριακή δραστηριότητα εντός του δείγματος προκαλώντας μια πολύ μεγάλη αύξηση στους συντελεστές δραστηριότητας και ως εκ τούτου φαινομενικές αυξήσεις στις συγκεντρώσεις του headspace.

4.13 Επίδραση του χρόνου εξισορρόπησης

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να εξεταστεί σε αυτό το σημείο είναι ο χρόνος εξισορρόπησης. Παραπάνω έγινε αναφορά για το συντελεστή κατανομής και τον ρόλο του στον καθορισμό της τελικής συγκεντρώσεως της ένωσης στη φάση του headspace για ένα δεδομένο σύνολο εφαρμοζόμενων συνθηκών.

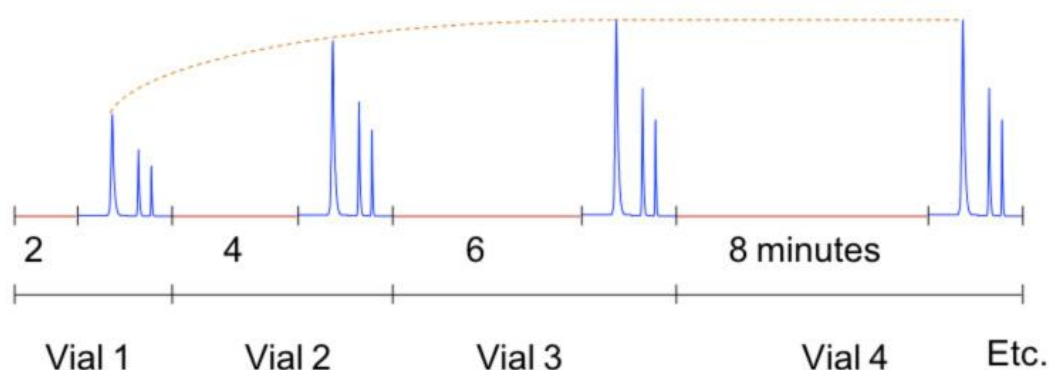
Ο διαμερισμός είναι μια διαδικασία που έχει πεπερασμένο χρόνο για να ολοκληρωθεί. Τα μόρια πρέπει να κινούνται μέσα στη φάση του δείγματος και στη φάση του headspace και μεταξύ των δύο. Οι δύο πλέον χρονοβόροι παράγοντες είναι η μοριακή διάχυση εντός της φάσης του υγρού δείγματος και η μεταφορά μάζας κατά μήκος του ορίου των φάσεων.

Είναι δύσκολο να μοντελοποιηθεί αυτή η κινητική συμπεριφορά μαθηματικά και έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις, πρέπει να γίνουν πειράματα για να καθοριστεί ο απαραίτητος χρόνος εξισορρόπησης. Αυτό κανονικά περιλαμβάνει μια σειρά ανάλυσης πανομοιότυπων μιγμάτων με γνωστές ποσότητες αναλυόμενης ουσίας. Οι αναλυτικές συνθήκες είναι οι ίδιες για κάθε ανάλυση εκτός του ότι ο χρόνος εξισορρόπησης αυξάνεται μεταξύ διαδοχικών δοκιμών. Στο τέλος αυτής της αλληλουχίας δημιουργείται μια γραφική παράσταση της μέγιστης απόκρισης έναντι του χρόνου εξισορρόπησης για κάθε συστατικό και καθορίζεται το σημείο πέρα από το οποίο η απόκριση δεν αυξάνεται πλέον. Αυτό απεικονίζεται στην εικόνα 34. Σε αυτό το παράδειγμα, καθώς αυξάνεται ο χρόνος θερμοστάτησης, βλέπουμε ότι η απόκριση του GC έχει μεγιστοποιηθεί σε περίπου 6 λεπτά. Συνήθως θα ρυθμίζαμε τον χρόνο εξισορρόπησης στη μέθοδο σε λίγο περισσότερο από αυτό, για παράδειγμα 8 λεπτά, για να επιτρέψουμε πιθανές μεταβολές στη θερμότητα να μεταφερθούν μέσα στο φιαλίδιο

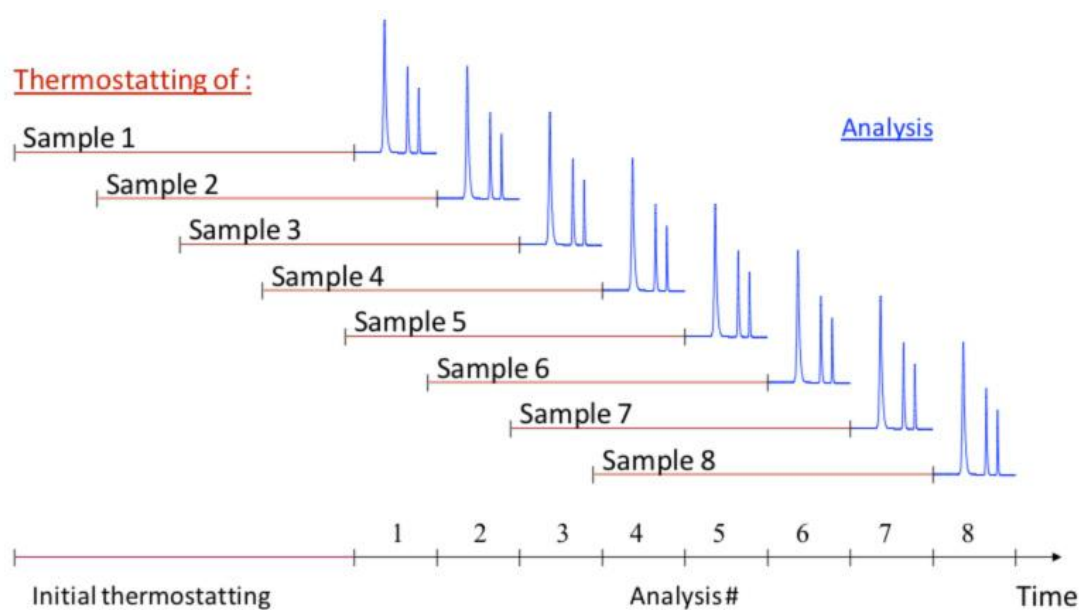
Ο χρόνος εξισορρόπησης μπορεί να είναι μακρύς, πάνω από μία ώρα σε μερικές περιπτώσεις. Στις περισσότερες εφαρμογές, ο χρόνος εξισορρόπησης είναι στην πραγματικότητα μεγαλύτερος από τον χρόνο ανάλυσης GC. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτή η επίδραση στη ροή του δείγματος, πολλά όργανα επιτρέπουν την ταυτόχρονη εξισορρόπηση πολλαπλών φιαλιδίων. Με την κλιμάκωση της φόρτωσης των φιαλιδίων στο φούρνο, ο χρόνος εξισορρόπησης μπορεί να τροποποιηθεί με συνέπεια και το επόμενο φιαλίδιο να είναι έτοιμο για δειγματοληψία από τη στιγμή που η ανάλυση έχει ολοκληρωθεί (εικόνα 35).

Για να επιτραπεί ομοιόμορφη θερμοστάτηση απαιτείται φούρνος με επαρκή χωρητικότητα και σχεδιασμό θερμαντήρα τέτοιο ώστε να χειριστεί τον αριθμό των φιαλιδίων και τη θερμική μάζα για να εξασφαλιστεί ακριβής και ομοιόμορφος έλεγχος θερμοκρασίας.

Ο χρόνος εξισορρόπησης θα μειωθεί εάν η θερμοκρασία αυξάνεται ή αν ο όγκος του δείγματος μειώνεται, αλλά το πιο αποτελεσματικό μέσο μείωσης του χρόνου εξισορρόπησης είναι η ενεργή ανακίνηση των περιεχομένων του φιαλιδίου του δείγματος. Αυτό διατηρεί το υγρό ανομοιογενές και έτσι μειώνει την ανάγκη για διάχυση με στόχο τα μόρια να φθάσουν στο όριο των φάσεων. Επίσης αυξάνει δραματικά την ενεργή περιοχή του ορίου των φάσεων, κάτι που βοηθάει στη μεταφορά μάζας μεταξύ τους.



Εικόνα 34: Επίδραση της αύξησης του χρόνου θερμοστάτησης



Εικόνα 35: Κατάσταση της επικαλυπτόμενης διαδικασίας θερμοστάτησης. Τα δείγματα προς ανάλυση είναι δυνατό να θερμοστατηθούν κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης προηγούμενων δειγμάτων

4.14 Αέρια χρωματογραφία

Στην αέρια χρωματογραφία, το αέριο συστατικό μεταφέρεται μέσω της στήλης από μια αέρια κινητή φάση, που ονομάζεται φέρον αέριο. Στη χρωματογραφία κατανομής αερίου-υγρού, η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό συνδεδεμένο στο εσωτερικό της στήλης ή σε ένα λεπτό στερεό υλικό στήριξης. Το πτητικό υγρό ή αέριο μείγμα εισάγεται μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο, στον οποίο εξατμίζεται απότομα. Ο ατμός παρασύρεται στη στήλη από το φέρον αέριο, που μπορεί να είναι ένα εκ' των He , N_2 ή H_2 και τα διαχωρισμένα συστατικά περνούν στον ανιχνευτή, του οποίου η απόκριση παρουσιάζεται σε έναν υπολογιστή. Η θερμοκρασία της στήλης πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να υπάρχει ικανοποιητική πίεση ατμών, ώστε τα συστατικά να εκλύονται σε ανάλογο χρόνο. Ο ανιχνευτής διατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη στήλη, ώστε όλα τα συστατικά να βρίσκονται στην αέρια φάση.

Με τη διαδικασία του θερμοκρασιακού προγραμματισμού, η θερμοκρασία μιας στήλης αυξάνεται κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού προκειμένου να αυξηθεί η πίεση των ατμών της ουσίας και να μειωθούν οι χρόνοι κατακράτησης των ουσιών που εκλύονται στο τέλος. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να αυξάνεται σε τιμές στις οποίες τα συστατικά και συγκεκριμένα η στατική φάση αποσυντίθενται.

Πολλοί χρωματογράφοι διαθέτουν ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της πίεσης του φέροντος αερίου. Αυξάνοντας την πίεση στην είσοδο της στήλης αυξάνεται η ροή της κινητής φάσης και μειώνεται ο χρόνος κατακράτησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρόγραμμα για την πίεση αντί για τη θερμοκρασία, ώστε να μειωθούν οι χρόνοι κατακράτησης των ουσιών που εκλύονται προς το τέλος. Στο τέλος ενός κύκλου, η πίεση μπορεί να μειωθεί απότομα στην αρχική της τιμή για να αρχίσει ο επόμενος κύκλος. Με αυτόν τον τρόπο δεν σπαταλιέται χρόνος, περιμένοντας να ψυχθεί η θερμή στήλη ώστε να πραγματοποιηθεί η επόμενη έγχυση. Ο προγραμματισμός της πίεσης πρέπει να είναι κατάλληλος για συστατικά που δεν είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το He είναι το πιο συνηθισμένο φέρον αέριο και είναι συμβατό με τους περισσότερους ανιχνευτές. Σε έναν ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας, το N_2 , δίνει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης από το He . Η βέλτιστη ταχύτητα ροής αυξάνεται κατά σειρά $\text{N}_2 < \text{He} < \text{H}_2$. Ταχύτεροι διαχωρισμοί επιτυγχάνονται με H_2 ως φέρον αέριο αφού αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ταχύτητα ροής μεγαλύτερη από τη βέλτιστη, με μικρή μείωση της διαχωριστικής ικανότητας. Υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του H_2 . Μπορεί να αντιδράσει καταλυτικά σε με-

ταλλικές επιφάνειες με ακόρεστες ενώσεις και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με φασματομετρικό ανιχνευτή μάζας διότι το H_2 καταστρέφει το λάδι της αντλίας κενού του ανιχνευτή.

Μετά τον καθαρισμό της σύριγγας με την οποία γίνεται έγχυση υγρού δείγματος σε αεριοχρωματογράφο αρκετές φορές με διαλύτη, αναρροφάται αέρας, κατόπιν διαλύτης μετά αέρας, μετά δείγμα και τέλος πάλι αέρας. Όταν η βελόνα εισέρχεται μέσω του ελαστικού διαφράγματος (septum) στο θερμαινόμενο στόμιο έγχυσης του χρωματογράφου, το δείγμα δεν εξατμίζεται αμέσως, διότι δεν υπάρχει δείγμα στη βελόνα. Αν υπήρχε δείγμα στη βελόνα, τα πιο πτητικά συστατικά θα άρχιζαν να εξατμίζονται και θα χάνονταν πριν την έγχυση του δείγματος. Η φυσαλίδα αέρα πίσω από το κλάσμα των ατμών του δείγματος εμποδίζει την ανάμειξη τους με τον διαλύτη.

Το φέρον αέριο παρασύρει το εξαιρωμένο δείγμα από το στόμιο στη χρωματογραφική στήλη. Στην αναλυτική χρωματογραφία, ο όγκος που εισάγεται είναι συνήθως 0,1-2 μL υγρού δείγματος. Τα αέρια εισάγονται με μια αεροστεγή σύριγγα στο ίδιο είδος βρόγχου δείγματος που χρησιμοποιείται στην υγροχρωματογραφία. Ο γυάλινος υποδοχέας δείγματος πρέπει περιοδικά να αντικαθίσταται λόγω της συσσώρευσης δείγματος που έχει διασπαστεί, με πτητικών ουσιών και θραυσμάτων του ελαστικού διαφράγματος. Ο υποδοχέας δείγματος πρέπει να σφραγίζεται σωστά, διαφορετικά το φέρον αέριο θα τον παρακάμπτει. Ο χρόνος ζωής του ελαστικού διαφράγματος μπορεί να ποικίλλει από 20 εγχύσεις με το χέρι έως περίπου 100 εγχύσεις με αυτόματο δειγματολήπτη.

Στον ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID), το έκλουσμα καίγεται με ένα μείγμα H_2 και αέρα. Τα άτομα του άνθρακα (εκτός από τα καρβονυλικά και τα καρβοξυλικά) παράγουν ρίζες CH , οι οποίες πιστεύεται ότι παράγουν στη φλόγα ιόντα CHO^+ και ηλεκτρόνια ($CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$). Η απόκριση στις οργανικές ενώσεις είναι ανάλογη με τη μάζα της ουσίας για επτά τάξεις μεγέθους. Το όριο ανίχνευσης είναι περίπου 100 φορές μικρότερο από εκείνο του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ενώ μειώνεται κατά 50% όταν χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο N_2 αντί He . Ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας είναι αρκετά ευαίσθητος και αποκρίνεται στους περισσότερους υδρογονάνθρακες. Δεν είναι ευαίσθητος σε ουσίες που δεν είναι υδρογονάνθρακες όπως π.χ. H_2 , He , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , NH_3 , NO , H_2S και SiF_4 .

Για τη φασματομετρία μάζας συνιστάται η βέλτιστη επιλογή ανιχνευτή στη χρωματογραφία, κάτι το οποίο την καθιστά την τεχνική με το μεγαλύτερο κόστος. Το φάσμα μάζας είναι ευαίσθητο και παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες. Με την παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος ή την παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης, μπορεί να προσ-

διοριστεί κάποιο συστατικό σε ένα πολύπλοκο χρωματογράφημα ενώσεων που δεν διαχωρίζονται ικανοποιητικά.

Με την προετοιμασία δείγματος γίνεται μετατροπή ενός δείγματος στη μορφή που είναι κατάλληλη για ανάλυση. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συνεπάγεται την εκχύλιση του συστατικού από ένα σύνθετο matrix, την προσυγκέντρωση πολύ αραιών συστατικών για να αποκτήσουν συγκέντρωση αρκετά υψηλή ώστε να μπορεί να μετρηθεί, την απομάκρυνση ή την κάλυψη των ουσιών που παρεμποδίζουν, ή τη χημική μετατροπή του συστατικού σε μια μορφή πιο κατάλληλη και πιο εύκολα ανιχνεύσιμη.

5. Εφαρμοσμένη μελέτη και Συμπεράσματα

5.1 Βαθμονόμηση

Η βαθμονόμηση στην τεχνολογία μετρήσεων και στη μετρολογία είναι η σύγκριση των τιμών μέτρησης που παρέχονται από μια υπό δοκιμή συσκευή με εκείνες ενός προτύπου βαθμονόμησης γνωστής ακρίβειας. Ένα τέτοιο πρότυπο θα μπορούσε να είναι μια άλλη συσκευή μέτρησης γνωστής ακρίβειας, μια συσκευή που παράγει την προς μέτρηση ποσότητα, όπως μια τάση, έναν ήχο ή ένα σήμα.

Το αποτέλεσμα της σύγκρισης μπορεί να οδηγήσει στη μη διαπίστωση σημαντικού σφάλματος στη δοκιμαζόμενη συσκευή, να έχει παρατηρηθεί ένα σημαντικό σφάλμα αλλά δεν πραγματοποιήθηκε καμία προσαρμογή ή πραγματοποιήθηκε προσαρμογή για να διορθωθεί το σφάλμα σε αποδεκτό επίπεδο. Ακριβολογώντας, ο όρος βαθμονόμηση σημαίνει μόνο την πράξη σύγκρισης και δεν περιλαμβάνει καμία μεταγενέστερη προσαρμογή.

Η βαθμονόμηση ελέγχει την ακρίβεια ενός οργάνου μέτρησης, συγκρίνοντάς τον με τα πρότυπα αναφοράς. Το αποτέλεσμα της βαθμονόμησης του εξοπλισμού είναι μεγαλύτερη ακρίβεια. Η ηλεκτρονική βαθμονόμηση είναι ένας από τους τρεις βασικούς τύπους μεθόδων βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται σήμερα. Άλλοι τύποι σύγχρονων μεθόδων βαθμονόμησης περιλαμβάνουν μηχανική και θερμική βαθμονόμηση. Η ηλεκτρονική βαθμονόμηση ασχολείται με τη βαθμονόμηση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών οργάνων.

Η βαθμονόμηση είναι μια σύγκριση μεταξύ μιας γνωστής μέτρησης (του προτύπου) και της μέτρησης με το προς χρήση όργανο. Συνήθως, η ακρίβεια του προτύπου πρέπει να είναι δέκα φορές μεγαλύτερη από την ακρίβεια της υπό δοκιμή συσκευής μέτρησης. Ωστόσο, ο δείκτης ακρίβειας 3:1 είναι αποδεκτός από τους περισσότερους οργανισμούς τυποποίησης.

Η βαθμονόμηση των οργάνων μέτρησης έχει δύο στόχους. Ελέγχει την ακρίβεια του οργάνου και καθορίζει την ανιχνευσιμότητα της μέτρησης. Στην πράξη, η βαθμονόμηση περιλαμβάνει επίσης την επισκευή της συσκευής εάν δεν έχει βαθμονομηθεί.

5.2 Υδρόλυση

Η πειραματική διαδικασία συνεχίζεται μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της βαθμονόμησης με την υδρόλυση του EtOAc για τον προσδιορισμό ενός μοντέλου συμπεριφοράς του συγκεκριμένου συστατικού και στη συνέχεια την εύρεση του συντελεστή κατανομής (K).

Αρχικά, κατασκευάζεται μίγμα που περιέχει τις χημικές ουσίες του EtOAc, το βασικό συστατικό, και MeOH, μια μη-αντιδραστική ουσία στη διαδικασία της υδρόλυσης προκειμένου να λειτουργήσει ως ένας παράγοντας με τον οποίο μπορεί να ελεγχθεί εάν υπάρχει θέμα εξάτμισης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Στη συνέχεια στο μίγμα συμπεριλαμβάνεται και το εσωτερικό πρότυπο (IS), το οποίο περιέχει 1-προπανόλη, κάτι για το οποίο θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά παρακάτω λόγο των δύο περιπτώσεων εισαγωγής του στα δείγματα. Η συγκέντρωση του μίγματος από το οποίο θα δημιουργηθούν τα δείγματα για τις μετρήσεις κυμαίνεται μεταξύ των ορίων ανάλυσης που έχουν προσδιοριστεί από την διαδικασία της βαθμονόμησης. Στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη το αρχικό μίγμα EtOAc - MeOH βρισκόταν περίπου στα 600 ppm.

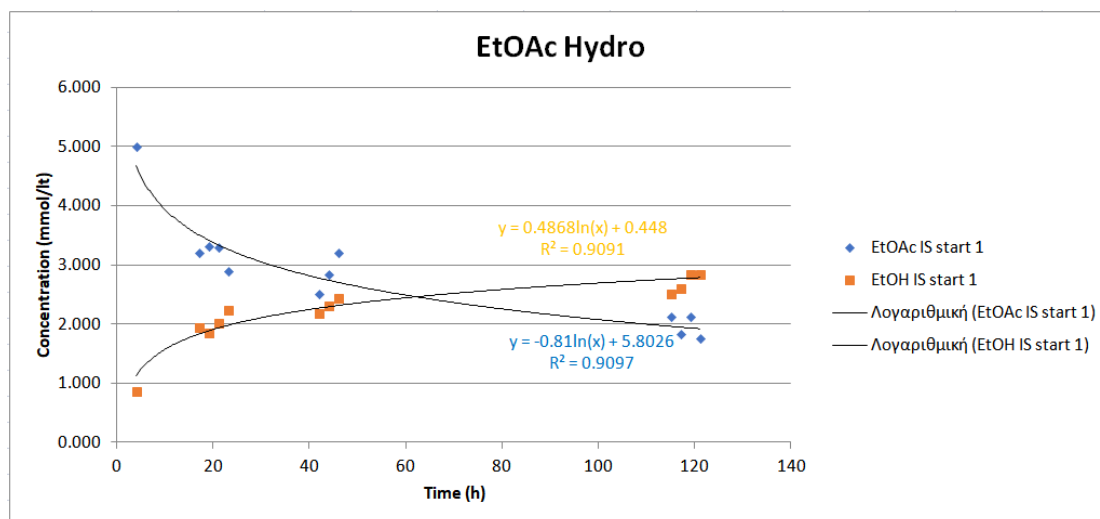
Η δειγματοληψία έλαβε χώρα δύο φορές, με την μόνη διαφορά την εισαγωγή του IS στα δείγματα. Ο λόγος για αυτήν τη διαφοροποίηση ήταν η πιθανή ταυτοποίηση διαφορών αλά και ομοιοτήτων στη συμπεριφορά των δειγμάτων όπου το IS είχε τοποθετηθεί πριν τη σφράγιση των φιαλιδίων και μετά. Η συμπεριφορά των δειγμάτων θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.

Το πρώτο στάδιο για την έναρξη της δειγματοληψίας ήταν η προετοιμασία των φιαλιδίων. Κάθε φιαλίδιο ζυγιζόταν μαζί με το καπάκι του πριν την τοποθέτηση του δείγματος. Συνολικά κατασκευάστηκαν 24 φιαλίδια δείγματος, 12 για κάθε περίπτωση εισαγωγής του IS. Ήταν αρκετά σημαντικό να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην εισαγωγή του δείγματος στα φιαλίδια λόγω της πτητικότητας των ουσιών που περιείχε. Έτσι, για να αποφευχθούν τυχών απώλειες δείγματος, το κάθε φιαλίδιο μετά την παρασκευή του τοποθετούνταν στο ψυγείο ώστε να μην ξεκινήσουν οι επιθυμητές χημικές διεργασίες πριν την έναρξη της λήψης των μετρήσεων. Εξαίρεση αποτελεί το πρώτο παρασκευασθέν φιαλίδιο σε κάθε περίπτωση (Hydro_0), το οποίο τοποθετούνταν αμέσως μετά τη παρασκευή του στο Headspace για

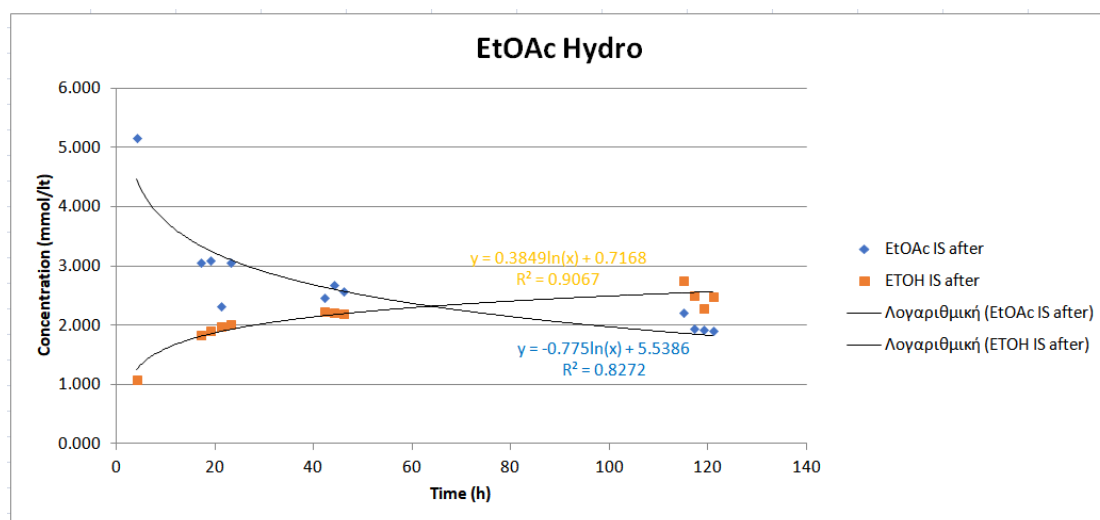
λήψη μέτρησης, με σκοπό την επιβεβαίωση των επιθυμητών συγκεντρώσεων και συνθηκών δειγματοληψίας που αρχικά είχαν συμφωνηθεί.

Για την εξαγωγή μετρήσεων ακολουθήθηκε μια συγκεκριμένη διαδικασία. Πριν την οποιαδήποτε λήψη μέτρησης στο Headspace τοποθετούνταν ένα φιαλίδιο με απιονισμένο νερό για να καθαριστεί η βελόνα έγχυσης και να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις που θα ακολουθήσουν. Επιπλέον, γινόταν μια μέτρηση ενός φιαλιδίου σταθερής συγκέντρωσης (600 ppm) προκειμένου να διαπιστωθεί εάν οι συνθήκες διεξαγωγής της δειγματοληψίας έχουν παραμείνει ίδιες με αυτές της βαθμονόμησης. Η ανάλυση των δειγμάτων ακολούθησε την συγκεκριμένη διαδικασία. Η δειγματοληψία έγινε με τα φιαλίδια με ονόματα κατά αύξουσα σειρά (Hydro_1 - 12) να εισάγονται στο Headspace για την χρωματογραφική τους ανάλυση. Πρώτα γινόταν ανάλυση των δειγμάτων με το IS πριν τη σφράγιση και μετά από το πέρας 30 min τοποθετούνταν το δείγμα με το IS μετά τη σφράγιση. Τα δείγματα με την ίδια παρασκευή είχαν μεταξύ των αναλύσεων τους διαφορά της τάξης της 1 ώρας. Η συνολική διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν 4 μέρες, με 6 δείγματα να αναλύονται ανά μέρα (3 με IS πριν τη σφράγιση και 3 μετά). Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρατίθενται στους πίνακες 1, 2, 3, 6, 7 και 8 του Παραρτήματος.

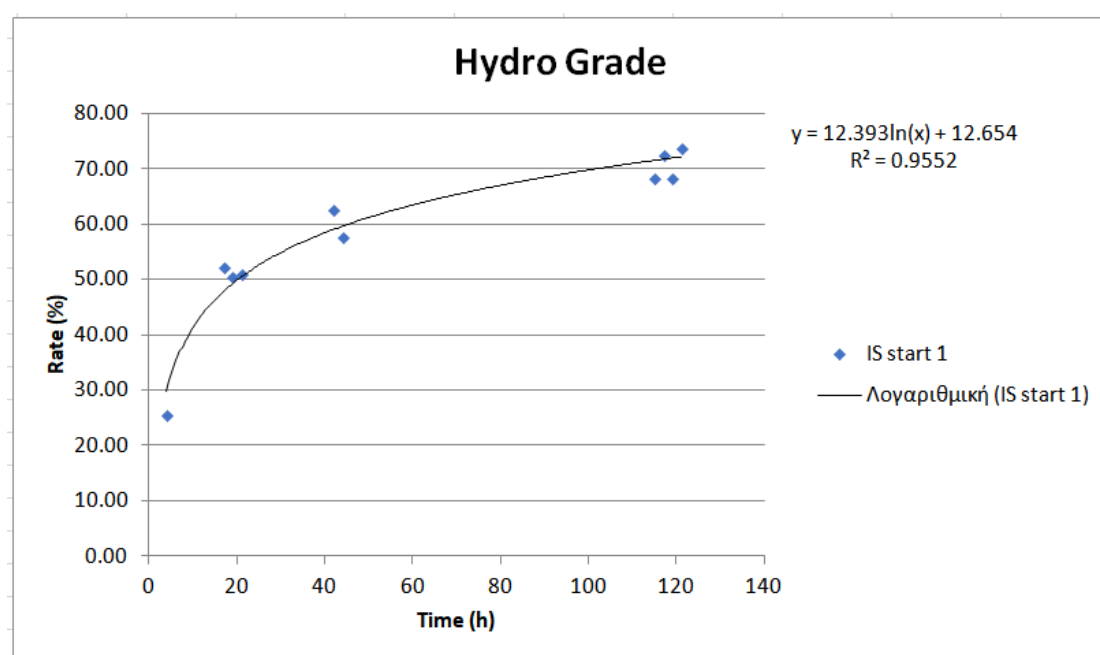
Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα:



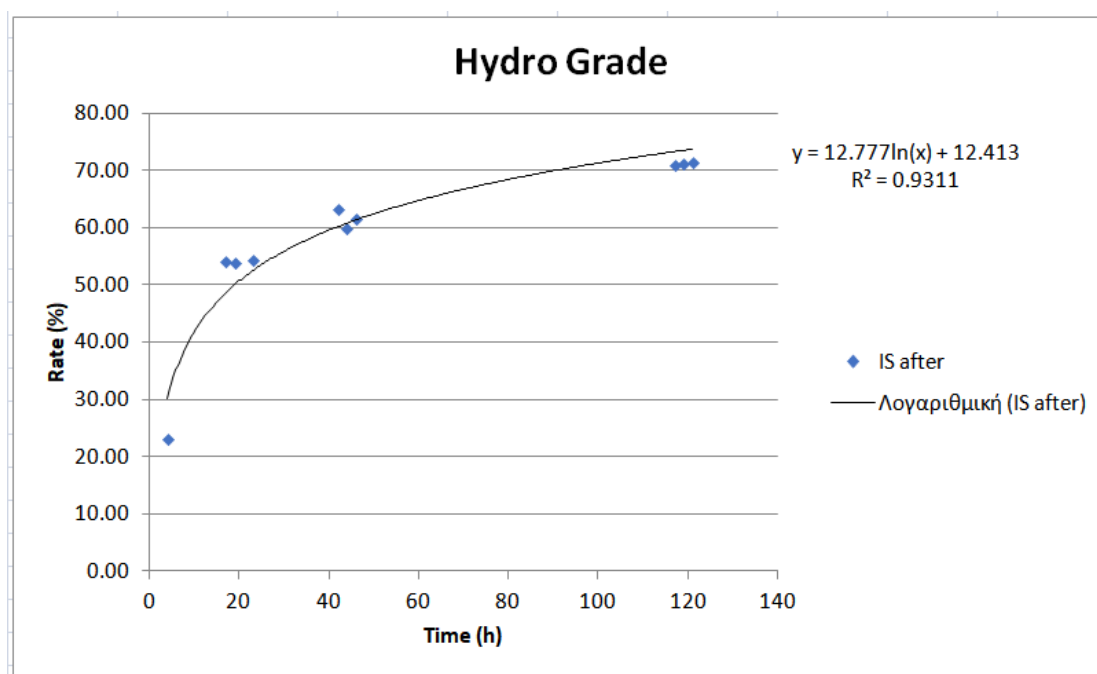
Εικόνα 36: Διάγραμμα Συγκέντρωσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS πριν τη σφράγιση



Εικόνα 37: Διάγραμμα Συγκέντρωσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS μετά την σφράγιση



Εικόνα 38: Διάγραμμα ρυθμού Υδρόλυσης - Χρόνου για δείγματα με το IS πριν τη σφράγιση



Εικόνα 39: Διάγραμμα ρυθμού Υδρόλυσης - Χρόνου για τα δείγματα με το IS μετά την σφράγιση

Και στις δύο περιπτώσεις μεταβολής της συγκέντρωσης με το πέρας του χρόνου η συμπεριφορά του EtOAc φαίνεται να παρουσιάζει μια φθίνουσα πορεία, η οποία ήταν και η αναμενόμενη. Σε αντίθεση με το EtOAc, η ποσότητα της EtOH φαίνεται να αυξάνεται, γεγονός που είναι αναμενόμενο λόγω της μορφής του πειράματος της υδρόλυσης. Στα δείγματα όπου το IS είχε τοποθετηθεί πριν τη σφράγιση, ξεκινήσαμε από συγκεντρώσεις της τάξης των 5000 mmol/l και μετά το πέρας 120 ωρών φτάσαμε σε μια τιμή λίγο κάτω από τα 2000 mmol/l. Όσον αφορά την EtOH, η παραγωγή της ξεκίνησε σε συγκεντρώσεις λίγο κάτω από τα 1000 mmol/l και μετά από 120 ώρες βρέθηκε γύρω στα 3000 mmol/l. Για τη περίπτωση των δειγμάτων όπου το IS τοποθετήθηκε μετά την σφράγιση, η συμπεριφορά είναι παρόμοια με τις συγκεντρώσεις τόσο για το EtOAc όσο και για την EtOH να κυμαίνονται σε ίδια πλαίσια στα ίδια χρονικά περιθώρια. Όσον αφορά, τα ποσοστά της υδρόλυσης στα δείγματα της πρώτης περίπτωσης το ποσοστό ξεκινάει από το 25 % και φτάνει στο 75 %, κάτι το οποίο παρατηρείται και στα δείγματα της δεύτερης περίπτωσης με τα ποσοστά να βρίσκονται στο εύρος του 20 % - 70 %. Οι γραμμές τάσης που έχουν εφαρμοστεί και στα 4 διαγράμματα όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε είναι αρκετά αξιόπιστες από τη στιγμή που ο παράγοντας R^2 βρίσκεται σε όλες τις περιπτώσεις πολύ κοντά στο 1.

Τα δεδομένα καθώς και οι αριθμητικές πράξεις που διεξήχθησαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα παραπάνω διαγράμματα, βρίσκονται στο κεφάλαιο του Παραρτήματος στους πίνακες 4, 5, 9 και 10.

5.3 Πετρέλαιο

Μετά την διαδικασία της υδρόλυσης ακολουθεί η προετοιμασία και η ανάλυση των δειγμάτων που περιέχουν το πετρελαϊκό δείγμα.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή κατανομής του ιχνηθέτη διαχωρισμού μεταξύ των δύο φάσεων, της πετρελαϊκής και της υδατινής. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω.

Αρχικά, για την διεξαγωγή μιας στατικής δειγματοληψίας είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός κυλίνδρου υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας με ένα ευκίνητο κελί και ένα συμβατό σύστημα δειγματοληψίας για υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση του πετρελαϊκού δείγματος σε επαφή με το νερό. Το νερό περιλαμβάνει συγκεκριμένη ποσότητα EtOAc, το οποίο αφήνεται να αντιδράσει με τις δύο φάσεις έως ότου επέλθει ισορροπία. Την ίδια στιγμή ενώ λαμβάνει χώρα η υδρόλυση του EtOAc, γίνεται και η παραγωγή της EtOH, η οποία παραμένει συγκεντρωμένη στην υδατική φάση. Η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η λήψη μετρήσεων σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα προκειμένου να έχει σταθεροποιηθεί η τιμή του συντελεστή κατανομής και να βρεθεί η τιμή του στο σημείο ισορροπίας το οποίο είναι και το ζητούμενο της όλης διαδικασίας.

Η συγκέντρωση του EtOAc στην υδατική φάση προσδιορίζεται στην κάθε χρονική φάση με άμεση έγχυση του υδατινού δείγματος σε ένα βαθμονομημένο σύστημα GC. Στη συνέχεια μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο μάζας. Οι αρχικοί όγκοι του πετρελαίου και του νερού πρέπει να είναι γνωστοί, καθώς και οι εναπομείναντες όγκοι αυτών των δύο φάσεων μέσα στο κελί PVT μετά το κάθε βήμα δειγματοληψίας. Στους υπολογισμούς με βάση το ισοζύγιο μάζας η ποσότητα του υδρολυούμενου EtOAc θα πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η ποσότητα αυτή εκτιμάται από την συγκέντρωση της EtOH που είναι παρούσα στη υδατική φάση.

Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας μετά από επεξεργασία μας δίνουν τις παρακάτω τιμές για τους συντελεστές K_d :

K_d 1	-
K_d 2	3.90
K_d 3	4.34
K_d 4	4.43
K_d 5	4.62
K_d 6	4.39

Τα δεδομένα καθώς και οι αριθμητικές πράξεις που διεξήχθησαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται παραπάνω, βρίσκονται στο κεφάλαιο του Παραρτήματος στους πίνακες 11 και 12.

5.4 Συμπεράσματα

Ο σκοπός αυτής της εργασίας ήταν να εξετάσει τη δοκιμή Single-Well Tracer Test, που χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση S_{or} , μέσω παραμέτρων τις οποίες τις δημιουργούμε εκτελώντας τη συγκεκριμένη δοκιμή. Μετά από αυτήν την εξέταση, η εμπειρία που αποκτήθηκε, υλοποιήθηκε προκειμένου να πραγματοποιηθεί αντιστοίχιση ιστορικού σε πραγματικό σενάριο και τελικά να εκτιμηθεί ο S_{or} . Οι τελικές εκτιμήσεις S_{or} , από τις διάφορες δειγματοληψίες, συγκρίνονται προκειμένου να επισημανθεί η πιο ικανοποιητική αντιστοίχιση.

Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του SWTT, περιγράφει την υδρόλυση του κύριου ιχνηθέτη διαχωρισμού (εστέρας) που εγχέεται, και το προϊόν αυτής της υδρόλυσης, αιθανόλης. Η διαφορά στον χρόνο άφιξης, μετά την παραγωγή, μεταξύ του παραμένου εστέρα και της αιθανόλης δίνει την τελική εκτίμηση S_{or} .

Η θερμοκρασία έχει θετική επίδραση σε αυτόν τον τύπο αντίδρασης 1ης τάξης, με αποτέλεσμα περισσότερο παραγόμενη αιθανόλη. Ωστόσο, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι με εφαρμογή της δοκιμής στο πεδίο, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα και η θερμοκρασία του νερού που εγχύεται παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίδραση. Αυτή η σημασία αναμένεται να είναι πιο έντονη όταν ο όγκος νερού πριν από την εισπίεση νερού εγχέεται πριν από την εφαρμογή της κύριας δοκιμής.

Παράρτημα

Sample	EtOAc (Area)	MeOH (Area)	EtOH (Area)	1-Prop (Area)
Hydro_0	1978878	133211	0	52101
Hydro_1_IS	1612744	136033	20390	65592
Hydro_2_IS	996117	125370	43916	77448
Hydro_3_IS	881893	101599	35686	57191
Hydro_4_IS	812684	100204	36005	46999
Hydro_5_IS	758635	117366	42709	42615
Hydro_6_IS	945690	142809	59706	75560
Hydro_7_IS	1026186	146774	60707	61343
Hydro_8_IS	939571	127184	51659	57502
Hydro_9_IS	734333	134681	62730	71068
Hydro_10_IS	538362	121579	55051	66377
Hydro_11_IS	569839	115726	54948	67280
Hydro_12_IS	468414	119928	54753	61965

Πίνακας 1: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου

1-Prop (ppm)	EtOAc (ppm)	MeOH (ppm)	EtOH (ppm)	V (ml)	V IS
74	593	560	0	4.5969	0.85
85	441	522	40	4.7060	1
104	283	499	90	4.2231	1.1
90	293	473	85	4.4459	1
80	291	504	93	4.5138	0.9
68	255	555	104	4.7059	0.8
84	221	469	101	4.7713	1
71	250	502	107	5.0763	0.9
82	283	537	112	4.8743	1
86	187	483	115	4.6503	1
95	162	515	120	4.6361	1.1
105	188	537	131	4.1726	1.1
98	155	559	131	4.512	1.1

Πίνακας 2: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (β)

IN	FRIDGE	OUT
0	0	0
11:32	14:58	15:18
11:42	8:35	8:47
11:58	10:26	10:36
12:13	12:16	12:26
12:29	14:22	14:34
12:48	9:39	9:49
13:04	11:20	11:30
13:22	13:20	13:30
13:37	9:40	9:50
14:04	11:45	11:55
14:22	13:40	13:50
14:42	15:50	16:00

Πίνακας 3: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (γ)

Time (h)	EtOAc	EtOH	MeOH	EtOAc+EtOH	Hydro	Balance
h	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	%	%
0	6.725	0.000	17.499	6.725	0.00	100.00
4	5.003	0.873	16.312	5.876	25.61	87.37
17	3.208	1.951	15.607	5.159	52.30	76.72
19	3.321	1.854	14.790	5.176	50.61	76.96
21	3.302	2.018	15.735	5.320	50.91	79.10
23	2.898	2.251	17.330	5.149	56.91	76.56
42	2.512	2.188	14.662	4.700	62.65	69.88
44	2.840	2.318	15.702	5.158	57.77	76.70
46	3.210	2.435	16.796	5.645	52.27	83.94
115	2.128	2.508	15.084	4.635	68.36	68.92
117	1.843	2.600	16.086	4.443	72.60	66.06
119	2.138	2.844	16.784	4.983	68.21	74.09
121	1.765	2.846	17.465	4.611	73.76	68.56

Πίνακας 4: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 36 και 38

Balance Control	EtOAc	EtOH	Hydro Grade	ln(EtOAc)
%	mmol/l	mmol/l	%	
100.00	1.000	0.000	0.00	0.000
93.22	0.744	1.017	25.61	0.296
89.19	0.477	2.377	52.30	0.740
84.52	0.494	2.384	50.61	0.706
89.92	0.491	2.438	50.91	0.711
99.03	0.431	2.469	56.91	0.842
83.79	0.374	2.837	62.65	0.985
89.73	0.422	2.807	57.77	0.862
95.98	0.477	2.756	52.27	0.740
86.20	0.316	3.161	68.36	1.151
91.92	0.274	3.073	72.60	1.295
95.91	0.318	3.222	68.21	1.146
99.80	0.262	3.098	73.76	1.338

Πίνακας 5: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 36 και 38 (β)

Sample	EtOAc (Area)	MeOH (Area)	EtOH (Area)	1-Prop (Area)
Hydro_0	1978878	133211		52101
Hydro_1	1539581	126721	23372	73057
Hydro_2	1015455	126920	43744	64227
Hydro_3	1005082	131001	44904	64550
Hydro_4	786173	129479	48123	60065
Hydro_5	998326	128413	47598	83205
Hydro_6	815525	128687	53306	103275
Hydro_7	1002459	144566	59351	63236
Hydro_8	957060	139117	58805	63600
Hydro_9	644417	125061	57917	59941
Hydro_10	660661	129238	61018	71467
Hydro_11	687208	124529	58745	70423
Hydro_12	598753	121306	56200	65702

Πίνακας 6: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS μετά τη σφράγιση του φιαλιδίου

1-Prop (ppm)	EtOAc (ppm)	MeOH (ppm)	EtOH (ppm)	V (ml)	V IS
74	593	560	0	4.5969	0.85
103	456	526	50	3.9024	1
81	271	475	84	4.4312	0.9
83	273	500	88	4.8111	1
75	206	476	91	4.8286	0.9
107	270	488	93	4.4985	1.2
131	218	483	103	4.2757	1.4
71	238	481	101	5.0615	0.9
72	228	465	101	5.0161	0.9
86	196	533	127	5.1014	1.1
88	172	474	115	4.5233	1
83	170	434	105	4.3465	0.9
88	169	481	114	4.0937	0.9

Πίνακας 7: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (β)

IN	FRIDGE	OUT
0	0	0
11:32	15:18	15:38
11:42	8:35	8:47
11:58	10:26	10:36
12:13	12:16	12:26
12:29	14:22	14:34
12:48	9:39	9:49
13:04	11:20	11:30
13:22	13:20	13:30
13:37	9:40	9:50
14:04	11:45	11:55
14:22	13:40	13:50
14:42	15:50	16:00

Πίνακας 8: Πειραματικές μετρήσεις υδρόλυσης με IS πριν τη σφράγιση του φιαλιδίου (γ)

Time	EtOAc	EtOH	MeOH	EtOAc+EtOH	Hydro
h	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	%
0	6.725	0.000	17.499	6.725	0.00
4	5.171	1.083	16.452	6.254	23.11
17	3.075	1.828	14.856	4.903	54.28
19	3.099	1.910	15.614	5.010	53.92
21	2.336	1.973	14.872	4.309	65.26
23	3.065	2.016	15.239	5.081	54.43
42	2.476	2.233	15.102	4.709	63.18
44	2.699	2.205	15.047	4.904	59.86
46	2.586	2.192	14.527	4.777	61.56
115	2.220	2.753	16.652	4.972	66.99
117	1.957	2.494	14.798	4.451	70.90
119	1.935	2.282	13.553	4.217	71.23
121	1.919	2.484	15.025	4.403	71.47

Πίνακας 9: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 37 και 39

Balance	Balance Control	EtOAc	EtOH	Hydro Grade	ln(EtOAc)
%	%	mmol/l	mmol/l	%	
100.00	100.00	1.000	0.000	0.00	0.000
93.00	94.02	0.769	1.252	23.11	0.263
72.90	84.90	0.457	2.339	54.28	0.783
74.49	89.22	0.461	2.326	53.92	0.775
64.07	84.99	0.347	2.522	65.26	1.057
75.55	87.08	0.456	2.515	54.43	0.786
70.02	86.30	0.368	2.811	63.18	0.999
72.92	85.98	0.401	2.786	59.86	0.913
71.03	83.01	0.384	2.868	61.56	0.956
73.94	95.16	0.330	3.143	66.99	1.108
66.18	84.56	0.291	3.204	70.90	1.234
62.70	77.45	0.288	3.201	71.23	1.246
65.47	85.86	0.285	3.144	71.47	1.254

Πίνακας 10: Υπολογισμοί για κατασκευή των διαγραμμάτων των εικόνων 37 και 39 (β)

Time	EtOAc	EtOH	1-Prop	1Prop ppm	EtOAc ppm	EtOH ppm		H2O out	V H2O	V oil
	1436									
0.00	13019 2	0	1510 0	100	1397	0			100	100
0.00	46176	0	5400	100	1386	0			100	100
3.00	1894	790	1144 2	100	268	86	x1 0		100	100
3.00	2129	716	1152 6	100	299	78	x1 0		100	100
5.33	16035	1474 9	1219 5	100	213	151		9	91	100
5.33	8841	9831	7308	100	196	168			91	100
7.00	8670	1134 8	6900	100	204	206		11	80	100
7.00	6955	1211 9	6750	100	167	225			80	100
25.5 0	9811	1803 3	9231	100	172	244		13	67	100
25.5 0	9356	1822 6	9043	100	168	252			67	100
45.5 0	8292	2450 9	8741	100	154	351		7	60	100
45.5 0	7641	2286 6	8043	100	154	356			60	100

Πίνακας 11: Υπολογισμοί για την εύρεση των τιμών K_d στα δείγματα με το πετρέλαιο

EtOAc	EtOAc	EtOH	EtOH	Sum					
mmol/l	mmol	mmol/l	mmol						
15.9	1.59	0.00	0.00	1.59					
15.7	1.57	0.00	0.00	1.57					
3.0	0.30	1.88	0.19	0.49	1.58	0.32	0.18	0.50	3.90
3.4	0.34	1.69	0.17	0.51					
2.4	0.22	3.29	0.30	0.52	1.53	0.21	0.32	0.53	4.34
2.2	0.20	3.65	0.33	0.53					
2.3	0.18	4.47	0.36	0.54	1.47	0.17	0.37	0.54	4.43
1.9	0.15	4.88	0.39	0.54					
2.0	0.13	5.31	0.36	0.49	1.38	0.13	0.36	0.49	4.62
1.9	0.13	5.48	0.37	0.50					
1.7	0.10	7.62	0.46	0.56	1.33	0.10	0.46	0.56	4.39
1.7	0.10	7.72	0.46	0.57					

Πίνακας 12: Υπολογισμοί για την εύρεση των τιμών K_d στα δείγματα με το πετρέλαιο (β)

Βιβλιογραφία

- [1] B. Kolb, Chromatographia
- [2] B. Kolb, C. Welter & C. Bichler, Chromatographia
- [3] Brigham & Smith, "Prediction of Tracer Behavior in Five-Spot Flow "
- [4] Carlisle, personal communication
- [5] Carlisle & Karpoor, "Development of a Rapid and Accurate Method for Determining Partition Coefficient of Chemical Tracers Between Oil and Brines (for Single-Well Tracer Tests)"
- [6] Casad & Gant, "Reservoir Evaluation Using Partitioning Tracers"
- [7] Chase, "Finite Element Analysis of Single Well Backflow Tracer Test in a Homogeneous Medium"
- [8] Cooke, "Method of Determining Residual Oil Saturation in Reservoirs"
- [9] Deans, "Method of Determining Residual Oil Saturation in Reservoirs"
- [10] Deans, "Using Chemical Tracers to Measure Fractional Flow and Saturation In-situ"
- [11] Deans & Majoros, "The Single-Well Chemical Tracer Method for Measuring Residual Oil Saturation: Final Rept."
- [12] Deans & Shallenberger, "Single-Well Chemical Tracer Method to Measure Connate Water Saturation"
- [13] Deans & Tomich, "Method to Measure Fluid Drift and Immobile Phase Saturation"
- [14] Donaldson & Staub, "Comparison of Methods for Measurement of Oil Saturation"
- [15] Energy Information Administration (EIA), "Annual Report to Congress, Volume 3"
- [16] Haar, Gallagher & Kell, NBS/NRC Steam Tables
- [17] Karlberg & Pacey, "Flow Injection Analysis: A Practical Guide"
- [18] Knaepen, Tijssen & Van den Bergen, "Experimental Aspects of the Partitioning Tracer Test for Residual Oil Saturation Determination Using FIA-Based Laboratory Equipment"
- [19] L. S. Ettre, C. Welter & B. Kolb, Chromatographia
- [20] Raimondi & Torcaso, "Mass Transfer Between Phases in a Porous Medium"
- [21] Salathiel, "Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks"
- [22] Stiles, Chiquito, George & Long, "Design and Operation of a Tertiary Pilot: Means San Andreas Unit"
- [23] Widmyer, "Use of Monitor Observation Wells in the Monitoring and Evaluation of Oil Recovery Projects"

- [24] Wood, Tang & Luckasavich, "Interwell Residual Oil Saturation at Leduc Miscible Pilot"
- [25] J. S. Tang & B. Harker, "Mass balance method to determine residual oil saturation from single well tracer test data"
- [26] R. T. Smedberg, "Determination of a Partitioning Coefficient"
- [27] C. Romero, F. Aubertin, E. Cassou, P. Cheneviere, J. S. Tang, J. Odiorne, P. Cordier, J. Batias, "Single-Well Chemical Tracer Tests (SWTT) experience in the Mature Handil Field: Evaluating Stakes before launching an EOR Project"
- [28] J. S. Tang & Pei-Xin Zhang, "Determination of Residual Oil Saturation in a Carbonate Reservoir"
- [29] M. AlAbbad, S. Balasubramanian, M. Sanni, S. Kokal, I. Zefzafy, F. Adam, A. AlHajji & S. Aramco, "Single-Well Chemical Tracer Test for Residual Oil Measurement: Field Trial and Case Study"
- [30] J. S. Tang, "Partitioning Tracers and In-Situ Fluid-Saturation Measurements"
- [31] C. Q. Sheely & D. E. Baldwin, "Single-Well Tracer Tests for Evaluating Chemical Enhanced Oil Recovery Processes"
- [32] J. F. Tomich, R. L. Dalton, H. A. Deans, L. K. Shallenberger, "Single-Well Tracer Method To Measure Residual Oil Saturation"
- [33] S. Sperling & E. Kleine-Benne, "Quantification of Ethanol in Complex Oil Samples: A Comparison of Different Headspace Methods and an Automated Direct Injection Procedure"
- [34] D. Harris, "Ποσοτική χημική ανάλυση, τόμος Α, Β"
- [35] A Technical Guide for Static Headspace Analysis using GC
- [36] An Introduction to Headspace Sampling in Gas Chromatography, Fundamentals and Theory
- [37] <http://chemicalfloodingtechnologies.com/products-services/single-well-tracer-test>
- [38] PetroWiki.spe.org